

Universidad Tecnológica Nacional

Facultad Regional Concepción del Uruguay

**“Análisis de la resistencia a la corrosión en medios
clorados de aceros inoxidable nitrurados y/o
recubiertos”**

Por Mauro Nicolás Moscatelli

Directora

Dra. Sonia Patricia Brühl

Proyecto final para optar al título de

“Ingeniero electromecánico”

República Argentina

2011

CAPITULO 1: INTRODUCCION

1.1. Descripción del problema

Diferentes industrias como la alimenticia, farmacéutica, medicinal, entre otras utilizan aceros inoxidables para distintas aplicaciones con la finalidad de obtener buenas prestaciones en ambientes corrosivos.

Si bien los aceros inoxidables tienen una resistencia a la corrosión general mejor que el resto de los aceros, existe en el sector productivo una marcada preocupación por el comportamiento a algunas formas de corrosión en ambientes clorados como el picado, la corrosión por rendijas, o por fatiga. Este desvelo tiene connotaciones económicas para el sector, que se plasman en cambios de materiales, planes de mantenimiento extensos, paradas de plantas y accidentes por roturas de piezas corroídas, entre otros.

Con la premisa de mejorar diferentes cualidades como su comportamiento frente a la corrosión es que desde la comunidad científica se vienen desarrollando procesos de mejoramiento, nuevos materiales y tratamientos, como los superficiales que modifican las características triviales de los materiales

Particularmente se realizan modificaciones superficiales que generan capas mejoradas de algunos micrones. Una de estas nuevas técnicas es la nitruración iónica o nitruración asistida por plasma, que permite incorporar nitrógeno en solución sobre la superficie del sustrato o formar capas. Presenta la ventaja de que sólo modifica la superficie sin cambiar las propiedades estructurales del material base. El otro beneficio es la posibilidad de trabajar con bajas temperaturas.

El perjuicio de la nitruración iónica asistida por plasma aplicada sobre aceros inoxidables, es que si bien aumenta en forma significativa la dureza superficial de estos, resiente de manera notable su resistencia a la corrosión. Según investigaciones realizadas y publicadas, esta disminución tiene que ver con las condiciones tratamiento térmico previo, en primer lugar; y con los parámetros de nitruración en segundo término. Por lo tanto es de supremo interés analizar la conjugación de estos parámetros para encontrar una solución de compromiso entre resistencia a la corrosión y dureza superficial.

Dicha solución puede buscarse modificando los parámetros de nitruración y tratamiento térmico para un mismo acero y estudiar el comportamiento a la corrosión que experimenta en los distintos ensayos acelerados de corrosión. En estas condiciones se analizan los resultados y modifican los parámetros de nitruración. Este proceso debe realizarse hasta llegar a la solución de compromiso.

Hipótesis

Es posible encontrar parámetros de tratamiento térmico y nitruración que permita mantener la resistencia a la corrosión, para los aceros inoxidables austeníticos, martensíticos y endurecibles por precipitación.

1.2. Objetivos

1.2.1. Sentar las bases de un laboratorio de corrosión destinado al GIS.

- Construir dispositivos de laboratorio necesarios para el estudio de la corrosión de aceros inoxidables nitrurados y/o recubiertos a evaluar.
- Ajustar parámetros de funcionamiento para que los ensayos de corrosión se encuadren a la normativa vigente.
- Establecer parámetros de análisis de resultados.

1.2.2. Realizar ensayos acelerados de corrosión según lo establecido en las normas rectoras.

- Analizar distintos aceros inoxidables con tratamientos de nitruración iónica y con recubrimientos.
- Estudiar las características de microestructura superficial.
- Comparar resultados obtenidos en los ensayos de corrosión y relacionarlos con la microestructura.

1.3. Metodología

1.3.1. Construcción y puesta a punto de equipos destinados a ensayos de corrosión

Para dar cumplimiento al primer objetivo se construyó un equipo destinado a sensibilización de aceros inoxidables. Además se mejoraron las prestaciones de la cámara de niebla salina y del equipo utilizado para la medición de potenciales de corrosión. Ambos equipos se encontraban en funcionamiento al iniciar el presente proyecto; y sólo fue necesario el ajuste de los mismos para un mejor encuadre a las normas rectoras de los ensayos realizados.

Los ensayos de inmersión y de hisopado con sulfato cúprico se realizaron con instrumental existente en el GIS, los cuales por las características propias de ensayo utilizados instrumental muy básico.

Por otra parte para realizar los ensayos de corrosión potenciodinámicos se utilizó un potencióstato de propiedad de la División Corrosión del Instituto de Materiales (INTEMA), dependiente a la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata y del CONICET.

Los parámetros de ensayo se tomaron de la norma y se ajustaron hasta lograr resultados confiables y repetibles.

1.3.2. Bases para el laboratorio de corrosión

El método empleado para sentar las bases del laboratorio de corrosión, contempló una etapa inicial de estudio de la literatura específica, es decir normas dictadas por instituciones de reconocimiento nacional e internacional que establecen las pautas para el desarrollo de las experiencias. También fue necesario investigar el panorama actual en cuanto a la construcción de dispositivos similares, ya sea por parte de instituciones comerciales o de investigación y desarrollo; en el ámbito privado como en el sector público. Como etapa siguiente se construyeron y se pusieron a punto los dispositivos necesarios para la concreción de las distintas prácticas.

Paralelamente se documentó lo realizado, de manera de dejar establecidos los procedimientos de preparación de probetas, equipos, realización de ensayos y evaluación de resultados.

En el capítulo de resultados se profundiza la descripción de los criterios utilizados y se acompaña la misma con una serie de diagramas que facilitan la comprensión de la estructura adoptada por el laboratorio en cuestión.

1.3.3. Ensayos de corrosión

Se ensayaron probetas de acero inoxidable austenítico AISI 316L, martensíticos N695® de BOEHLER y AISI 420, endurecibles por precipitación CORRAX® de UDDEHOLM y PH X SUPRA DE THYSSEN; con y sin tratamiento de nitruración y recubrimientos en algunos casos.

Los ensayos realizados fueron:

- Prueba de hisopado con sulfato cúprico
- Prueba de corrosión por inmersión
- Medición del Potencial de Corrosión
- Ensayo en Cámara de Niebla Salina
- Determinación de Curvas de Polarización Cíclica
- Ensayos de Sensibilización con ácido oxálico
- Análisis óptico y microscópico

1.3.4. Organización del informe

En el presente informe se encontrarán tres capítulos destinados a presentar el marco conceptual en el que sustenta el proyecto. El primero de ellos data sobre los aceros inoxidables, y cuenta con una presentación que pretende incorporar algunas definiciones, y por sobre todo, una clasificación de los distintos tipos de aceros y sus principales aplicaciones. El siguiente, denominado "Corrosión", tiene como meta introducir los conceptos teóricos que definen los mecanismos de corrosión que se estudiarán en los aceros inoxidables propuestos en la hipótesis de este trabajo. En tercer lugar, el capítulo titulado "Procesos Superficiales", constituye una reseña sobre los procesos de nitruración iónica, CVD y PVD asistidos por plasma.

A continuación, se ha destinado un capítulo para la revisión de antecedentes en el que se detallan experiencias publicadas por otros autores sobre las mismas temáticas abordadas en esta producción.

En el siguiente capítulo, denominado "Materiales y Equipos", se describen características principales de los aceros evaluados y los dispositivos que se utilizaron para los ensayos de corrosión.

La presentación de resultados dio lugar a un capítulo que se compone de tres partes. En una de ellas se exponen los resultados obtenidos en la construcción del equipo destinado a ensayos de sensibilización. La siguiente detalla las características obtenidas en la estructuración del laboratorio de corrosión, y en la tercera parte se muestran los resultados correspondientes a las experiencias realizadas.

Para finalizar, en el último capítulo se presentan las conclusiones, las que establecen en qué medida se ha dado cumplimiento a cada uno de los objetivos propuestos.

CAPITULO 2: ACEROS INOXIDABLES

2.1. Introducción

Los aceros inoxidables son aleaciones de hierro con un contenido mínimo de cromo de 10,5 %, para obtenerse una resistencia a la corrosión semejante a la del cromo puro. Un acero con 10,5 % de cromo poseerá una muy buena resistencia a la corrosión y oxidación cuando se encuentre en condiciones atmosféricas normales. Para aumentar esta resistencia se agrega más cromo a la aleación, pudiéndose producir aceros inoxidables con cantidades del 15%, 17%, 20% y hasta 27% de cromo.

El cromo es un metal reactivo y se combina con el oxígeno del aire o en cualquier otra condición oxidante para formar una película sobre el acero inoxidable que lo aísla del medio agresivo, formando así la denominada "capa pasiva". [1]

Otros elementos de aleación son adicionados para el mejoramiento de la resistencia mecánica y la maleabilidad así como también la resistencia a la corrosión, como por ejemplo el níquel. Debido a esto la elección de un tipo de acero inoxidable para cumplir con una aplicación específica debe ser realizada con criterio y obedecer a determinados parámetros.

Hay un número importante de aceros inoxidables diferentes. Su resistencia a la corrosión, propiedades mecánicas y costo varía en un rango muy amplio, por esa razón es importante especificar el acero inoxidable más apropiado para una aplicación determinada. El costo se eleva entre 5 y 10 veces el de un acero al carbono.

Todos los metales y aleaciones son susceptibles de presentar corrosión en algún ambiente; no existe un metal o aleación indicada para todas las aplicaciones. Los aceros inoxidables son resistentes a la corrosión en una gran cantidad de ambientes; para que tenga un buen desempeño solo hay que mantenerlo libre de contaminaciones que podrían derivar en corrosión. [1]

El acero inoxidable en contacto con el aire, forma una fina película de óxido adherente. Esta capa transparente, está formada principalmente por óxidos de cromo. Cuando está limpia y adecuadamente formada, es inerte bajo la mayoría de las condiciones. En este estado se dice que el acero inoxidable está "pasivo". Esta película, aunque muy fina, es extremadamente durable y se genera continuamente en el aire u otro ambiente oxidante, tales como agua aireada o ácido nítrico. Cuando se produce un daño, en este tipo de medio, la película se regenera sistemáticamente.

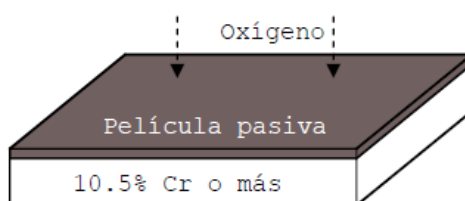


Figura 1: Capa pasiva

Algunos investigadores entienden, que la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidables es el resultado de la presencia de esta fina, densa (no porosa), continua, insoluble, adherente, tenaz, autoregenerante e impermeable capa de óxido hidratado de cromo en la superficie de estos aceros que impide, una vez formada esta, el contacto del acero con el medio oxidante.

La composición de esta película varía con el tipo de acero y con los diferentes tratamientos tales como laminado, decapado o tratamiento térmico. A esta situación se la denomina pasivación y la película formada es inerte frente a las condiciones oxidantes de la atmósfera terrestre. [2]

Esta película es transparente y brillante y confiere al acero inoxidable la habilidad de retener su apariencia "inmaculada" ("stainless" en inglés), agradable a la vista. El rango de condiciones bajo las cuales un acero inoxidable desarrolla pasivación puede ser amplio o reducido, la pasividad puede ser destruida por pequeños cambios de las condiciones. En condiciones favorables a la pasivación el metal adquiere potenciales de disolución cercanos al de los metales nobles. Cuando la pasividad se destruye el potencial se acerca al del hierro.

Es necesario un ambiente oxidante para formar la película de óxido de cromo. Con un 10%, que es la mínima proporción, la atmósfera terrestre es capaz de formar una película protectora para un ambiente poco agresivo como puede ser el interior de una vivienda, pero con el tiempo si este acero presta servicio a la intemperie acaba corroyéndose. Pueden estar aleados además, con Cu, Al, Si, Ni, Mo, Nb, Ti que también aumentan su resistencia a la corrosión, directa o indirectamente, en condiciones específicas. [2]

Aún cuando su resistencia a la corrosión es la propiedad más apreciada no deben olvidarse otras propiedades. Algunos aceros se autotemplan, otros no toman temple, resisten las altas temperaturas, se mecanizan con facilidad, tienen capacidad de deformarse plásticamente o son soldables. Su aplicación se extiende desde usos arquitectónicos hasta la utilización en equipos de la industria química con condiciones extremas de servicio.

Al seleccionar un acero inoxidable debe evitarse seguir el mismo sistema utilizado con los aceros al carbono. Resultados satisfactorios de un acero dado en condiciones específicas de temperatura, PH, concentración del medio agresivo, etc., no pueden

extrapolarse a otras condiciones aunque parezcan similares. Uno de los métodos de selección se basa en la experiencia ya sea del proyectista idóneo como la del fabricante del acero inoxidable. [2]

A medida que aumenta el riesgo de corrosión es necesario aumentar la concentración de Cr aunque debe recordarse que el aumento de resistencia a la corrosión no tiene por que ser proporcional. Sin embargo con alrededor de 18% de Cr el acero esta en condiciones de soportar las mas rigurosas condiciones atmosféricas. (El acero 18-8, AISI 304 o UNS S30400 con 18% de Cr y 8% de Ni es capaz de soportar tales condiciones mas de 12 años). Los aceros Inoxidables no son atacados por el ácido nítrico u otros ácidos oxidantes, sino mas bien estos ácidos facilitan la formación de la película protectora.

Durante la fabricación o manipulación de una pieza se pueden producir daños a la superficie, defectos, e introducir sustancias tales como polvo, suciedad, partículas de hierro, manchas de oxido, salpicaduras de soldaduras, aceites y grasas, pinturas y adhesivos residuales, etc. Una vez que se daña la capa pasiva, el acero inoxidable que se encuentra debajo se debilita o se altera y puede comenzar la corrosión.

Como se mencionó, muchos de los defectos superficiales se introducen durante la fabricación y manejo de los materiales y equipos. A través de la insistencia en procedimientos y controles adecuados, pueden evitarse muchos problemas asociados con la falta de cuidados y errores de fabricación. [2]

2.2. Desarrollo y aplicaciones de los aceros inoxidables:

Entre los elementos de aleación, se destacan dos: el cromo, elemento presente en todos los aceros inoxidables por su papel en la resistencia a la corrosión y el níquel, ya que aporta buenas propiedades mecánicas. El agregado de otros elementos a la aleación permite formar un amplio grupo de materiales, conocidos como la familia de los aceros inoxidables. En la tabla 1 se expresan algunas de las tantas aplicaciones de los distintos tipos de aceros inoxidables. [3]

Tabla 1: Aplicaciones de los aceros inoxidables

Algunas aplicaciones de los Aceros Inoxidables	
Aceros Inoxidables Ferríticos	En los últimos años se han desarrollado aceros inoxidables ferríticos diseñados especialmente para su empleo en la fabricación de tubos de condensadores para agua de mar.
Aceros Inoxidables Martensíticos	Algunas de las aplicaciones de los aceros inoxidables martensíticos son: <ul style="list-style-type: none">• Fabricación de pernos.• Fabricación de válvulas.• Los aceros inoxidables martensíticos de alto contenido en carbono (>0,2% C) se utilizan en cuchillería.

<p>Aceros Inoxidables Austeníticos</p>	<p>Los aceros inoxidables austeníticos son empleadas en procesos químicos donde hay presencia de medios muy agresivos con elevadas concentraciones de cloruros y altas temperaturas de operación, como por ejemplo:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Plantas de procesamiento de la pulpa de papel. • Sistemas de conducción de agua de mar. • Construcción de elementos estructurales de plataformas offshore.
<p>Aceros Inoxidables "Dúplex"</p>	<p>Los aceros inoxidables "dúplex" se emplean por ejemplo en la fabricación de tanques de almacenamiento para buques de carga. También son muy utilizados en la industria alimentaria.</p>

Tabla 2: Propiedades Generales de los aceros inoxidables

Propiedades generales de los aceros inoxidables					
Tipo	Resistencia a la corrosión	Dureza	Magnéticos	Endurecibles por precipitación	Soldabilidad
Martensíticos	Baja	Alta	Si	Si	Pobre
Ferríticos	Buena	Media baja	Si	No	Limitada
Austeníticos	Excelente	Alta *	No **	No	Excelente

* Adquieren mayor dureza al ser trabajados en frío.

** Adquieren cierto magnetismo al ser trabajados en frío.

2.3. Tipos de aceros inoxidables

2.3.1. Aceros inoxidables martensíticos

En los aceros inoxidables martensíticos, el carbono está en una concentración tal, que permite la formación de austenita a altas temperaturas, que a su vez se transforma en martensita durante el enfriamiento. La martensita es una fase sobresaturada de carbono con una red bcc, frágil y extraordinariamente dura. Los aceros inoxidables martensíticos tienen la característica común de ser magnéticos y endurecibles por tratamiento térmico, presentando cuando templados una microestructura acicular (en forma de agujas).

Es importante observar que estos aceros son normalmente producidos por la industria siderúrgica en estado recocido, con ductilidad razonablemente buena. Solo después de templados serán muy duros y poco dúctiles. Pero es precisamente en esta condición (templados), que serán resistentes a la corrosión. [4]

El más utilizado de los aceros inoxidables martensíticos es el tipo 420. En estado recocido (estructura ferrítica), no presenta buen comportamiento frente a la corrosión atmosférica. Esto porque durante la operación de recocido, a una temperatura aproximada de 760 °C, el carbono y el cromo se combinan para formar carburos de cromo. Cada molécula de carburo de cromo contiene, en peso, aproximadamente 95% de cromo.

Considerando el bajo tenor de carbono y el alto tenor de cromo del acero inoxidable 420 (aproximadamente 0,35% C y 12,50% Cr), como todo el carbono precipita como carburo de cromo durante el recocido, esta precipitación retirará de la solución sólida aproximadamente la mitad del cromo disponible. En esta condición el material no resiste a la corrosión y no puede ser considerado propiamente como un acero inoxidable (ya que no tiene un mínimo de 10,5 % de cromo en solución sólida). Por eso, el acero inoxidable 420, es colocado en servicio por el usuario, solamente después de un tratamiento de temple. Cuando templado, el carbono forma parte de la fase martensítica, no siendo encontrado en la aleación precipitado como carburo de cromo. [4]

La alta dureza y la consecuente resistencia al desgaste, determinan las aplicaciones de este material, utilizado en cuchillería, discos de freno, equipos quirúrgicos, odontológicos y turbinas, entre otros.

Si la cantidad elevada de carbono es un inconveniente en el acero inoxidable 420 en estado recocido, una solución lógica es la de disminuir este tenor, lo que se hace en el inoxidable tipo 410. Como este material tiene un máximo de 0,15% de carbono, esta cantidad no es suficiente para remover tanto cromo de la solución sólida y, consecuentemente, presenta una buena resistencia a la corrosión atmosférica, tanto en la condición de recocido como de templado.

Después del tratamiento de temple, las durezas alcanzadas por este material no son tan altas como las presentadas por el inoxidable 420. Las principales aplicaciones del inoxidable 410 son en equipos para refinación de petróleo, válvulas, componentes de bombas y cuchillería.

Aumentando la cantidad de azufre se obtiene el inoxidable 420 F, una variedad del 420, con buena maquinabilidad. Adiciones de carbono (para obtenerse durezas todavía mayores) y de cromo y molibdeno (mejorando también la resistencia a la corrosión) nos llevan a los aceros inoxidables martensíticos tipo 440, utilizados en rodamientos, cuchillos de corte profesional entre otros. [4]

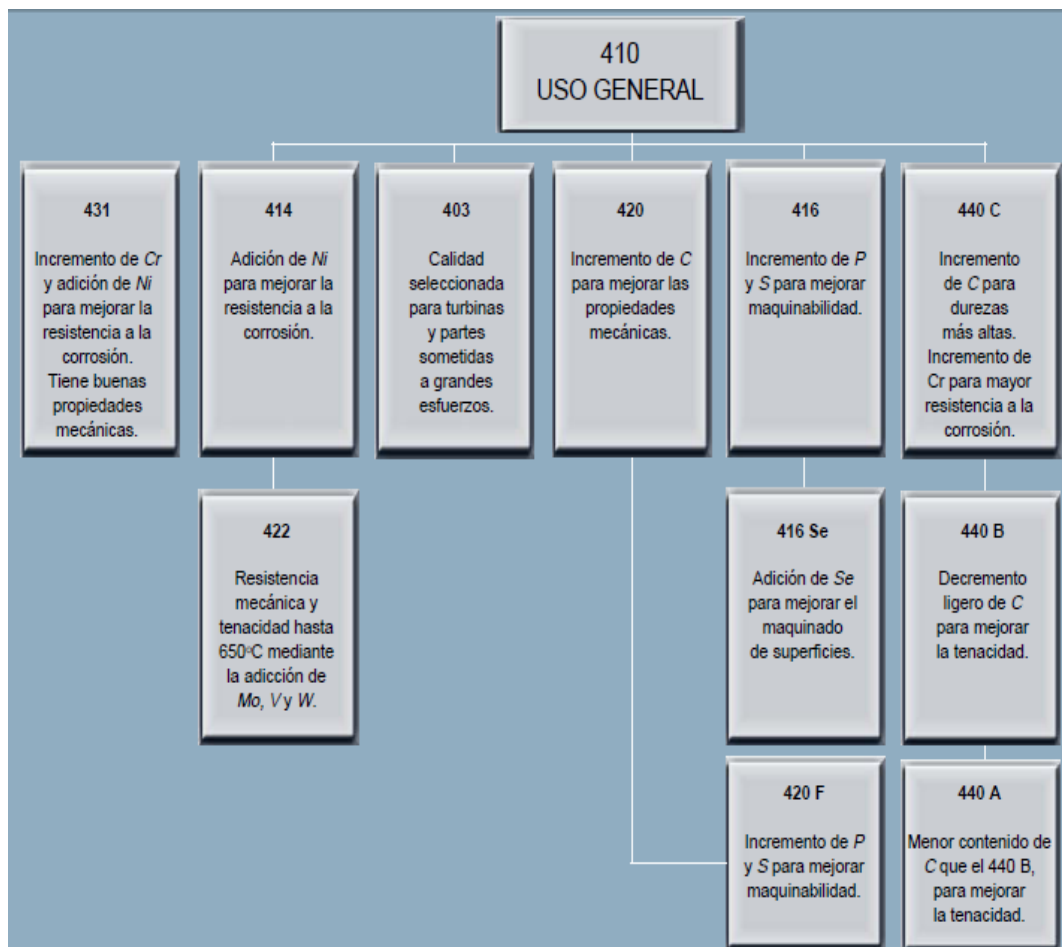


Figura 2: Familia de los aceros inoxidables martensíticos. [5]

2.3.2. Aceros inoxidables ferríticos

Los aceros inoxidables ferríticos también son magnéticos. A pesar de tener una menor cantidad de carbono que los martensíticos, se tornan parcialmente austeníticos a altas temperaturas y consecuentemente precipitan martensita durante el enfriamiento. Puede decirse que son parcialmente endurecibles por tratamiento térmico.

Los aceros inoxidables ferríticos contienen, en general, un tenor de cromo superior al de los martensíticos. Este aumento en la cantidad de cromo mejora la resistencia a la corrosión en diversos medios, pero sacrifica en parte otras propiedades, como la resistencia al impacto.

El más utilizado de los aceros inoxidables ferríticos es el tipo 430, que contiene 16 a 18% de cromo y un máximo de 0,12% de carbono. Entre sus aplicaciones, se puede mencionar: cubiertos, vajillas, cocinas, piletas, monedas, revestimientos, mostradores frigoríficos. [6]

Uno de los mayores problemas del inoxidable 430 es la pérdida de ductilidad en las regiones soldadas, que normalmente son frágiles y de menor resistencia a la corrosión. El elevado crecimiento del tamaño de grano, la formación parcial de

martensita y la precipitación de carbonitruros de cromo, son las principales causas generadoras de este problema. Para enfrentar este inconveniente, se adiciona titanio y/o niobio, como estabilizadores del carbono. Los tipos 409, 430 Ti y 430 Nb son muy utilizados, principalmente en silenciadores y escapes de automóviles. El aluminio se utiliza también como un estabilizador de ferrita. El inoxidable 405, con aluminio entre 0,10 y 0,30% es muy utilizado en la fabricación de estructuras que no podrán ser recocidas después de la operación de soldado. El aumento en el tenor de azufre, permite mejorar la maquinabilidad, en el tipo 430 F. Adiciones de molibdeno, en el inoxidable 434, o aumento en los tenores de cromo en el tipo 446, permiten obtener inoxidables ferríticos con mejor resistencia a la corrosión.

Aunque los inoxidables ferríticos presentan una buena resistencia a la corrosión, algunas características limitan la utilización de los mismos en determinadas aplicaciones. La estampabilidad es buena, aunque insuficiente en aplicaciones que requieren estampado profundo. La soldabilidad es apenas discreta, por los problemas ya mencionados.

Una gran mejoría en muchas propiedades es conseguida con la introducción de níquel como elemento de aleación. Con determinados tenores de níquel es posible conseguir un cambio de la estructura ferrítica hacia austenítica.

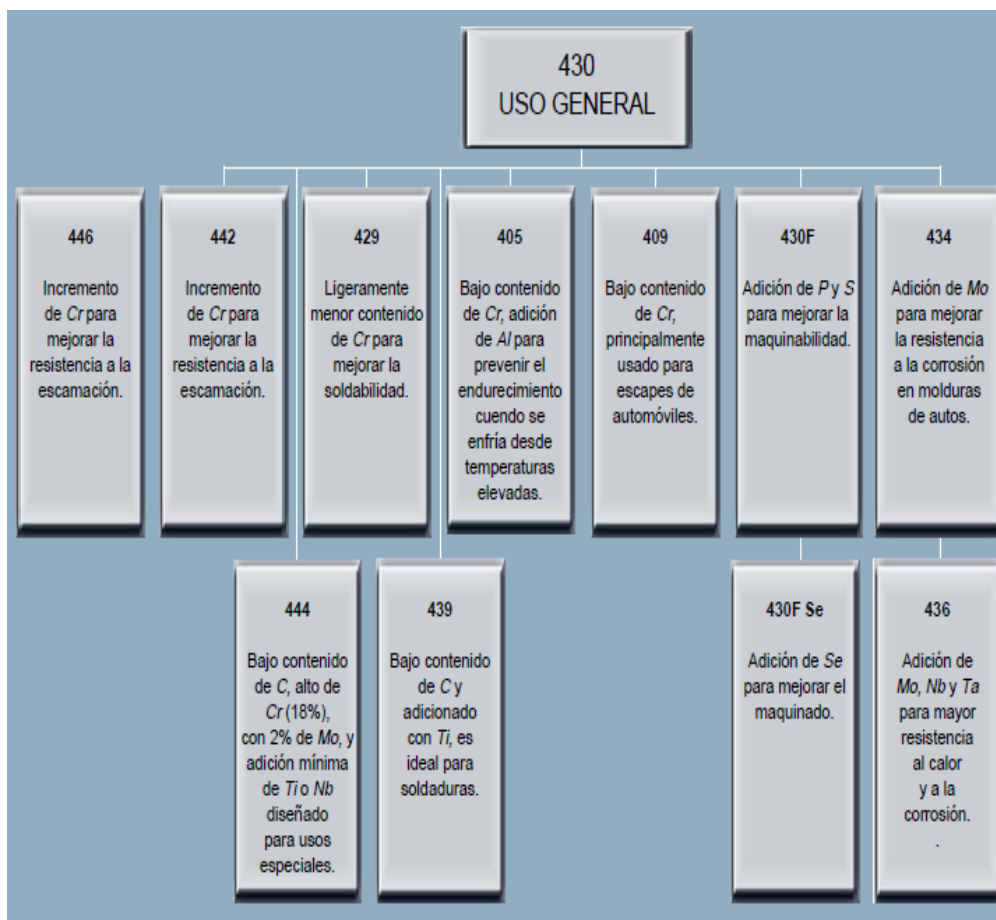


Figura 3: Familia de los aceros inoxidables ferríticos. [5]

2.3.3. Aceros inoxidables austeníticos

Los aceros inoxidables austeníticos no son magnéticos y no pueden ser endurecidos por tratamiento térmico. Son muy dúctiles y presentan excelente soldabilidad. El más popular es el tipo 304, que contiene 18% de cromo y 8% de níquel, con un tenor de carbono limitado a un máximo de 0,08%. Tiene gran aplicación en las industrias químicas, farmacéuticas, de alcohol, aeronáutica, naval, uso en arquitectura, alimenticia, y de transporte. Es usado también en cubiertos, vajillas, piletas, revestimientos de ascensores y en un sin número de aplicaciones.

En determinados medios, especialmente en aquellos que contienen iones cloruro, el inoxidable 304 muestra propensión a formar corrosión por picado. Este tipo de corrosión es extraordinariamente localizada; en determinados puntos de la superficie del material, el medio agresivo consigue quebrar la película pasiva para después progresar en profundidad. [7]

El crecimiento de los "pits" (pequeños orificios generados por la picadura del acero) se da en un proceso autocatalítico y aunque la pérdida de masa pueda ser a veces insignificante, esta forma de corrosión es muy insidiosa, ya que muchas veces un pit es suficiente para dejar un equipo fuera de servicio.

El molibdeno es introducido como elemento de aleación en los aceros inoxidables precisamente para disminuir la susceptibilidad a estas formas de corrosión. La presencia de molibdeno permite la formación de una capa pasiva más resistente y en casos en que el inoxidable 304 no resiste a la acción de determinados medios, corroyendo por picado o por rendijas, los inoxidables 316 y 317 constituyen una excelente solución.

Cuando están sometidos por algún tiempo a las temperaturas entre 450 y 850 °C, los aceros inoxidables austeníticos están sujetos a la precipitación de carburos de cromo en sus contornos de granos, lo que los torna sensibilizados. Esta precipitación abundante de carburos, la sensibilización, resulta en la disminución del tenor de cromo en las regiones vecinas a los bordes, regiones que tienen así su resistencia a la corrosión drásticamente comprometida, tornando el material susceptible a la corrosión intergranular en ciertos medios. [7]

Las zonas térmicamente afectadas por operaciones de soldado son particularmente sensibles a esta forma de corrosión, ya que durante el ciclo térmico de soldado parte del material es mantenido en la franja crítica de temperaturas. La consideración de este fenómeno llevó al desarrollo de los inoxidables austeníticos extra bajo carbono, 304L, 316L y 317L, en los cuales el tenor de carbono es controlado en un máximo de 0,03%, quedando así extremadamente reducida la posibilidad de sensibilización. [8]

La utilización de estabilizadores tiene también la finalidad de evitar el problema de la sensibilización. El titanio, adicionado como elemento de aleación, inhibe la formación de carburo de cromo debido al hecho de tener una afinidad mayor por el carbono que aquella que tiene el cromo. Así, se precipita carburo de titanio y el cromo permanece en solución sólida. Con la misma finalidad puede ser utilizado el niobio. Tanto el titanio

como el niobio son estabilizadores del carbono y los aceros inoxidables así obtenidos, el 321 y el 347 son conocidos como aceros inoxidables estabilizados. El inoxidable 316 Ti es la versión estabilizada del tipo 316.

Para aplicaciones en equipos que operan entre 400 y 900 °C, los aceros inoxidables estabilizados son los más recomendados, ya que conservan mejores propiedades mecánicas en esas temperaturas que los aceros de extra bajo carbono; notoriamente la resistencia al "creep".

La alta agresividad de las soluciones utilizadas en el proceso de lixiviación del cobre y los cuidados especiales que se debe tener para evitar la formación de fases sensibles a estos agentes en la soldadura de aceros inoxidables, ha exigido el desarrollo de nuevos aceros inoxidables que sean más resistentes a la corrosión, manteniendo las propiedades de resistencia a la tracción, al impacto y ductilidad. Es el caso de acero inoxidable AISI 904L (20Cr-25Ni-4,5Mo-1,5Cu), un acero súper austenítico de última generación. En este acero la adición de elementos de aleación busca mejorar no sólo la resistencia al picado sino también la resistencia a la corrosión en medios ácidos reductores. El elevado tenor de níquel mejora también el comportamiento frente a la corrosión bajo tensión. [9]

En los casos en que se pretende una buena resistencia mecánica y no existe gran preocupación por la corrosión intergranular, los aceros inoxidables 304H y 316H, con tenores de carbono en el rango de 0,04/0,10%, son recomendados. La precipitación de una fina red de carburos de cromo, tan perjudicial bajo el punto de vista de la corrosión, se torna benéfica cuando lo que interesa son las propiedades mecánicas. Aumentos considerables en los tenores de cromo y níquel permiten elevar la temperatura de formación de cascarilla (escamado) de los aceros inoxidables austeníticos.

El acero inoxidable 310, con cromo 24/26% y níquel 19/22%, resiste temperaturas de hasta 1150 °C. Es un material clasificado como acero inoxidable refractario. Grandes aumentos de níquel, llevan a las aleaciones Ni-Cr-Fe, donde el elemento con mayor presencia en el material ya no es el hierro sino el níquel, Estos materiales no son conocidos como aceros inoxidables sino como aleaciones a base de níquel y presentan excelente resistencia a la corrosión en diversos medios a altas temperaturas. El elevado tenor de níquel da también garantía de una buena resistencia a la corrosión bajo tensión. [9]

El inoxidable 304 es un material con excelente ductilidad. Para casos de estampado extra profundo, un aumento en el tenor de níquel permite mejorar todavía más la ductilidad. Con esta finalidad fue desarrollado el tipo 305.

Ligeras reducciones en el tenor de níquel disminuyen la estabilidad de la austenita, permitiendo la aparición de martensita inducida por deformación en frío, consiguiéndose así excelentes propiedades para aplicaciones estructurales. Es el tipo 301, disponible en las versiones 1/4, 1/2, 3/4 y totalmente duro y con gran utilización en las industrias ferroviarias, de trenes metropolitanos y de carrocerías de ómnibus.

El tipo 303 resulta del aumento del tenor de azufre en el 304 con la finalidad de mejorar la maquinabilidad. La ductilidad y la resistencia a la corrosión quedan comprometidas por este aumento en la cantidad de azufre.

Los aceros de la serie 200, resultan de una sustitución parcial de níquel por manganeso. Son utilizados en aplicaciones estructurales, presentando resistencia a la corrosión inferior al 301.

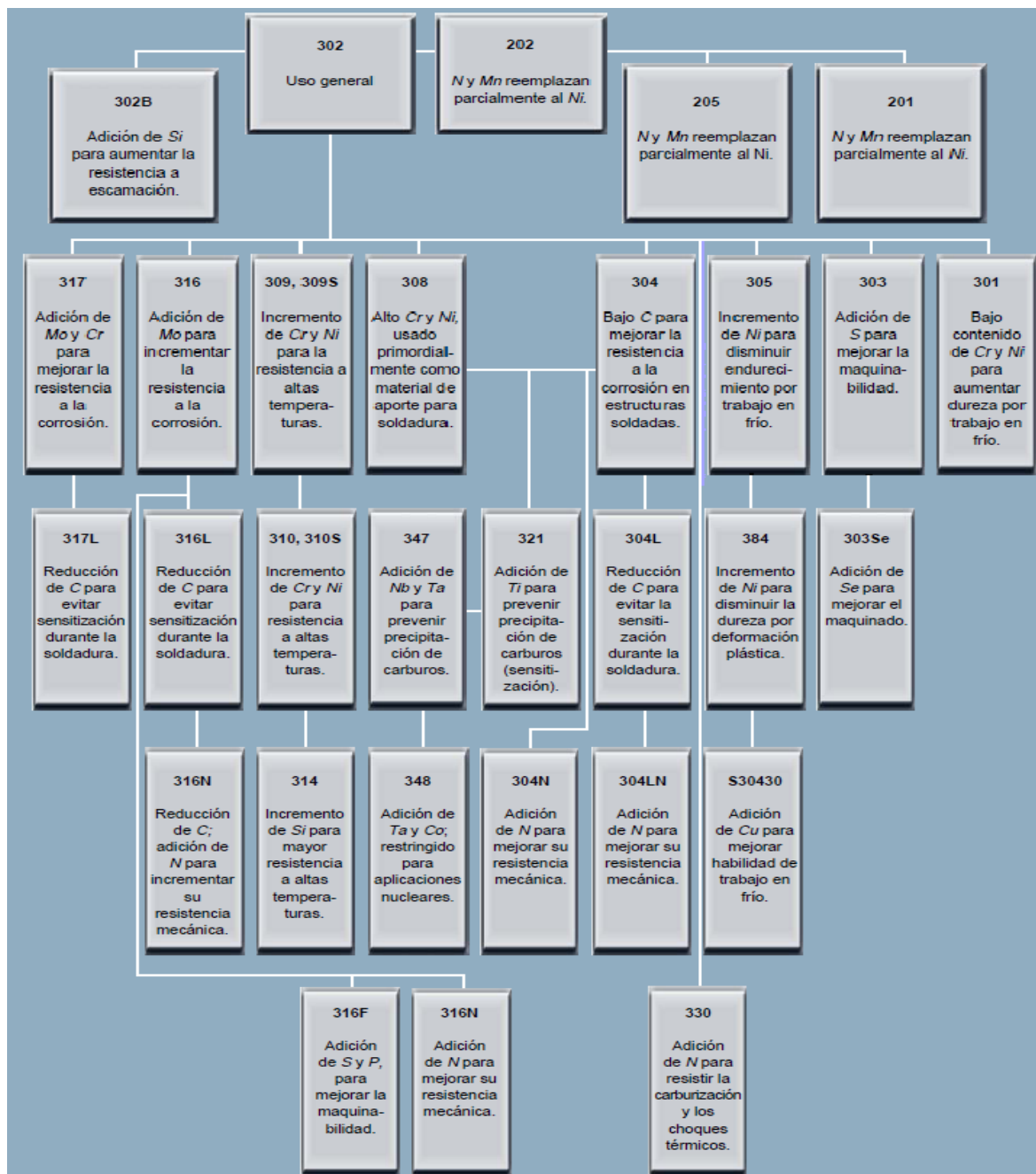


Figura 4: Familia de los aceros inoxidables austeníticos. [5]

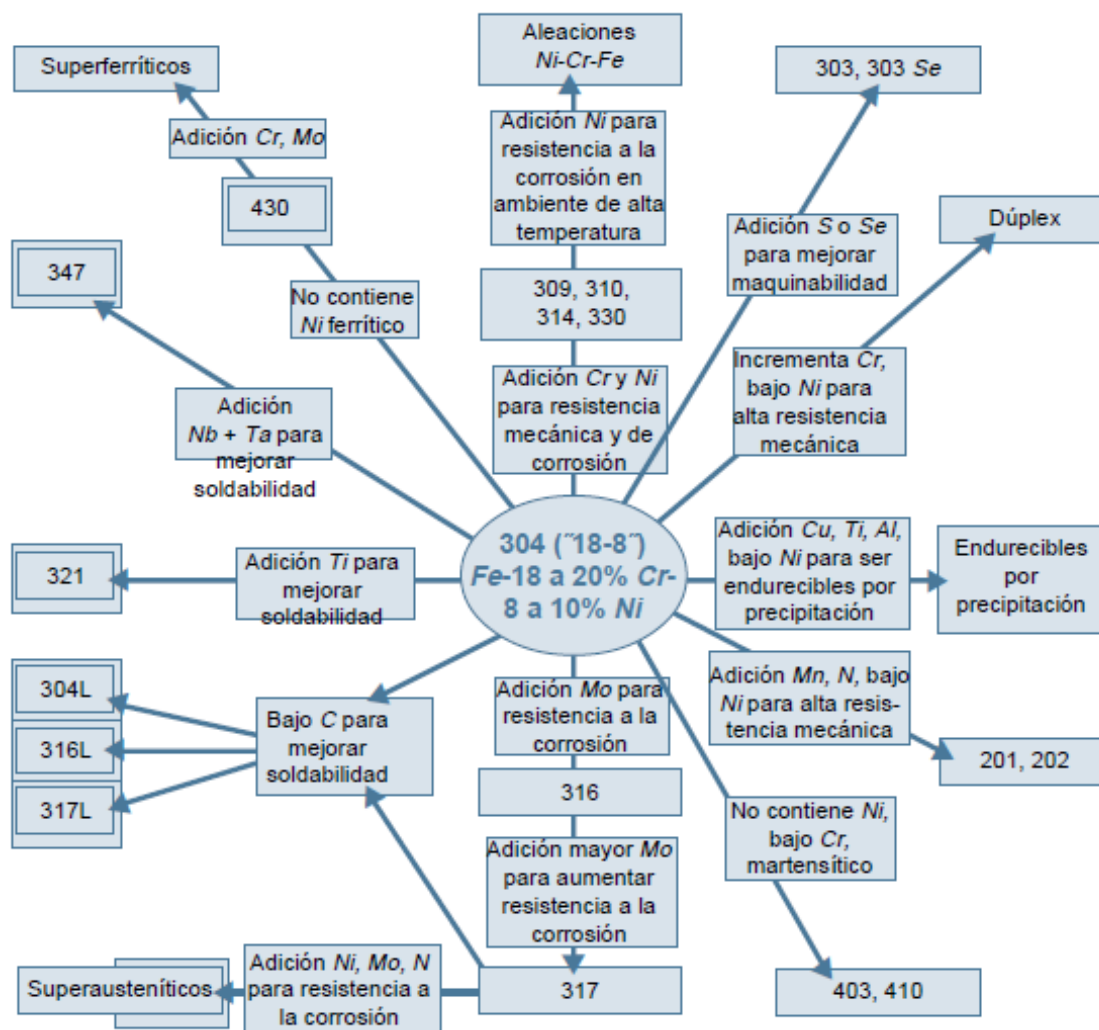


Figura 5: Relaciones de composición y propiedades de los aceros inoxidable. [5]

2.3.4. Aceros inoxidable endurecidos por precipitación

Los aceros inoxidable endurecibles por precipitación o PH, siglas de “Precipitation Hardening” en inglés, son aleaciones de hierro, cromo y níquel que se caracterizan por la resistencia obtenida a partir del endurecimiento por tratamiento térmico de envejecimiento. Estos aceros pueden ser martensíticos, austeníticos o intermedios entre ambos, dependiendo de la proporción Cr/Ni. Lo que realmente distingue a estos aceros es la adición de ciertos elementos tales como Al, Ti, Mo y Cu, que dan lugar a la aparición de compuestos intermetálicos de manera controlada [8]. Así, el endurecimiento por medio de estos compuestos se puede realizar por precipitación desde una matriz martensítica. Para ello se somete al material a un tratamiento de solubilización a una temperatura de unos 1050°C con posterior enfriamiento al aire, dando lugar a una matriz martensítica sobresaturada. A continuación, se envejece el acero a una temperatura comprendida entre 455 y 565°C, que da lugar a la precipitación de los compuestos intermetálicos que deforman la red cristalina endureciendo al material. La ventaja principal reside en que dado que el tratamiento

térmico se realiza a bajas temperaturas, no produce cambios dimensionales ni morfológicos, como sí lo hace el temple en los martensíticos. Esto permite que pueda ser maquinado con formas complicadas en la condición blanda, y pueda ser endurecido sin que necesite un finalizado posterior.

Como aspecto negativo debe destacarse que estas aleaciones trabajan mal en frío. Cuando en vez de una matriz martensítica sobresaturada, se parte de una matriz austenítica sobresaturada se obtienen, después de la precipitación por envejecimiento, menores resistencias mecánicas pero una considerable mejoría de la ductilidad.

Se pueden clasificar en función de su estructura en estado de recocido, y del comportamiento resultante después del tratamiento térmico de envejecimiento, en austeníticos, martensíticos y semiausteníticos. Son aceros que se encuentran patentados y normalmente se les designa por su nombre comercial. Estos aceros se utilizan en aplicaciones muy específicas, sobre todo aeronáuticas, cuando se precisan altas prestaciones, como alternativa a las aleaciones de titanio a temperaturas de trabajo de hasta 550 °C.

Los contenidos típicos de los elementos de aleación en estos aceros son 12% de cromo 4% de níquel y otros elementos como Mo, Ti, N, Cu, Al, Ta, Nb, B, y V. Los elementos Cr y Ni les confieren las propiedades de los austeníticos y de los martensíticos. Uno de los aceros inoxidables PH más populares es el acero PH. 17-4 Esta designación se debe al contenido de 17% de Cr y 4% de Ni. Además contiene 4% de Cu y 0,3% de Nb. También se conoce como un acero de grado 630. Los aceros inoxidables PH o endurecibles por precipitación se subdividen en martensíticos, semiausteníticos y austeníticos. [8]

Los martensíticos se suministran normalmente en la condición martensítica, y el endurecimiento por precipitación se logra mediante un simple tratamiento de envejecimiento. Los semiausteníticos se suministran en la condición austenítica, y esta austenita tiene que transformarse a martensita mediante unos tratamientos térmicos especiales antes del endurecimiento por precipitación. En los austeníticos, la austenita es endurecida por precipitación directamente.

El primer acero inoxidable austenítico PH comercial, fue el denominado Stainless W. Este acero se comenzó a fabricar en el año 1946. Desde entonces, se han desarrollado muchos aceros PH, en parte debido a los requerimientos exigidos por las industrias aeronáutica y aeroespacial, las cuales demandaban aceros que tuviesen una buena relación entre peso y alta resistencia a la corrosión.

Mientras que existe designación AISI para algunos de estos aceros, como los aceros de grado 600, en la literatura técnica no suelen referirse a estos aceros como aceros inoxidables PH. Lo más común es denominarlos con los números UNS.

CAPITULO 3: CORROSION

3.1. Introducción

La corrosión es un fenómeno de degradación de materiales que afecta todos los aspectos de la vida cotidiana, produciendo deterioro de objetos, herramientas, máquinas, instalaciones industriales, vehículos de todo tipo, infraestructura, etc., resultando en perjuicios que van desde los meramente económicos hasta la pérdida de vidas humanas, generando gastos de reposición, lucro cesante, daños y perjuicios a personas, etc. La magnitud de los quebrantos ha sido evaluada en distintas ocasiones y lugares. [10]

La corrosión se puede definir como un proceso destructivo que ocasiona un deterioro en el material como resultado de un ataque químico provocado por el medio ambiente. La forma más común en que se presenta en los metales es por medio de un ataque electroquímico, esto se debe a que los metales cuentan con electrones libres que forman celdas electroquímicas, ocasionando que en cualquier momento se lleve a cabo una reacción química.

Los materiales no metálicos como los poliméricos y las cerámicas, no sufren corrosión por ataque electroquímico, pero pueden presentar corrosión por ataques químicos directos, por ejemplo, las cerámicas pueden ser atacadas químicamente a elevadas temperaturas por sales fundidas, mientras que los polímeros logran ser atacados químicamente por solventes orgánicos. [10]

Profundizando en su concepto se puede decir también que la corrosión es el proceso mediante el cual un metal se disuelve (se transforma en compuestos más solubles). Para que este fenómeno ocurra deben existir conjuntamente en el sistema:

- Un dador de electrones, que en el caso de los materiales de ingeniería es un metal.
- Un receptor de electrones, por lo general el oxígeno, y a veces los protones (hidrógeno disuelto).
- Un medio líquido conductor de corriente eléctrica, (para la corrosión atmosférica este electrolito, es agua más o menos impura).

El metal como conjunto de cristales formados por un retículo de cationes y un mar de electrones que pueden moverse con libertad en el retículo, y dan la necesaria neutralidad al sistema, ya que este es un principio inexorable en un sistema.

La interfase es el lugar donde la homogeneidad del sistema es interrumpida creándose una discontinuidad que genera tensiones insatisfechas. De hecho las fuerzas de atracción y repulsión que se neutralizan entre sí en el interior del cristal quedan desequilibradas y tienden a atraer y fijar moléculas del medio con el que están en contacto. Este fenómeno se denomina adsorción.

El otro protagonista del fenómeno es el agua, una molécula asimétrica covalente polar, donde interviene un elemento muy electronegativo (ávido de electrones) el oxígeno y otro que lo es mucho menos, el hidrógeno.

En el extremo de un triángulo el oxígeno será el polo negativo por su tendencia a incorporar a su estructura los electrones que lo enlazan al hidrógeno, mientras que el ocupado por los dos hidrógenos será el positivo, no se trata de cargas netas como en el caso de un ión (como el cloruro) sino de cargas relativas entre sí.

En la superficie del metal, los cationes quedan muy expuestos a la acción de los agentes externos ya que los electrones huyen de la superficie. En contacto con el agua tenderán a fijar esas moléculas de agua por su polo negativo, cuando la atracción del agua sobre los cationes consigue anular las fuerzas que estructuran al metal, algunos cationes hidratados pasarán al electrolito que será positivo respecto del metal que, con exceso de electrones será negativo. De esta manera se crea una diferencia de potencial que detiene el proceso, ya que el electrolito positivo no aceptará mas cationes y por otra parte el metal negativo los retendrá fuertemente, y a los fines prácticos la corrosión no se produce. [10]

Es así como los metales presentan una tendencia natural a disolverse en el agua, como cualquier otro cristal, con la diferencia que en una red iónica como el cloruro de sodio por cada catión que pasa a la solución se disuelve también un anión de modo que la solución será siempre neutra y no habrá diferencia de potencial que pueda detener la continua disolución del cristal iónico.

Si los electrones que quedan en el metal, tienen posibilidad de emigrar o si son retirados del sistema por un aceptor de electrones, o sea consumidos por una reacción química, la disolución del metal se hace continua porque el sistema nunca puede alcanzar el equilibrio. El aceptor universal de electrones es el oxígeno, capaz de disolverse en electrolito y siempre presente en condiciones ambientales. [10]

La zona donde el metal se disuelve se llama ánodo y en él se produce una oxidación o ganancia de cargas positivas, o lo que es lo mismo, pérdida de electrones.

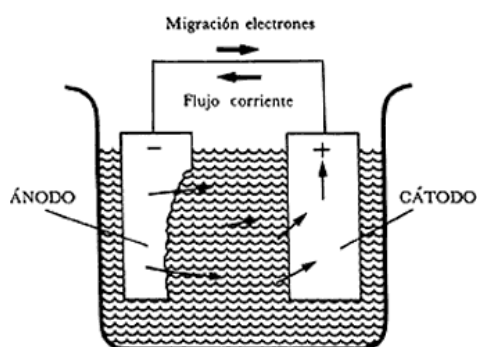


Figura 6: Dirección del flujo de corriente entre un ánodo y un cátodo en una celda de corrosión.

Las flechas, en la figura 6, representan corrientes eléctricas (no electrones) fluyendo a la solución desde el ánodo (-) al cátodo (+) y regresando desde el cátodo al ánodo a través de un hilo metálico conductor (cobre por ejemplo).

En un proceso posterior, el metal disuelto descompone al agua fijando oxhidrilos con formación de óxidos hidratados (hidróxidos generalmente poco solubles) y liberando protones, creando un medio ácido, el pH del electrolito puede llegar a valores tan bajos como 4, lo que favorece la posterior disolución del metal ya que esos protones son eficaces aceptores de electrones.

En la siguiente figura se destaca con mayor detalle el mecanismo de corrosión en un medio electrolítico, tal como se mencionaba en párrafos precedentes. [11]

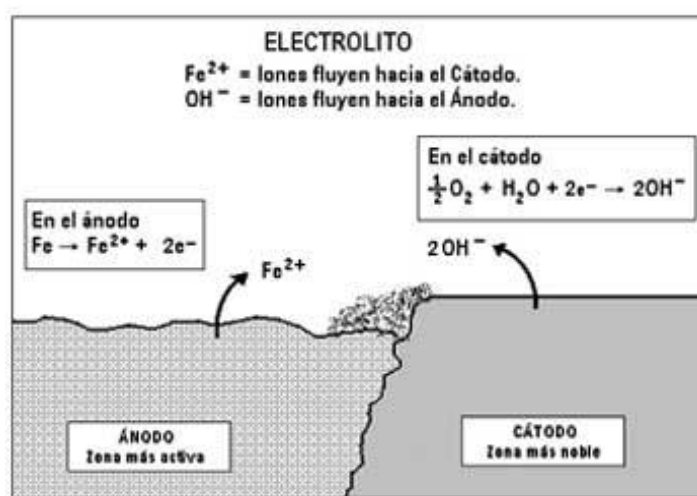


Figura 7: Mecanismo de corrosión.

La reacción anódica siempre involucra la disolución del metal. La reacción catódica siempre es diferente, dependiendo de la naturaleza del electrolito.

El espacio donde los electrones son consumidos se denomina cátodo, una gran cantidad de reacciones catódicas son posibles, pero en el caso de la corrosión atmosférica, las reacciones más habituales son:

- Cuando el pH es menor a 7, caso que se da con aguas levemente ácidas como las de lluvias, condensaciones atmosféricas contaminadas con dióxido de carbono y/o azufre, aguas servidas o residuales de procesos industriales, etc.
- Cuando el pH es superior a 7 el proceso requiere de la aireación, ya que el oxígeno disuelto en el agua se agota rápidamente. En cualquier caso en el cátodo se produce una reducción (ganancia de electrones) y el medio será alcalino pudiendo alcanzarse valores de pH cercanos a 10.

Dada la conductividad de los metales, los electrones migran fácilmente desde el ánodo, donde son liberados, hasta el cátodo donde son consumidos, y ambos pueden

estar muy alejados aunque en corrosión generalizada se encuentran, habitualmente muy próximos y hay una gran cantidad de ánodos y cátodos.

3.2. Pasivación

Desde el punto de vista termodinámico, la corrosión es un proceso inevitable, ya que el estado de equilibrio de los metales, es el combinado (normalmente con oxígeno) como se encuentran en la naturaleza los minerales. Convertir el mineral en metal puro, demanda una gran cantidad de energía, de la cual una parte quedará acumulada en el metal que tenderá espontáneamente a deshacerse de ella recombinándose con el oxígeno siempre disponible, o sea oxidándose. [10]

Sin embargo existen metales que en las condiciones en que se corroe el hierro, permanecen inalterables, como el caso del aluminio o el cobre. Esto tiene que ver con la calidad del óxido que forman, estos metales se combinan con el oxígeno sin incremento de volumen, por lo tanto se recubren de una capa de óxido adherente, que los protege de mayor corrosión; genera una capa superficial que los aísla del contacto con el oxígeno. En estas condiciones se dice que el metal está pasivado.

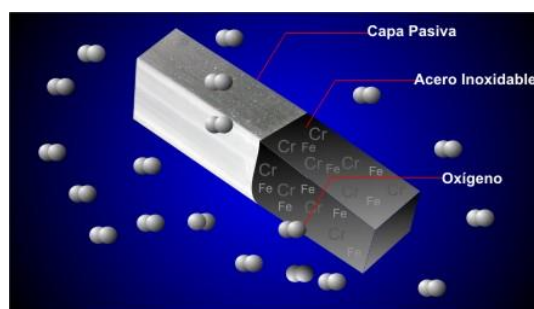


Figura 8: Pasivación de un acero inoxidable

Los aceros inoxidables, aleaciones de hierro, cromo y níquel, son inalterables porque en proporción mayor al 10 % el cromo forma su capa pasiva de óxido protegiendo al material. La afinidad del cromo por el oxígeno es tan fuerte que si la capa pasivante se destruye, por ejemplo por rayado, es inmediatamente regenerada.

El hierro forma una capa de óxido pasivante (llamado óxido negro) que es estable a pH elevados (del orden de 8 a 10) pero cuando el pH del sistema disminuye, se transforma en óxido férrico de característico color herrumbre, que como tiene un volumen mucho mayor que el metal que le da origen, se desprende en forma de láminas que exponen el metal a mayor corrosión de manera que el proceso continúa hasta la destrucción total del material.

La capa pasiva es destruida por un gran número de agentes químicos, entre los que sobresale el cloruro, ampliamente difundido en la naturaleza, o impurezas introducidas en el proceso de fabricación o manipulación del material. [11]

3.3. Potenciales normales de electrodos

Los potenciales de electrodo miden la tendencia de un metal a disolverse y se llama normal al potencial que toma el metal respectivo cuando está sumergido en una solución de sus propios iones que tiene una concentración de un ión gramo/litro (semicelda aniónica) formando una celda balanceada con el electrodo normal de hidrógeno, al que arbitrariamente se le asigna un potencial cero. Los potenciales normales son por lo tanto relativos.

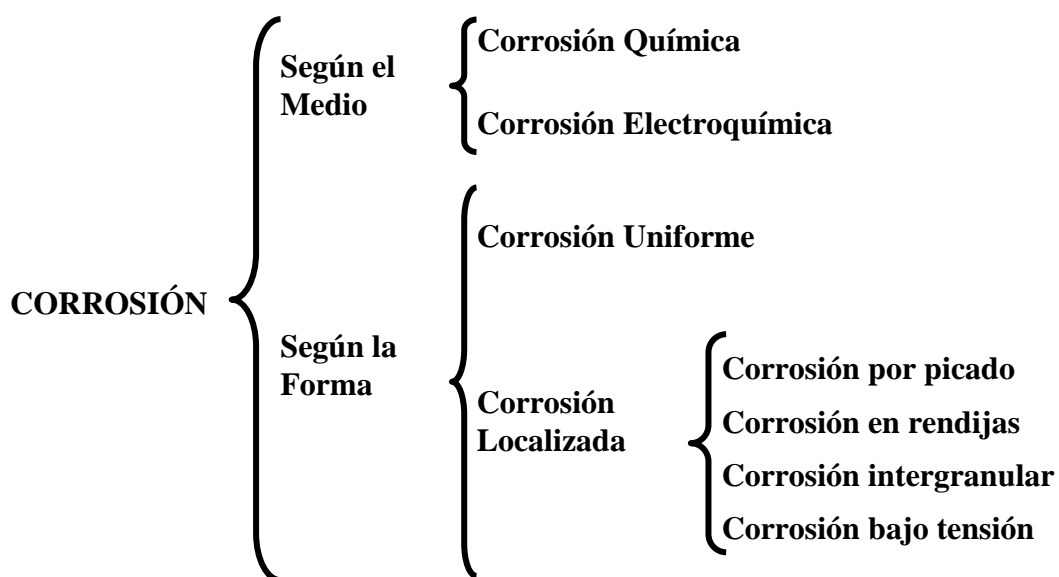
3.4. Formas de corrosión

El proceso de corrosión se inicia siempre por la heterogeneidad de las superficies y obviamente las superficies perfectas no existen. En la continuidad del proceso pueden influir varios factores, pero en la etapa inicial siempre se encuentra una heterogeneidad superficial.

Esas heterogeneidades pueden estar originadas por la presencia de impurezas o discontinuidad en la composición química de los productos expuestos en la interfase, por ejemplo en el caso de las fundiciones, el grafito será catódico respecto del hierro, microscópicas grietas y fisuras incluso bordes de grano son potencialmente el inicio de la corrosión. Un acero bien pulido será más resistente a la corrosión que uno mal pintado con una pintura antióxido. [10]

3.5. Clasificación de los procesos de corrosión en metales

Se presente a continuación una clasificación de los procesos de corrosión en metales



3.5.1. Corrosión química

Con esta denominación se estudian aquellos casos en que el metal reacciona con un medio no-iónico (por ejemplo oxidación en aire a altas temperaturas). Si se expone una superficie metálica limpia a la acción del oxígeno, el metal comenzará a reaccionar con el oxígeno formando óxidos. Por ejemplo una pieza de Fe (metal que presenta más de una valencia) calentada al aire seco, por encima de 500 °C se oxida con una apreciable velocidad formando una película con la siguiente estructura: [10]

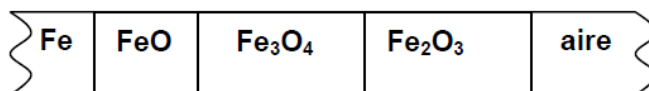


Figura 9: Formación de película de óxido de hierro.

Se han producido reacciones redox sin la intervención de iones en solución y no ha habido corrientes eléctricas recorriendo el metal.

Si el grado de corrosión se expresa como aumento de peso (por el óxido formado) por unidad de área, se observa que la corrosión se propaga en forma lineal con el tiempo.

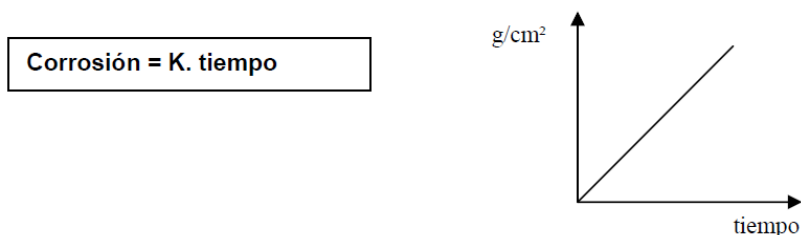


Figura 10: Propagación de la corrosión en función del tiempo.

3.5.2. Corrosión electroquímica

A temperatura ambiente la forma de corrosión más frecuente y más seria es de índole electroquímica, este tipo de corrosión implica un transporte de electricidad a través de un electrolito. En los procesos de corrosión electroquímica circulan, sobre el material expuesto a corrosión, corrientes eléctricas. Se demostró que durante la corrosión se cumplen las leyes de Faraday. [11]

Las causas más frecuentes de estas corrientes eléctricas son:

- El contacto de dos materiales diferentes, tal como ocurre con el hierro en contacto con el cobre, el aluminio en contacto con el cobre, el cobre en contacto con el zinc, etc. La unión de dos partes de un mismo metal mediante un material de soldadura.
- Presencia de fases diferentes de una misma aleación. Ej: aceros inoxidables.

- Presencia de óxidos conductores de electrones. Por ejemplo óxido de laminación en chapas de Fe.
- Diferentes grados de aireación de una pieza metálica.
- Corrientes inducidas por circuitos eléctricos mal aislados. Tal es el caso de corrientes vagabundas en estructuras metálicas enterradas.
- Impurezas, tensiones en el metal, etc.

Los factores anteriormente mencionados hacen que en el metal existan zonas de diferente potencial, es decir aparecen zonas anódicas y zonas catódicas (microelectrodos) que convierten al cuerpo metálico junto con el medio agresivo en un gran conjunto de micropilas electroquímicas. El medio agresivo puede ser la delgada capa de humedad que casi inevitablemente recubre a todo cuerpo expuesto al aire atmosférico.

3.5.3. Corrosión generalizada

3.5.3.1. Corrosión uniforme: El ataque se extiende en forma homogénea sobre toda la superficie metálica y la penetración media es igual en todos los puntos. Esta es la forma más benigna de corrosión pues permite calcular fácilmente la vida útil de los materiales corroídos. [12]

3.5.3.2. Corrosión en placas: Incluye los casos intermedios entre corrosión uniforme y corrosión localizada. El ataque se extiende más en algunas zonas, pero se presenta aún como un ataque general.

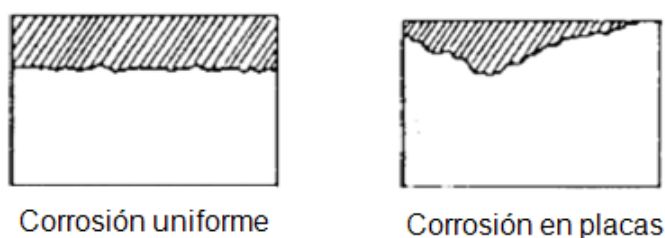


Figura 11: Corrosión uniforme y en placas.

3.5.4. Corrosión localizada

3.5.4.1. Corrosión por picaduras

Es la más peligrosa, ya que el proceso anódico se concentra en un sitio pequeño donde se alcanzan densidades de corriente muy elevadas, del orden de los $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Por su puesto, interesa que la zona anódica sea lo más grande posible (corrosión generalizada) de manera que las densidades de corriente bajas aseguren una baja velocidad de corrosión. [12]

Si la semicelda anódica está aislada la concentración de iones metálicos crecerá y el potencial de electrodo disminuye hasta que el proceso se detiene. Si en cambio los productos de la corrosión (por lo general óxidos hidratados) son poco solubles, precipitan dejando al electrolito en condiciones de recibir mas cationes. Estos óxidos pueden precipitar sobre el metal protegiéndolo (formando la capa pasiva), sobre todo se recubren la zona catódica aislándolo del oxígeno.



Figura 12: Corrosión por picaduras.

En el caso del hierro, aceros y fundiciones, el primer producto formado por la corrosión en el ánodo es el hidróxido ferroso, relativamente soluble, pero las áreas anódicas y catódicas habitualmente están muy próximas, por lo que si existe provisión de oxígeno los óxidos ferrosos pasan a férricos, bastante menos solubles que al precipitar, retiran del medio tanto iones metálicos como oxhidrilos, creando medio ácido favorable a la disolución del metal.

Estos óxidos insolubles crean una capa permeable, debido a su incapacidad para producir una cubierta compacta. Los iones ferrosos migran a través de ella por efecto osmótico, encontrando condiciones oxigenadas y produciendo más hidróxido férrico con el consecuente engrosamiento de la misma. Se forma entonces un microscópico pozo debajo del tubérculo, donde el electrolito será ácido, el proceso se hará continuo y muy peligroso ya que a la larga perforará el metal (picadura). [12]

Como el volumen del hidróxido férrico puede llegar a ser 20 veces mayor que el del metal disuelto, la formación de estas ampollas dificulta seriamente el paso del agua y llegar incluso a obstruir cañerías. Esto es lo que hace considerar que el levantamiento de la capa anódica de hidróxidos (ampollado) es la causa de la corrosión localizada.

La presencia de algunas sales en el agua, favorece el proceso corrosivo, especialmente en el caso del cloruro por la gran afinidad que este anion tiene por el hierro con el que forma cloruros y oxiclорuros muy solubles en medio ácido (ánodo) pero que en medio alcalino (cátodo) neutro e incluso débilmente ácido (pH entre 3 y 4) hidrolizan formando hidróxido ferroso que simultáneamente se oxida a férrico y precipita formando la ampolla.

Mecanismo de picado

Se presenta a continuación un clásico formato en el que se suele manifestar el mecanismo de picado. Aclarando que existen muchos otros, dependiendo del tipo de metal y electrolito donde se desarrolle, entre otros factores. [13]

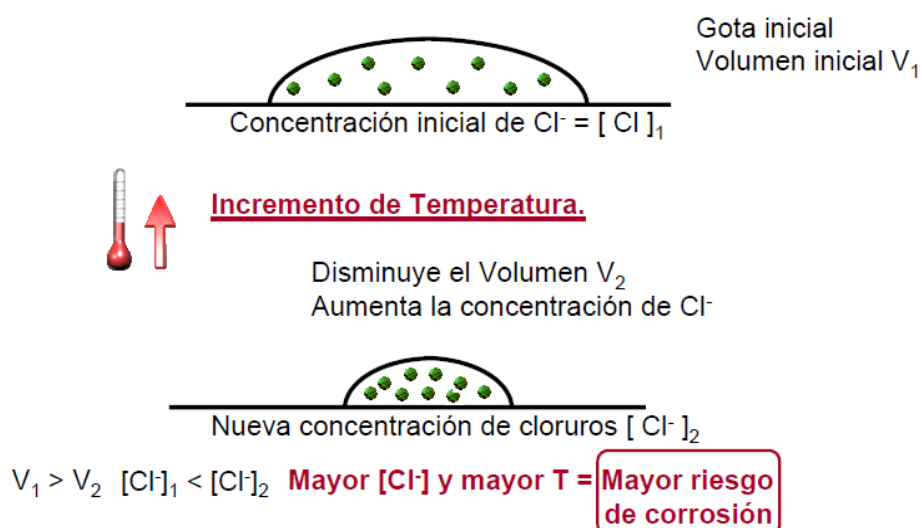


Figura 13: Mecanismo de picado.

Mecanismo de picadura incipiente:

- Formación de gota en rocío matinal.
- Concentración de cloruros en esta gota.
- Con el efecto del sol se evapora parte de la gota.
- En consecuencia aumenta la concentración de cloruros.
- El efecto del sol hace aumentar la temperatura.
- El aumento de la temperatura, aumenta el efecto de corrosión.

Otros factores:

- Acabado superficial muy rugoso acentúa la sensibilidad a la corrosión.
- Las abrasiones mecánicas por partículas sólidas en suspensión deterioran el acabado superficial y la rugosidad.

Dentro de una picadura, el medio corrosivo no se renueva con la misma facilidad que sobre el resto de la superficie, por lo que se puede producir acumulación de productos de reacción. Los iones metálicos, así como sus productos de reacción con el agua, se mueven por difusión en una solución salina (por ejemplo, de NaCl) que actúa como

electrolito soporte. La siguiente figura muestra un esquema de la situación generada. [11]

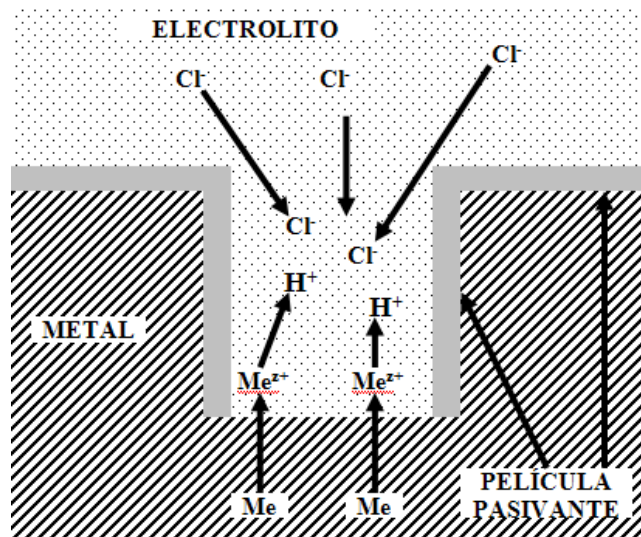
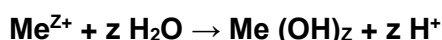


Figura 14: Esquema de reacciones dentro de una picadura.

Los iones metálicos disueltos se hidrolizan según la reacción



que produce aumento de la concentración de protones ($[\text{H}^+]$) en el interior de la cavidad. Esto implica la acidificación de la solución encerrada en ella, cuyo pH puede disminuir en varias unidades; si se ubica en un punto donde el óxido protector no es más estable, éste no volverá a formarse, manteniéndose la condición de disolución activa.

Este mecanismo constituye un proceso autocatalítico, donde la disolución primaria del metal genera condiciones para la continuación del fenómeno de corrosión localizada. La situación se agrava porque, a partir de la acumulación de cargas positivas en el interior del pit, los aniones agresivos tienden a migrar hacia la zona, debido a la atracción eléctrica. La concentración de iones suele ser tal que se supera el producto de solubilidad de la sal del anión con el metal, observándose una precipitación de la misma. [11]

La solución, así concentrada y ácida, puede entonces escapar de la picadura al estar sobresaturada; al mojar otras zonas de la superficie metálica, producirá nuevamente corrosión, ya que es un medio muy agresivo por su salinidad y su acidez. Por esto, es común observar que debajo de una picadura se producen otras en alineadas verticalmente.

Una vez formada una picadura, el hecho que el potencial disminuya a valores de zona pasiva no interrumpe inmediatamente el proceso, ya que la situación electroquímica en el interior de la cavidad sigue siendo activa, por lo menos hasta que el potencial de

electrodo interior sea inferior al de equilibrio metal/ion en medio ácido. Por lo tanto, al reducir el potencial de electrodo de un metal ya picado las corrientes seguirán siendo altas, hasta alcanzar un potencial llamado "Potencial de Repasivación" (E_{RP}), según el esquema de la siguiente figura.

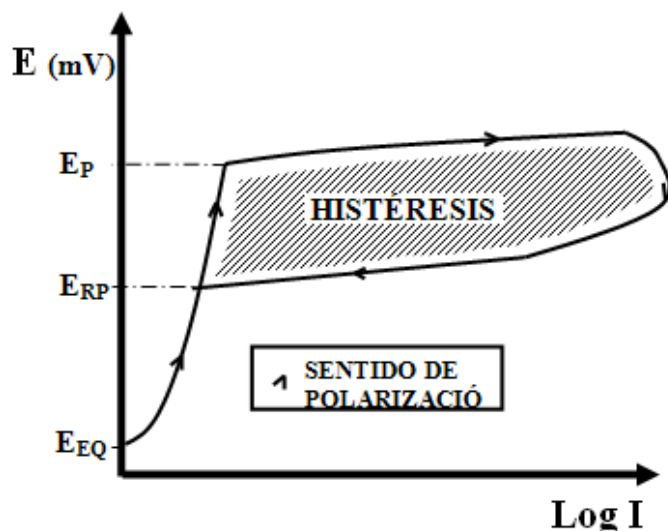


Figura 15: Histéresis para la repasivación de un metal ya picado.

La amplitud de la histéresis es una indicación de la susceptibilidad al picado, porque es una medida de la facilidad con que se produce el sistema autocatalítico. Incluso, en el caso de que la ruptura de la pasividad sea consecuencia de una acción no electroquímica, como un daño mecánico sobre la película protectora, la diferencia entre los potenciales E_P y E_{RP} indicará la posibilidad de que el metal recupere su inmunidad.

3.5.4.2. Corrosión por rendijas

En las zonas donde el medio corrosivo se encuentra encerrado (rendijas habituales tales como filetes de rosca, solapamiento de chapas, incrustaciones o debajo de depósitos), la química del entorno agresivo es controlada por las condiciones internas de la hendidura o grieta, que puede llegar a ser muy distinta de la existente afuera. [13]

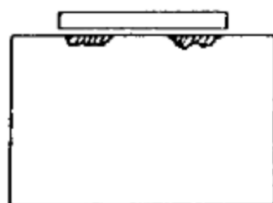


Figura 16: Corrosión por rendijas.

El mismo proceso de corrosión produce agotamiento del oxígeno, que se reduce a oxidrilo consumiendo las cargas que produce el proceso de disolución. En estas circunstancias, es posible que el metal pase de la zona pasiva a la activa, según el esquema de la figura que se muestra a continuación. [14]

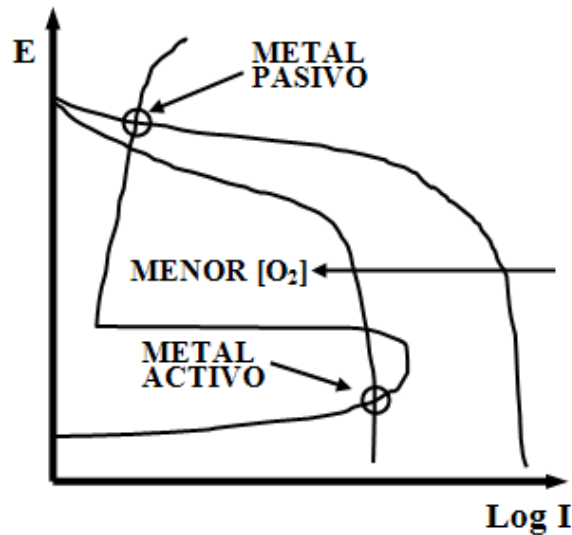


Figura 17: Esquema de situación electroquímica dentro de una rendija: pasaje de zona pasiva a activa por reducción de intensidad de reducción del oxígeno.

Entonces, dentro de la grieta el metal se disolverá activamente, constituyendo un ánodo en conexión con el resto del metal fuera de la rendija, donde puede también producirse la reacción. Como en el caso de picado, ésta es la situación más desfavorable desde el punto de vista de la corrosión. [14]

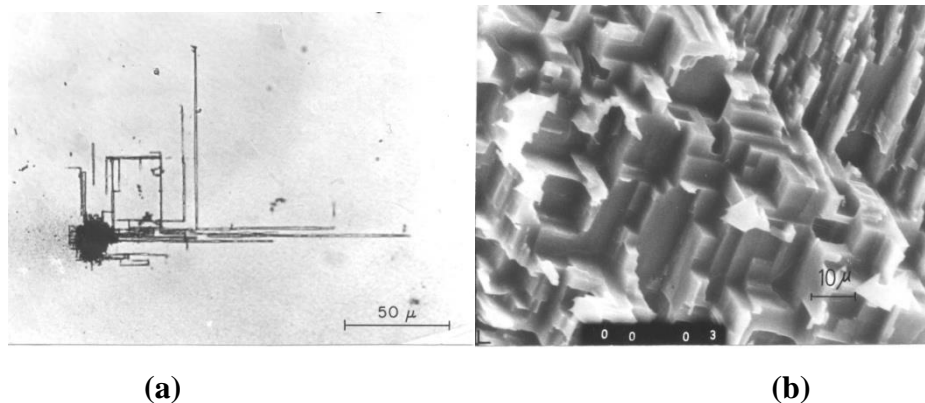


Figura 18: Apariencia cristalográfica del pitting en cloruros: (a) túneles; (b) fondo de un pit mostrando planos.

También como en el caso de picado, dentro de la rendija se genera una situación de acidificación localizada y mayor concentración salina, por lo que también se genera un mecanismo autocatalítico por el cual la capa pasivante no se regenera.

Sin embargo, la ocurrencia de esta forma de corrosión no está caracterizada por la necesidad de superar un potencial mínimo, ya que el acceso a la condición activa depende fundamentalmente de la geometría de la rendija.

Cuanto mayor sea la corriente de generación de iones disueltos y más difícil su migración, más fácil será la activación del mecanismo. Por esta razón, se ha definido un parámetro XI , producto de la distancia media de migración por la corriente, que se puede utilizar para parametrizar el proceso, según lo mostrado en el esquema siguiente. Cuanto mayor sea este producto, con más facilidad se mantendrán las condiciones de corrosión en la grieta.

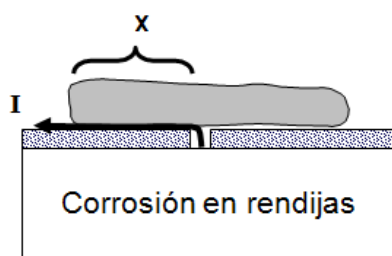


Figura 19: Definición del parámetro XI en una rendija.

Por lo expuesto, en el caso de la corrosión cavernosa las curvas de polarización cíclicas producen histéresis mucho mayores que en el caso del Picado. De hecho, la susceptibilidad medida prácticamente (mediante inmersión de probetas en agua de mar por tiempos prolongados) tiene una dependencia prácticamente lineal con la diferencia entre los potenciales de picado y de repasivación de distintos aceros.

3.5.4.3. Corrosión intergranular

A los aceros inoxidables con más del 0,03% de carbono que se le practican tratamientos térmicos inadecuados, se les genera una red de carburos. La exposición durante un tiempo razonable de los aceros en estas condiciones a temperaturas entre 400 y 800 °C, cuestión que se da en el caso de soldaduras de gran tamaño, por ejemplo, los hace susceptibles a la corrosión intergranular. En dichos casos el cromo se combina con el carbono, cuestión que debilita la capa pasiva en lugares puntuales. [15]

El hecho que el acero en estas condiciones sea susceptible a la corrosión intergranular no significa, que éste sea atacado necesariamente, no obstante se encuentra en un estado de sensibilización.



Figura 20: Corrosión intergranular.

Pero es sabido que estos aceros expuestos a medios agresivos consecuentemente serán atacados en mayor o menor medida.

Para salvar estos inconvenientes se debe evitar la precipitación de los carburos de cromo mencionados, actuando sobre las tres cuestiones siguientes:

- Utilizar aceros que contengan menos del 0,03 % de carbono.
- Utilizar aceros estabilizados, por ejemplo con elementos como el columbio o el titanio cuando se combinan con el carbono evitan las precipitaciones indeseadas.
- Realizar un recocido luego del proceso de elaboración y/o soldadura del acero. Este tratamiento consiste en calentar la pieza a una determinada temperatura con el objetivo de disolver los carburos. Seguido de un rápido enfriamiento que evite la nueva precipitación de los mismos.

3.5.4.4. Corrosión bajo tensión o intercristalina

La corrosión bajo tensión produce fallas por rajadura. El efecto combinado de tensiones mecánicas y condiciones corrosivas invariablemente toma la forma de un ataque muy localizado semejante al de craquelado. Las líneas de corrosión generalmente siguen los contornos de grano y el ataque comienza con los átomos del borde de grano, ligeramente más reactivos o contaminados con impurezas que han migrado hasta esos bordes. [16]



Figura 21: Corrosión bajo tensión.

Este ataque crea microfisuras o profundiza las existentes según el mismo mecanismo que la corrosión en grietas. Estas hacen más reactivos los átomos metálicos y además tienden a apartar los granos cristalinos facilitando el avance de la corrosión. La

interpretación de este proceso indica que son las zonas traccionadas las que presentan este tipo de corrosión.

Cuando un metal ha sido trabajado en frío, a una temperatura demasiado baja como para permitir que los átomos se acomoden, seguramente habrá tensiones internas y este tipo de corrosión es posible.

Así un alambre trefilado en frío tendrá una superficie traccionada por la expansión del alambre al dejar la matriz, mientras que el interior estará comprimido, en un recipiente a presión la falla comenzará en el exterior de la pared metálica traccionada. [17]

CAPÍTULO 4: PROCESOS SUPERFICIALES

4.1. Introducción

En gran medida la resistencia de los materiales depende de sus características superficiales, ya que esta es la que debe soportar los ataques del medio ambiente al que se encuentra expuesta la pieza en cuestión. Alguno de estos ataques pueden ser la erosión, corrosión, desgaste, fricción, entre otros.

Existe un conjunto de técnicas de modificación superficial asistidas por plasma que permiten realizar modificaciones, limpiezas, cambios químicos o morfológicos. También existe un grupo de técnicas asistidas por plasma dedicadas a la modificación volumétrica, que incluye, entre otras, soldadura, corte, etc.

Es importante resaltar que todas las técnicas mencionadas son motivo de estudio permanente en busca de optimización de los recursos y fundamentalmente encontrar nuevas tratamientos para que los materiales puedan estar a la altura de las exigencias de la industria.

A través del uso de las técnicas asistidas por plasma es posible modificar superficies de materiales utilizando gas ionizado como medio para tal fin. Se pueden realizar distintos tratamientos en función del tipo de plasma a emplear, los cuales se han clasificado en el siguiente diagrama. [19]

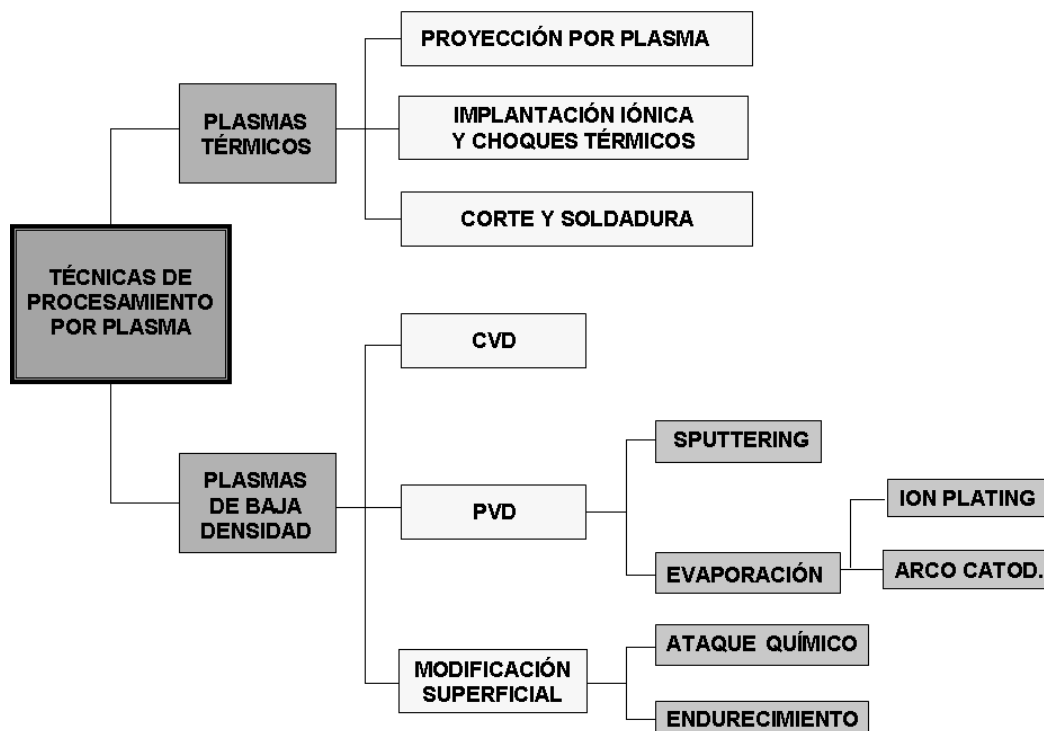


Figura 23: Técnicas de procesamiento superficial asistidas por plasma [19]

Tal como se observa en la figura 23, para realizar los tratamientos pueden emplearse plasmas de baja densidad (o plasmas fríos) con el cual los electrones no alcanzan el equilibrio termodinámico con las demás especies; o por medio de plasmas térmicos (o plasmas de alta densidad) los que contienen todas las especies en equilibrio termodinámico [19].

Los plasmas térmicos producidos por antorchas de plasma a presión atmosférica, poseen bajo grado de ionización y alta temperatura (entre 10.000 y 15.000 °C). La alta energía térmica en juego los hace aptos para procesos de corte y soldadura de materiales y para la deposición de recubrimientos por proyección [20].

Los plasmas de baja densidad (entre 1 y 10^{-3} mbar) presentan baja energía térmica pero los electrones libres poseen gran energía cinética (aprox. 1 eV). Estas dos propiedades son fundamentales para el procesamiento de materiales:

1. Debido a su baja energía térmica el plasma no eleva significativamente la temperatura del material procesado y a veces es posible hacerlo a temperatura ambiente. Cuestión que aumenta la cantidad de materiales que pueden tratarse con este tipo de plasmas.
2. La alta energía cinética de los electrones libres les permite la activación de especies químicas reactivas en fase gaseosa por colisiones inelásticas. Esta actividad química resultante puede producir la formación de:
 - un compuesto químico superficial sobre un material inmerso en el plasma (recubrimiento).
 - especies activadas que reaccionan con el material superficial y eliminando de manera selectiva determinadas especies de la superficie (limpieza y control topográfico superficial).
 - especies activadas que pueden difundir en el material y reaccionar químicamente dentro del mismo, formando nuevas fases que modifican sus propiedades mecánicas y químicas superficiales (nitruración por plasma) [20].

Por último, respecto a los plasmas de baja densidad, es dable destacar que estos pueden producir un bombardeo de iones positivos sobre el material procesado, controlando el potencial eléctrico del material con respecto al plasma.

Esto presenta grandes ventajas, ya sea a la hora de la limpieza de los materiales, como en la obtención misma de los recubrimientos mejorando las propiedades mecánicas. Es decir se utiliza para limpiar el sustrato antes y durante la deposición, aportando la energía térmica necesaria para favorecer la movilidad y difusión de las especies en deposición. Esto mejora la solidez y adherencia del recubrimiento [20].

Algunas de las ventajas en el uso de este tipo de plasma se asocian con:

- Menor tiempo de proceso y ahorro de energía.
- Al trabajarse con temperaturas bajas aumenta el rango de materiales tratables

- Ausencia de residuos
- Control del proceso de deposición a partir de parámetros eléctricos e hidrodinámicos [21].

Los recubrimientos pueden ser PVD (deposición física en fase de vapor), CVD (deposición química en fase de vapor) y la modificación superficial, que a partir de la difusión de elementos químicos, pueden quedar en solución o formar compuestos. Ejemplo de estos procesos son la carburación, nitrocarburación, nitruración o borados iónicos [21].

La deposición física en fase de vapor (PVD) se basa en los procesos clásicos de evaporación y de sputtering para generación de vapores para la formación del recubrimiento. A estos vapores pueden adicionarse diferentes gases que aportan especies reactivas para la formación de recubrimientos compuestos (TiN, TiC, TiAlN, etc.). El PVD puede ser no reactivo o reactivo [20].

En la deposición química en fase de vapor (CVD) son los electrones libres y energéticos del plasma los que proveen la energía necesaria de activación, mientras que sus especies pesadas permanecen a una temperatura relativamente baja, hasta el punto de poder realizarse a temperatura ambiente en algunos casos [20].

4.2. Nitruración iónica asistida por plasma

En este tratamiento termoquímico asistido por plasma, los aceros se exponen a las especies activas para que estas puedan ser absorbidas por la superficie de los mismos [21].

El proceso de difusión que experimentan estas especies, una vez introducidas en la superficie, responde a la Ley de Fick, la que expresa que el flujo de partículas (Γ) es proporcional al coeficiente de difusión (D) (dependiente de la temperatura y tipo de acero) y el gradiente de densidad de la especie difundida en la superficie (∇n). Es decir $\Gamma = D \cdot \nabla n$ [21].

El reactor consiste de una cámara de vacío, en donde se ubican las piezas a tratar. En un gas por medio de una descarga de corriente alterna, continua o continua pulsada se genera el plasma. El gas mencionado es una mezcla de gases puros N_2 , H_2 , NH_3 , los que son ingresados a baja presión. A partir de la diferencia de potencial aplicada se enciende la descarga entre cátodo (pieza a tratar) y un ánodo auxiliar [21].

La disposición eléctrica es análoga a un diodo con su ánodo a tierra (que puede ser la cámara misma). La siguiente ilustración es la responsable de reflejar lo explicado

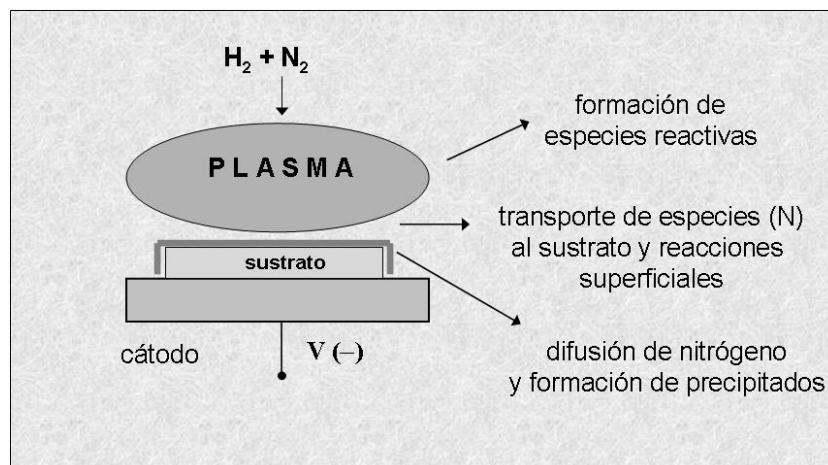


Figura 24: Proceso de difusión asistida por plasma [19]

Algunas de las especies activas que se producen en el plasma son, entre otras, N^+ (ión Nitrógeno) y N^{2+} (Nitrógeno molecular ionizado). Estas se aceleran debido al efecto del campo eléctrico hacia la zona catódica (potencial negativo); estos iones al colisionar con las moléculas del gas, pierden su carga positiva y alcanzan la superficie de la pieza como átomos N para difundirse por temperatura hacia el interior del material.

La pieza a tratar eleva su temperatura por efecto Joule, pues a través de ella circula una corriente de iones y la colisión de estos sobre la superficie propician este efecto. Sin embargo se incluye una fuente de calor adicional como lo son las resistencias calefactoras o pantallas radiantes.

El nitrógeno encuentra la posibilidad de pasar de una fase gaseosa a una solución sólida gracias a que en la interfase plasma – superficie se producen reacciones gas – sólido. Asimismo estas especies activas cuentan con la energía cinética necesaria para bombardear la superficie y producir el sputtering.

La función del nitrógeno es suministrar las especies de nitruración, mientras que la existencia de hidrógeno hace más eficiente el proceso, pues algunas de sus tareas son actuar como gas sputtering y colisionar con las moléculas de nitrógeno para favorecer la generación de electrones y especies activas. [21]

Tal como se expresa en la siguiente figura la superficie de base ferrítica nitrurada por este método esta conformada por dos capas fácilmente distinguibles.

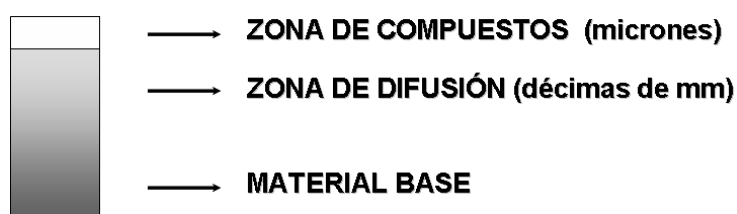


Figura 25: Efecto en la superficie tratada [19].

Una de ellas, la superior, llamada zona de compuestos, aloja nitruros en un espesor que puede valer decenas de micrones, dependiendo de los parámetros de tratamiento y duración del ensayo. Esta capa le confiere a la superficie una dureza muy superior a la que posee el material base, con el consecuente aumento en la resistencia al desgaste.

La otra capa se denomina zona de difusión porque el nitrógeno localiza en solución sólida intersticialmente, con lo que solo se pueden apreciar algunos precipitados de este. El espesor de esta capa puede alcanzar los 500 micrones, pero no presenta una interfase definida con el material base. Mejora la resistencia al desgaste y a la fatiga, y dureza en profundidad.

En el caso del acero inoxidable, nitrurándolo a 300 – 400° C, se logra una capa de varios micrones como zona de sobresaturación de nitrógeno con tensiones residuales de compresión, que como se ha remarcado eleva la resistencia al desgaste, además de mantener libre el cromo necesario para la pasivación de la superficie [22].

Además, en estos aceros inoxidables, es necesario el sputtering previo a la nitruración, y sobre todo en los tratamientos a bajas temperaturas, pues es el proceso responsable de retirar el óxido de cromo pasivante y limpiar la superficie para que se pueda difundir el nitrógeno en forma más eficaz. Este proceso de limpieza se realiza con hidrógeno y argón, y durante el desarrollo del mismo debe mantenerse constante la proporción de esta mezcla de gases [21].

4.3. Deposición física en fase de vapor (CVD)

La deposición química en fase vapor (CVD, Chemical Vapour Deposition) consiste en la formación de una película sólida sobre alguna superficie a partir de la reacción química de especies (moléculas, átomos, iones, moléculas y átomos excitados, radicales libres, etc.) en la fase gaseosa. Es una técnica que se ha extendido rápidamente desde sus orígenes (comienzo de siglo) debido a algunas ventajas importantes:

- versatilidad para depositar gran cantidad de elementos y compuestos;
- posibilidad de lograr estructuras multicapas y gradientes de concentración con gran exactitud.

La manera de lograr la temperatura necesaria para la síntesis y deposición del material es proporcionada por calentamiento resistivo, pero a veces estas temperaturas son lo suficientemente elevadas para afectar las propiedades del sustrato. Por eso surgen en 1974 como más ventajosas las técnicas asistidas por plasma, que reemplazan la energía térmica por energía eléctrica. A los primeros procesos, que aún se usan en la actualidad para ciertas aplicaciones, se los llama CVD térmicos y a los segundos, de amplia aplicación industrial de momento, Plasma CVD o con las siglas PACVD y PECVD (Plasma Assisted o Plasma Enhanced CVD). [23]

Por ejemplo, para depositar nitruro de titanio, de amplio uso para endurecer superficies de herramientas, los procesos CVD térmicos requieren entre 900 y 1100 °C y los de Plasma CVD, sólo 500 °C. [24]

4.3.1. Descripción del proceso

En el CVD térmico, los gases utilizados como precursores para síntesis y deposición de una película pasan por las siguientes etapas:

1. Transporte de los gases a reaccionar hasta la zona de deposición
2. Transporte de los reactivos a la superficie del sustrato
3. Adsorción de los reactivos en la superficie
4. Reacciones físico-químicas que llevan a la formación de la película
5. Desorción de subproductos de la reacción
6. Transporte de ellos a la corriente gaseosa
7. Transporte de ellos fuera de la zona de deposición y de la cámara de reacción

El proceso PECVD (asistido por plasma) tiene una diferencia: una fracción de los gases precursores se disocia y se excita por impacto electrónico en el plasma creando las especies reactivas, que luego siguen los pasos de 2 al 7 junto con el resto de los gases precursores, que tendrán una velocidad de reacción y deposición mucho menor. Por esta razón desaparece la necesidad de altas temperaturas. Además, los iones presentes en el plasma bombardean la superficie del sustrato, modificando la cinética de deposición debido a que rompen ligaduras débiles de especies reactivas adsorbidas, favorecen la migración sobre la superficie de átomos adsorbidos y remueven contaminantes antes y durante la reacción. En algunos casos la energía de los iones que bombardean el sustrato puede afectar la formación de la película permitiendo o no la aparición de determinadas fases. El principio operativo del proceso se esquematiza en la figura 26. Vale aclarar que aun en PECVD, la superficie siempre se calefacciona en forma resistiva para acelerar los procesos y mejorar la calidad de la película. [25]

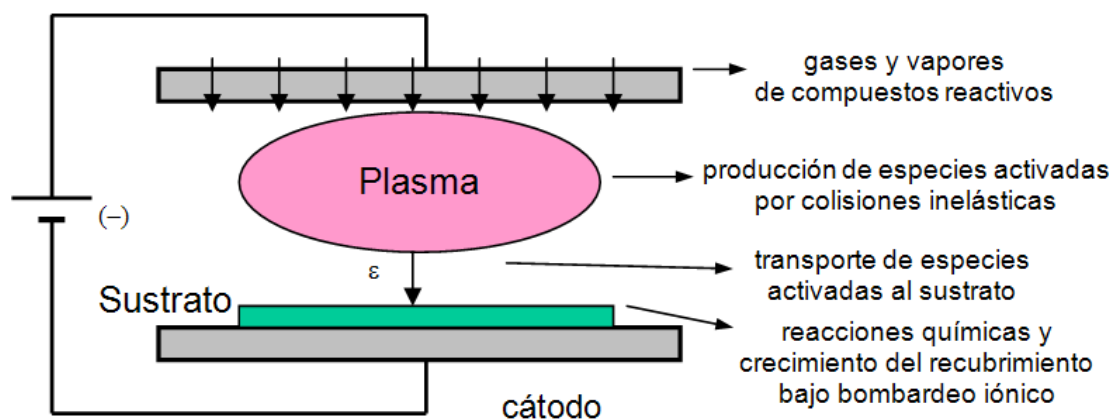


Figura 26: Proceso CVD.

Las técnicas CVD se dividen en dos grandes grupos: CVD directo o remoto, según que todos los constituyentes de la mezcla gaseosa estén simultáneamente activados por el plasma o no, respectivamente. Por último, los reactores de Plasma CVD se dividen en dos tipos, según su geometría y la manera en que fluyen los gases:

1. reactores de electrodos planos paralelos y flujo radial
2. reactores tubulares inductivos o capacitivos

4.3.2. Recubrimientos y aplicaciones

Entre los recubrimientos obtenidos con la técnica de CVD asistida por plasma se encuentran compuestos como nitruros, carburos y óxidos, así también como diamante. Se presentan a continuación algunos de los ejemplos más comunes.

Los nitruros son caracterizados por su dureza, los más utilizados son los nitruros de silicio (Si_3N_4), de boro (BN) y de titanio (TiN). Las películas de Si_3N_4 se usan como capas de pasivación, barreras de difusión, máscaras para resinas, en la formación de polvos para sinterizado de partes estructurales refractarias resistentes (partes de corte). Las películas de BN son similares a las anteriores pero se utilizan más como materiales refractarios debido a que el BN sublima recién a $3000\text{ }^\circ\text{C}$, es muy resistente químicamente, tiene baja densidad (2.25), baja dureza y gran lubricidad como el grafito. Los recubrimientos de TiN son muy conocidos por su alta dureza, resistencia al desgaste y a la erosión, aplicables a todo tipo de herramientas de corte. Sin embargo es también muy utilizado como barrera de difusión en semiconductores (Si-Al), como protección para la corrosión en ambientes salinos y hasta en joyería por su clásico color oro.

Entre los carburos se puede mencionar al TiC, SiC, B_4C y WC. El TiC, similar pero más duro aún que el TiN, es un refractario que se utiliza para recubrir herramientas de corte. En cambio el SiC se caracteriza por su alta conductividad térmica, resistencia a la oxidación, dureza, baja expansión térmica y una temperatura de fusión de $2700\text{ }^\circ\text{C}$.

Se utiliza mucho en aplicaciones refractarias y nucleares (revestimientos en contenedores).

Los óxidos obtenidos por CVD son cerámicos caracterizados por su transparencia óptica, alta resistencia eléctrica, baja conductividad térmica, diamagnetismo y estabilidad química. Las películas más utilizadas son SiO₂ y TiO₂. El primero es un dieléctrico empleado en microelectrónica y también como protección de elementos ópticos contra la abrasión. El TiO₂ tiene una temperatura de fusión de 1850 °C y se usa en aplicaciones ópticas debido a su alto índice de refracción, por ejemplo recubrimientos antireflectantes y guías de onda ópticas.

Finalmente, también se puede depositar diamante, material de alta conductividad térmica, transparente, resistente químicamente, de altísima dureza, que forma una película de alta resistencia al desgaste y a la abrasión, y baja fricción. Sus aplicaciones abarcan distintos campos: máquinas textiles, superficies de rodamientos, herramientas de precisión. En este momento se logran por CVD películas denominadas DLC (Diamond-like Carbon, carbono símil diamante) pero aún hay bastantes problemas de adherencia. [26]

4.4. Deposición química en fase de vapor (PVD)

La Deposición Física en fase Vapor PVD (Physical Vapour Deposition) es junto a CVD una de las técnicas más utilizadas en la generación de recubrimientos finos, especialmente cerámicos sobre herramientas de corte.

La diferencia entre PVD y CVD está dada fundamentalmente en el mecanismo para generar y transportar el vapor del material, y la forma en que luego será depositado sobre el sustrato. Los procesos PVD puros, como lo indican sus siglas, utilizan medios físicos para obtener directamente las especies de un material denominado blanco, evaporarlas y depositarlas sobre el sustrato, es decir no hacen falta reacciones químicas para sintetizarlas de algún otro compuesto gaseoso como en CVD.

Es un proceso que demanda poca temperatura (entre 200 y 500 °C), por ello se aplica fundamentalmente a materiales que no pueden estar expuestos a altas temperaturas para no experimentar un cambio de fase inconveniente (como el acero rápido, por ejemplo).

Como contraparte, dado que el transporte de las especies se realiza por medios físicos, es necesario alto vacío para que el camino libre medio de los átomos y moléculas supere la distancia blanco-sustrato y las dimensiones de la cámara de trabajo.

Sin embargo, la ventaja de la baja temperatura (con las facilidades técnicas que ello implica) y la ausencia de residuos de las reacciones químicas, han estimulado el crecimiento de las técnicas de PVD, siendo hoy dominadoras en algunas áreas como la de recubrimientos de nitruros y carbonitruros de titanio sobre herramientas de acero.

4.4.1 Técnicas de PVD

Los procesos básicos de deposición por PVD son evaporación, "sputtering", plateado iónico ("ion plating") y PVD por arco. Sin embargo existen múltiples variaciones de cada técnica y combinaciones entre ellas. Inclusive se podría decir que las divisiones son dos, si se considera la manera en que se obtienen las especies que compondrán el film: evaporación y sputtering. Ion plating, obtiene las especies de igual manera pero cambia la forma de deposición, y el PVD por arco es una evaporación combinada con la ionización.

En la evaporación, por calentamiento resistivo o por bombardeo electrónico de alta energía, se funde el material que será luego depositado al condensarse sobre el sustrato. En "sputtering", el bombardeo de un material "blanco" con iones incidentes permite arrancar átomos del material que luego serán depositados en el sustrato. El proceso de "ion plating", además de generar los iones el material blanco en un plasma, el sustrato se coloca a potencial negativo para acelerar los iones del material blanco hacia el sustrato favoreciendo la formación de un film más compacto y con mejor "intermixing" (entremezclado).

Como se aprecia en la descripción anterior, los procesos PVD son eminentemente físicos, lo que no quiere decir que no estén presentes algunas reacciones químicas elementales producidas en la interfase sustrato-film o en los procesos de evaporación-condensación; pero en ningún caso representan una parte fundamental del proceso ni tienen la complejidad de las reacciones químicas de los procesos CVD. [27]

4.4.1.1 Procesos de Evaporación

La evaporación en vacío es uno de los métodos más extendidos para depositar filmes finos. Como lo dice su nombre, la técnica consiste en la vaporización de un material sólido (calentándolo a altas temperaturas) que luego será condensado sobre un sustrato frío para formar una película delgada. Para el calentamiento del material se utilizan una diversidad de métodos, el más simple y común es poner el material en una "canasta" de filamentos que será calentado eléctricamente; a veces el mismo material se coloca forrando a los filamentos. También se puede evaporar el material en forma directa, pasando corriente por él o enfocando un haz de electrones sobre él. Y en el caso de cerámicos, se calientan indirectamente colocándolos en un soporte metálico.

Las especies evaporadas, en el caso de elementos, consisten en átomos neutrales salvo S, Se, Te, Bi, P, Sb y As que se vaporizan en la forma de "clusters" poliatómicos (aglomerados). En el caso de aleaciones y compuestos la vaporización está acompañada generalmente por disociación o descomposición debido a las diferencias en las presiones de vapor de los componentes o de inestabilidad térmica. Sin embargo si los constituyentes son igualmente volátiles ocurre una deposición coherente. [27]

4.4.1.2. Procesos de Sputtering

Además de la evaporación térmica, las especies en fase vapor pueden ser creadas arrancando mecánicamente átomos o moléculas de la superficie de un material mediante un bombardeo con iones energéticos y no reactivos. Este proceso se denomina en inglés sputtering, y como no es común referirse a él con alguna palabra en castellano, se seguirá utilizando dicho término en este apunte de aquí en más.

El proceso de sputtering no sólo representa la base de muchas técnicas de deposición sino que es empleado ampliamente en la limpieza de sustratos previa a otros tratamientos de deposición de películas delgadas. Dos de sus características son:

- a) Las especies arrancadas son en general neutrales.
- b) La eficiencia o la velocidad del proceso depende de muchos factores, a saber: energía y masa de los iones incidentes (tiene un máximo si los iones incidentes y del blanco son de igual peso), número atómico del blanco, temperatura del blanco, ángulo de incidencia de los iones, (tiene un máximo para un ángulo de incidencia cercano a 70 grados), elementos aleantes o compuestos.

Variaciones del proceso de sputtering tradicional han permitido superar varias de sus limitaciones, fundamentalmente al poner el sustrato a potencial o negativo o incluir campos magnéticos para obtener una mayor aceleración de los iones. Según los iones sean generados en un plasma (descarga glow) o provengan de una fuente de iones auxiliar, los procesos se denominan sputtering en una descarga glow (glow discharge sputtering) o sputtering asistido por haz de iones (ion beam sputtering). Un esquema de un proceso "glow discharge sputtering" se presenta en la figura 27. [27]

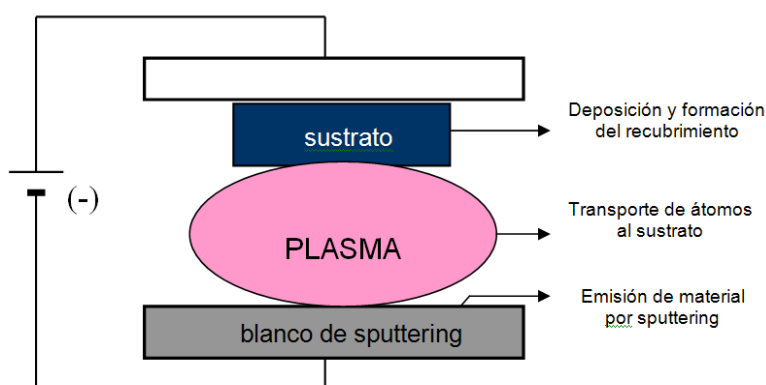


Figura 27: Proceso de sputtering no reactivo.

4.4.1.3. Procesos de Ion Plating

Podría considerarse como una variación de un proceso de sputtering asistido por una descarga glow o de un proceso de evaporación activado, pero por su origen y desarrollo se lo trata generalmente por separado.

Este proceso consiste fundamentalmente evaporar el material blanco mientras se bombardea simultáneamente el sustrato, colocado a tensión negativa para atraer los iones, lo que asegura una energía suficiente para una buena "intermixing" recubrimiento-sustrato. La evaporación del blanco se logra por el bombardeo con un cañón electrónico o por un cátodo frío o caliente. Es decir la deposición se obtiene por evaporación pero el sustrato es el cátodo de una descarga para que el film sea simultáneamente depositado y limpiado por sputtering, formando capas compactas y adherentes (ver figura 28).

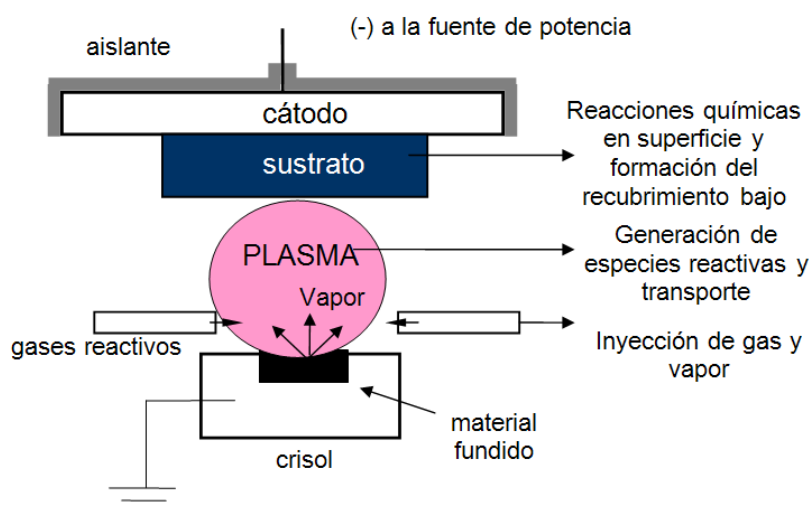


Figura 28: Proceso de ion plating.

4.4.1.4. Procesos PVD por arco catódico

Una combinación de ARE (Active Reactive Evaporation) e IP (Ion Plating) se ha desarrollado en los años 70; es conocida como ARIP (Activated Reactive Ion Plating). Son conocidos también en forma genérica con el nombre de procesos Arc-PVD, dado que utilizan descargas tipo arco en gases donde los electrones se generan desde un cátodo caliente.

El arco se mantiene por generación de calor vía bombardeo iónico o un filamento caliente. Este tipo de procesos ha alcanzado un auge importante debido a la posibilidad de obtener grados de ionización y corrientes iónicas muy elevados. A bajas presiones el arco no se forma en todo el cátodo sino en zonas microscópicas (1-3 μm) y durante nanosegundos; allí las densidades de corriente son muy elevadas (10 $\text{A}/\mu\text{m}^2$) y el metal es evaporado, las partículas son ionizadas y aceleradas, todo en un sólo paso del proceso. Se suele trabajar con tensiones de 10-50 voltios y el plasma generado sostiene la descarga. Un diagrama de un proceso Arc-PVD se observa en la figura 29. [27]

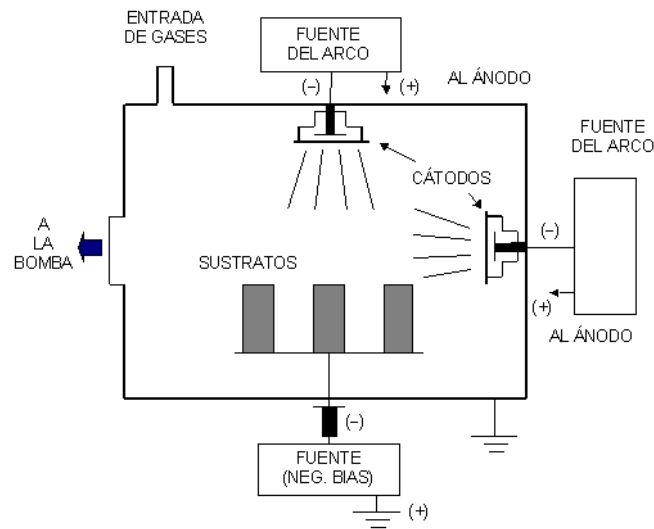


Figura 29: Esquema de un proceso PVD por arco.

La deposición es eficiente debido al alto grado de ionización y las altas energías de los iones, resultando en un 30-50 % de eficiencia contra 2-8 % de Ion Plating, Magnetron Sputtering y Evaporación Reactiva. Otras características de este proceso son:

- se producen iones en diferentes estados de carga;
- alta energía de los iones: entre 10 y 100 eV;
- se forman películas de alta calidad, en cuanto a morfología y adherencia;
- altas velocidades de deposición;
- temperaturas de proceso bajas.

De estas cualidades se infieren las tres grandes ventajas de los procesos de PVD por Arco: el sustrato se puede mantener a temperaturas bajas (menores que 200 grados), debido a su eficiencia es un proceso rápido (3 μm en dos horas por ejemplo) que permite tratar sustratos de gran tamaño y la película tiene excelente adherencia y densidad. Por ejemplo se puede depositar TiN sobre acero a menos de 200 °C.

CAPITULO 5: REVISION DE ANTECEDENTES

Los aceros inoxidables presentan diferentes aplicaciones en distintas industrias, así es como el AISI 316L que tiene muy buena resistencia a la corrosión en medios clorurados, cuenta con prestaciones por ejemplo en la industria médica siendo un material adecuado para la construcción del instrumental quirúrgico así como para implantes, prótesis, entre otros. En el caso particular de este acero, la comunidad científica se encuentra preocupada en la búsqueda de distintos tratamientos de endurecimiento para mejorar sus propiedades mecánicas y tribológicas, sin que ello signifique una merma en su resistencia a la corrosión.

En el caso de los martensíticos, como el AISI 420, que son de uso industrial masivo se busca un comportamiento mecánico similar a los ferrosos conjuntamente con buena resistencia a la corrosión. Este acero adquiere la dureza máxima después del tratamiento térmico de austenización y temple, que lo transforma en martensítico, y si el revenido posterior se hace a temperaturas alrededor de 300 °C, se obtienen buenas propiedades mecánicas, se evita la fragilidad de revenido, no se favorece la formación de carburos, y su resistencia a la corrosión sigue siendo aceptable, aunque menor a los de la serie 300. En general, los martensíticos encuentran prestaciones en la industria del petróleo, gas y alimentación, así como en muchas áreas de ingeniería, incluyendo aplicaciones como: ejes, resortes, paletas, piezas para válvulas, instrumental quirúrgico, cuchillería, alabes de turbinas, moldes para vidrio y plástico, pistones, etc.

Es sabido que la nitruración por cualquier método produce un aumento de dureza y por ende aumenta la resistencia al desgaste, pero no siempre permite mantener la resistencia a la corrosión en el caso de aceros inoxidables.

En los próximos párrafos se presentan los antecedentes con los que cuenta el GIS en el estudio de la corrosión de aceros inoxidables nitrurados y recubiertos, del mismo tipo de los que fueron motivo de estudio en este proyecto.

Los investigadores del GIS [28] han trabajado con aceros inoxidables martensíticos y endurecibles por precipitación como los M340®, N695 y Corrax; que nitruraron a bajas temperaturas, de manera de poder conservar las propiedades anticorrosivas. No encontraron los resultados esperados, lo que atribuyeron a los carburos de cromo formados durante el tratamiento térmico previo y a los nitruros formados durante la nitruración. Tales compuestos disminuyen el cromo libre en la superficie, lo que dificulta la formación de la capa pasiva protectora. Luego en oportunidad de comparar resultados de corrosión entre dos aceros martensíticos, nitruraron muestras de M340® y el M333® [29]; se volvió a encontrar un mal comportamiento a la corrosión para estos aceros en dichas condiciones.

En el caso de los aceros inoxidables endurecibles por precipitación, no hay mucha literatura disponible acerca de la nitruración iónica y la afectación a la corrosión. Sin

embargo en el GIS se ha realizado la nitruración iónica a 390°C de un acero inoxidable endurecible por precipitación, el THYROPLAST PH X SUPRA® de la marca ThyssenKrupp [30]. Encontraron una dureza con valores entre 1000 y 1200 HV luego de la nitruración iónica, mientras que las capas modificadas midieron entre 12 y 15 micrones; luego de 12 horas de proceso. La resistencia a la corrosión fue afectada luego de la nitruración en las zonas del borde de la probeta, mientras que en los ensayos de erosión-corrosión evidenciaron una superficie más resistente, debido al incremento de la dureza. Demostraron también que a esa temperatura una presión parcial de nitrógeno de 25% es algo perjudicial para la resistencia a la corrosión mientras que disminuyendo el contenido de nitrógeno al 20% los resultados a la corrosión mejoran acercándose al comportamiento de la probeta patrón, sin nitrurar, mientras que el espesor de capa se mantienen así como su resistencia al desgaste.

Han sido satisfactorios los resultados del análisis de desgaste y corrosión de probetas de otro de los aceros inoxidables endurecibles por precipitación (Corrax) tratado con la combinación de nitruración iónica usando un plasma pulsado y recubrimiento obtenido con la técnica de CVD asistido por plasma de radio frecuencia. En este estudio [31] se recubrieron probetas sin nitrurar, sólo con tratamiento térmico, con tres recubrimientos diferentes: SiO_x, SiC y SiN. También se recubrió con uno de ellos (SiO_x) un grupo de probetas previamente nitrurado. Analizaron las propiedades de corrosión midiendo el potencial de corrosión en circuito abierto en un electrolito de NaCl y con ensayos en cámara de niebla salina, según norma ASTM B117. Encontraron que la resistencia a la corrosión aumenta en las todas las probetas recubiertas, comparada con la probeta patrón y la probeta sólo nitrurada. Sin embargo en el ensayo de erosión, las probetas con tratamiento dúplex, resultaron con una resistencia al desgaste mayor que las recubiertas sin nitrurar y la nitrurada solamente. De esta forma demostraron la ventaja del soporte mecánico de la capa nitrurada para el recubrimiento duro, dado que en las probetas solo recubiertas sin nitrurado previo, el recubrimiento se rompió durante el ensayo.

La nitruración iónica de aceros inoxidables de alto cromo, como el N695, aumenta la dureza por la formación de una capa rica en nitrógeno, pero deteriora la resistencia a la corrosión, evidenciado en las pruebas de corrosión realizadas en los laboratorios del GIS. Como resultado del proceso de nitruración obtuvieron una capa de un espesor de decenas de micrones pero sin embargo frágil, poco resistente y de baja adherencia que no fue capaz de soportar el ensayo de desgaste [32]. A similares conclusiones arribaron Dalivón y coautores [33] quienes también nitruraron por plasma el acero N695 durante 10 horas a 300°C y estudiaron la influencia del tratamiento térmico previo al de nitruración en el comportamiento a la corrosión por picado; encontraron que la resistencia a la corrosión por picado disminuyó fuertemente en las probetas revenidas a mayor temperatura (320 °C), debido a la mayor precipitación de carburos de diferentes contenidos de cromo que reducen el cromo en solución de la matriz. Es decir que el comportamiento a la corrosión estuvo determinado primordialmente por el tratamiento térmico previo más que por los parámetros de la nitruración. Asimismo,

cuando el tiempo de austenización es corto, no se llegan a disolver los carburos de alto cromo y también resulta perjudicial para la resistencia a la corrosión. Asimismo, siguen siendo materia de estudio los parámetros de nitruración para la modificación superficial de este tipo de aceros.

Se han revisado antecedentes de autoría de otros investigadores que han trabajado en las mismas técnicas, y cuyo objetivo fue también el estudio de la corrosión de aceros inoxidables nitrurados y recubiertos. Algunos de los resultados obtenidos por estos se exponen en los siguientes párrafos.

Para el acero 316L se ha comprobado, mediante resultados experimentales, que a temperaturas entre 300°C y 400°C se produce una expansión de la red nativa fcc del orden del 5-15 % con contenidos superficiales de nitrógeno entre 25 y 35 %, conjuntamente con una velocidad de difusión inusualmente alta (más de 5 micrones en dos horas). La fase de austenita expandida, llamada fase "S" muestra una dureza alta que conlleva a una reducción de la tasa de desgaste entre tres y cuatro veces [34, 35,

36]. Por el contrario, a temperaturas mayores a 400°C, se ha reportado la formación de precipitados de CrN y un decrecimiento significativo de la resistencia a la corrosión, debido que la disminución del cromo libre inhibe al material para la formación del óxido pasivante. Hay varios estudios publicados acerca de este fenómeno [37, 38, 39, 40], pero todavía existe la discusión acerca de la conveniencia de formación de nitruros de Fe y Cr, y del grado de afectación de la resistencia a la corrosión.

Dentro de los martensíticos, experiencias puntuales [41] han demostrado que el AISI 410 posee un comportamiento similar al 420; un grupo de probetas fueron nitruradas a 350°C, 450°C y 500°C en un equipo industrial que usa una mezcla de 25% de nitrógeno y 75% de hidrógeno en una descarga de corriente continua pulsada. Analizaron las superficies modificadas por medio de microscopía óptica y difracción de rayos X, encontrando la mayor dureza para las muestras nitruradas a 400°C.

Medidas electroquímicas revelaron que las muestras nitruradas a las dos temperaturas mayores tuvieron un detrimento importante en su resistencia a la corrosión; mientras que la nitrurada a la menor de las temperaturas presentó el valor más noble dentro de los potenciales de corrosión, cuestión que acusa una mejor performance ante la corrosión frente a las restantes, por una baja corriente de corrosión y un potencial de corrosión mas noble.

Para los aceros endurecibles por precipitación, la concentración de carbono es muy baja y eso los ha hecho buenos candidatos para la nitruración con una mínima afectación de la resistencia a la corrosión [42]. Sin embargo, en solución de NaCl al 3%, si bien el material tiene un comportamiento pasivo, en general la resistencia a la corrosión disminuye respecto del material sin nitrurar.

El CVD es uno de los procesos más convenientes para la producción de capas con excelente comportamiento a la corrosión como las generadas con SiO₂ o Si₃N₄ debido a su naturaleza no porosa. Si bien la aplicación pionera de este tipo de tratamientos tiene su origen en la industria nuclear de potencia, en la actualidad preocupan hoy a

muchas otras, pero particularmente a las que estudian el mejoramiento de materiales en cuanto a resistencia al desgaste y corrosión. Eskildsen, Mathiasen y Foss plantean que los defectos de proceso en las tecnologías PVD han conducido a un interés creciente en la tecnología de generación de capas por medio del plasma CVD. Durante los últimos 10 a 15 años, se ha realizado un gran esfuerzo en investigar los problemas de esta área, lo que ha permitido el desarrollo de esta tecnología. El progreso reciente en lo que concierne al equipo así como conocimientos de proceso ha conducido al establecimiento de plasma CVD como una técnica para producir capas duras de TiN, TiCN y otras sobre una base ordinaria de acero con temperaturas de deposición entre 480 y 560°C, entre otras, y dependiendo de las aplicaciones. Ellos aseguran que dichas capas poseen propiedades que solucionan problemas de producción en la industria, que no podrían solucionarse con otras tecnologías existentes.

Los tratamientos "dúplex" que consisten en la aplicación secuencial de dos o más tratamientos de superficie, donde los procesos se complementan entre sí o cada uno refuerza al previo. Existen ejemplos de buenos resultados en la literatura sobre sustratos de acero inoxidable como el caso de N. Huang y coautores [43] que aplicaron un recubrimiento de nitruro de titanio sobre un acero endurecible por precipitación (THYROPLAST PH X SUPRA® de ThyssenKrupp) nitrurado con un plasma de corriente continua. El éxito del tratamiento a bajas de temperaturas fue verificado por las medidas de microdureza, la espectroscopía por descarga "glow" (GDOES) así como por el análisis de microestructura realizado por microscopía óptica y microscopía electrónica (SEM) combinado con el análisis de rayos X dispersivo (EDX). En este estudio fueron relevados espesores de capa de hasta 65 µm con durezas que alcanzaron los 1210 HV0. Realizaron pruebas de laboratorio para evaluar el comportamiento a la corrosión y resistencia al desgaste. Obtuvieron mejores prestaciones en corrosión y desgaste, sobre las muestras dúplex, respecto al mismo acero solo recubierto. Estos resultados se condicen con los encontrados por otros autores [44] para el mismo acero.

También se han practicado recubrimientos dúplex sobre aceros inoxidables austeníticos [45], obteniendo excelentes resultados en el comportamiento de la película frente a la corrosión bajo tensión (SCC). Sobre otro de los aceros inoxidables austeníticos, el AISI 316 L, hay antecedentes también de tratamientos dúplex como sustrato, ya que este acero presenta varios usos industriales, principalmente debido a su resistencia de corrosión excelente; sin embargo su dureza baja y el funcionamiento al desgaste pobre imponen limitaciones fuertes en muchos casos. Se trata de una combinación de nitruración por plasma pulsado con corriente continua y un PVD como recubrimiento, que mejoró el comportamiento a la fatiga y la resistencia al desgaste del material, sin afectar su resistencia a la corrosión. Dicho tratamiento consistió en una nitruración por plasma a 673 Kelvin durante 20 horas y posteriormente una capa de de TiN aplicada por PVD.

Otro estudio [46] permitió revelar mejoras sobre la resistencia a la corrosión cuando se aplica una capa de TiO_2 sobre el CrN existente en la superficie de distintos aceros inoxidables. Estos autores analizaron el comportamiento a la corrosión mediante pruebas electroquímicas y observaron que el potencial de corrosión de equilibrio de la capa doble (TiO_2 /CrN) fue electropositivo comparado al obtenido para mediciones sobre la capa simple de CrN. Además, la densidad de corriente de corrosión disminuyó considerablemente con la deposición TiO_2 , revelando que la mejor resistencia de corrosión fue obtenida después de la deposición de esta capa. La mejora de la resistencia de corrosión después de la deposición de TiO_2 fue atribuida al bloqueo de las grietas o agujeros en la capa de CrN.

Existen también investigaciones referidas a tratamientos dúplex con aceros martensíticos, y se ha comprobado que la resistencia al desgaste y a la corrosión de dichos recubrimientos depende de la combinación de las propiedades del sustrato y capas que lo cubren, así como de las interfases entre ellas [47, 48, 49]. El objetivo ha sido común en todos los casos y tiene que ver con aumentar la resistencia al desgaste y corrosión simultáneamente.

La revisión de los antecedentes permitió comprobar que en muchos casos se han alcanzado buenos resultados para los aceros inoxidables austeníticos, lo que significa que al endurecer la superficie mediante nitruración no se resiente significativamente su resistencia a la corrosión en medios clorados.

En el caso de los aceros inoxidables martensíticos, los resultados no han sido tan satisfactorios como en el caso de los austeníticos, y resta investigar si existen parámetros de la nitruración iónica y de tratamientos térmicos que permitan conservar la resistencia a la corrosión.

Por otro lado, también se ha confirmado que la aplicación de recubrimientos anticorrosivos sobre aceros inoxidables nitrurados es un área que requiere todavía de investigaciones exhaustivas antes de ser transferido al ámbito industrial.

CAPITULO 6: MATERIALES Y EQUIPOS

6.1. Aceros inoxidables estudiados

6.1.1. Acero inoxidable martensítico de alto cromo N695® (Boehler)

Este tipo de aceros se utiliza para fabricar instrumentos cortantes, donde se requiere durabilidad en los filos conjuntamente con alta resistencia a la corrosión. Después de realizarle un tratamiento térmico estos aceros adoptan una estructura martensítica mas carburos, lo que le otorga alta dureza. Mediante la nitruración iónica puede incrementarse aun más esta dureza, pero para conservar la resistencia a la corrosión, es menester controlar los parámetros del tratamiento térmico del material base.

6.1.2. Acero inoxidable austenítico AISI 316L nitrurado y recubierto por PVD

Este acero es muy resistente a la corrosión en medios clorados, por lo que resulta adecuado para fabricar herramientas para la industria alimenticia, farmacéutica, plantas de tratamiento de aguas potables y residuales, plantas químicas y petroquímicas; siendo aceptable también en la industria médica como material de implantes o en placas de fijación temporarias.

Sin embargo posee algunas propiedades superficiales que limitan su aplicación, entre las que se puede mencionar su elevado coeficiente de fricción sumado a su baja resistencia al desgaste.

Como en los otros tipos de aceros inoxidables, al recurrir a la nitruración iónica para elevar la resistencia al desgaste y dureza superficial; se produce un detrimento en la resistencia a la corrosión en medios clorados (se menciona solo este porque es el de interés en este estudio) que compromete las aplicaciones posibles de este tipo de aceros inoxidables.

Es debido a ello que hace varios años se comenzó a estudiar combinaciones de nitruración mas deposición de algún compuesto, denominando al conjunto, tratamiento Dúplex. Así es que se viene dando respuesta a distintas necesidades específicas. Tal como es el objetivo, en este caso, de poder obtener una capa que además de tener buenas propiedades mecánicas, su comportamiento a la corrosión sea optimo. Si se busca obtener resistencia a la corrosión y al desgaste adhesivo o bajar el coeficiente de fricción de un acero, debe depositarse alguna película cerámica, como nitruro de titanio.

Una de las formas de materializar esto es a partir de los recubrimientos PVD de nitruro de titanio, generados a partir de un arco catódico de plasma. Estos recubrimientos son ampliamente utilizados en herramientas de corte.

En este caso se trabajó con probetas de acero inoxidable austenítico AISI 316L con tratamiento dúplex de nitruración más recubrimiento de TiN, comparándolas con probetas solo nitruradas y solo recubiertas.

6.1.3. Acero inoxidable endurecible por precipitación CORRAX® de UDDEHOLM

Este es un acero desarrollado para moldes en la industria de la inyección de plásticos corrosivos como el PVC. Esto se garantiza gracias a su extraordinaria resistencia a la corrosión y elevada dureza. También posee aplicaciones para instrumentos médicos, distintos sectores de la industria alimentaria, matrices de extrusión, piezas de ingeniería, piezas fabricadas en goma así como moldes que funcionen en salas blancas.

En cuanto a sus características físicas cuenta con una dureza flexible conseguida mediante tratamiento de envejecimiento, proceso en el cual presenta buena estabilidad dimensional. Alta uniformidad de las propiedades, incluso para las grandes dimensiones. Muy buena aptitud de soldadura, sin precalentar.

Si bien este acero posee excelente comportamiento a la corrosión generalizada para distintas condiciones de tratamiento térmico, el mismo fabricante reconoce las limitaciones del mismo cuando se lo expone a la nitruración de cualquier tipo. Es por esto que en este estudio se evaluaron distintas alternativas de tratamiento en busca de mantener dicha resistencia, en la medida de lo posible, aun cuando se practiquen estas modificaciones superficiales.

6.2. Equipos existentes en el laboratorio de corrosión del GIS

6.2.1. Cámara de Niebla Salina

Este dispositivo crea un ambiente cargado de sal con humedades altas, y a una temperatura determinada, de manera que las muestras colocadas en su interior están expuestas a una niebla salina continua y altamente corrosiva. Esta cámara es un equipo diseñado para realizar ensayos de corrosión de forma acelerada. El objetivo de un ensayo acelerado de corrosión es simular en el laboratorio el comportamiento de un producto frente a la corrosión en campo. Esto permite, de forma rápida, avanzar en el desarrollo del mismo.

Los ensayos de niebla son utilizados para probar la eficiencia de recubrimientos metálicos, pinturas o tratamientos y pretratamientos aplicados a metales recubiertos. Sin embargo, este ensayo no se puede extrapolar a las condiciones reales de servicio, siendo útil únicamente a nivel comparativo o de especificación del fabricante.

El material a utilizar en la construcción de la cámara no debe afectar el poder corrosivo del líquido salino. Algunos de los materiales recomendados son el hierro revestido de caucho o plástico, baldosas, gres, vidrio, metal monel o madera. Mientras que para construir los tanques o recipientes de almacenaje de la solución salina se recomienda el uso de hierro revestido de caucho o plástico, gres o vidrio.

La cámara de niebla salina perteneciente al GIS, se construyó de vidrio por su reconocida resistencia a la corrosión; además, su transparencia permite visualizar el

desarrollo del ensayo; y, su resistencia mecánica es suficiente para resistir las sollicitaciones de servicio. La figura 30 presenta una foto del dispositivo completo.



Figura 30: Cámara de Niebla Salina perteneciente al GIS.

La construcción de este equipamiento se encuadró en las normas IRAM 121 [50], ASTM B 117 [51], ASTM B 287 [52], y ASTM G 85 [53]. Sus dimensiones se presentan en las siguientes tablas.

Ancho	80 cm
Largo	70 cm
Alto hasta la parte mas baja del techo	60 cm
Alto hasta la parte mas alta del techo	90 cm
Inclinación del techo	45 °

Tabla 3: dimensiones de la cámara

Ancho	25 cm
Largo	25 cm
Alto	75 cm

Tabla 4: dimensiones de la torre de humidificación.

En la figura 31 se mejoran muestran tres vistas del equipo.

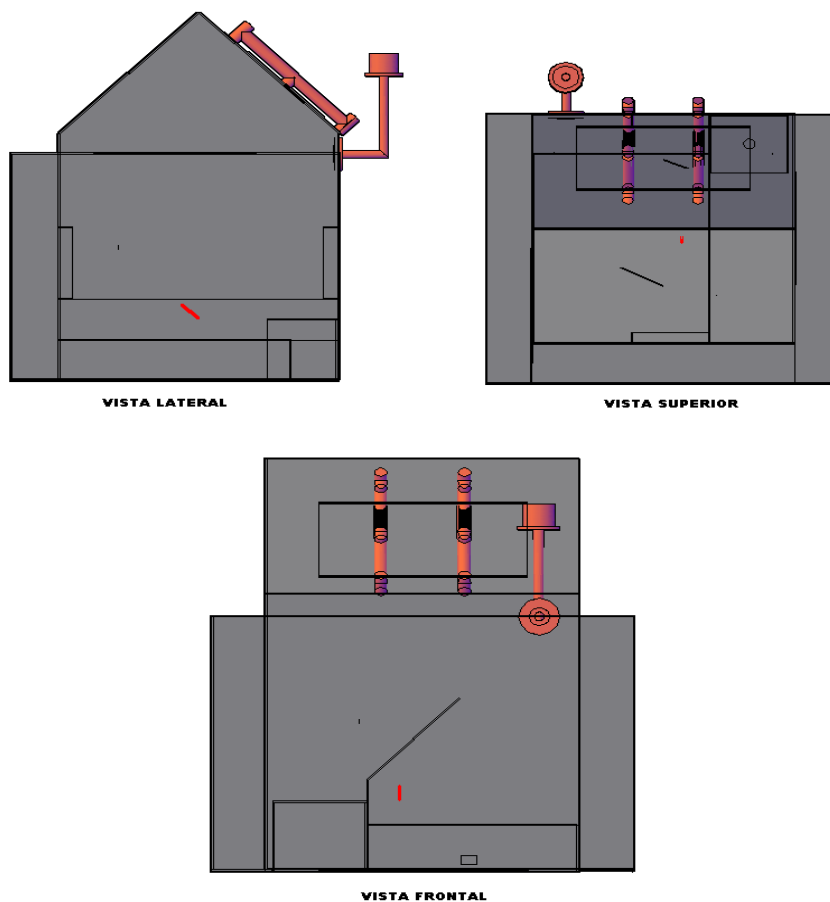


Figura 31: Esquema cámara de niebla salina.

El funcionamiento básico del equipo establece una solución corrosiva de agua desionizada con un contenido de sal del 5 % en peso, la cual se atomiza con aire comprimido limpio formando una niebla fina.

El aparato está compuesto por un compartimiento de niebla con su correspondiente sistema de calefacción controlada, un tanque de almacenaje de la solución salina, una fuente adecuada de aire comprimido, uno o más atomizadores y soportes para las piezas a ensayar.

La solución salina se suministra con un tanque de almacenamiento hasta un reservorio auxiliar ubicado en el interior de la cámara que posee un control de nivel. La boquilla de pulverización succiona del reservorio principal la solución salina por efecto "Venturi".

La solución se aloja en un depósito calefaccionado, que cuenta con un sistema de agitación (para uniformar la temperatura en toda la masa líquida). El agitador está compuesto por un aireador. El depósito de líquido salino coincide con el fondo de la cámara. De este recinto el eyector succiona el fluido por efecto Venturi.

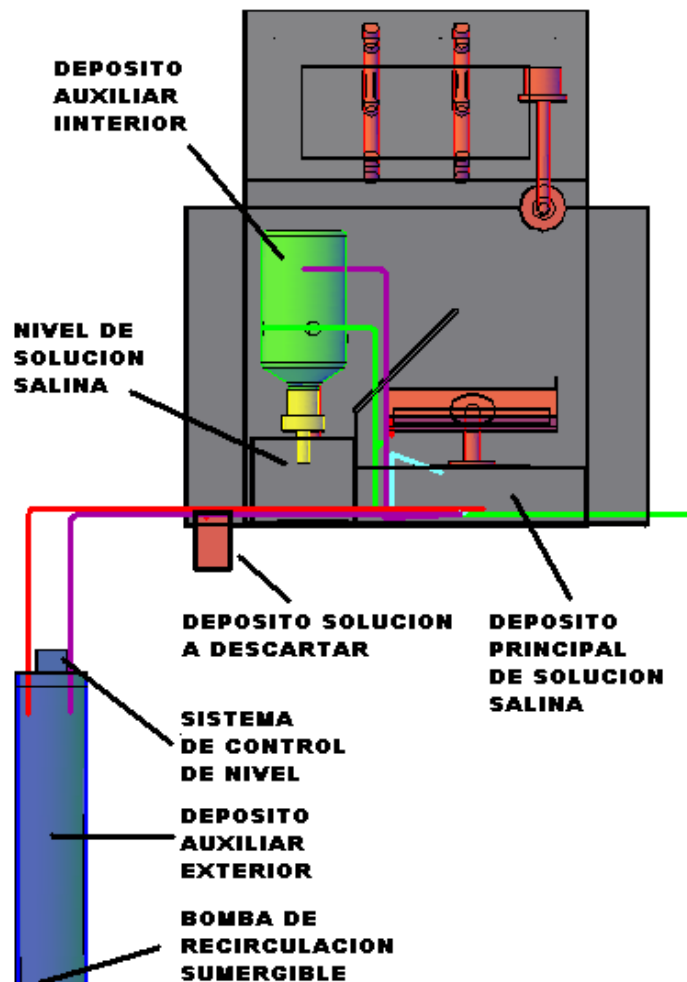


Figura 32: Sistema de control de nivel.



Figura 33: Torre de humidificación de aire.

El aire necesario para generar la niebla en el eyector, antes de llegar al mismo es humedecido en una torre de humidificación, también calefaccionada. Este aire ingresa a la torre por su parte inferior, por medio de aireadores, transita a través de una columna de agua de 70 cm, hasta llegar a la parte superior, donde se acumula en un pequeño domo, lugar del cual es succionado por un nebulizador para ser enviado a presión hasta el pulverizador. Esto es lo que puede observarse en la figura 33.

El principio utilizado para generar la niebla es el del pulverizador, este dispositivo acelera una corriente de fluido produciendo una depresión en dicho sentido. El fluido es aire húmedo. Si se utiliza para producir una compresión, se llama inyector, mientras que, si produce un vacío o depresión se lo denomina eyector o exhaustor. Este vacío se utiliza para elevar otro fluido igual o distinto (solución salina para este caso), que se mezcla con el que produce vacío (aire húmedo).

Las toberas para nebulizar son de vidrio, con sus orificios lisos. Estas toberas y las canaletas recolectoras están colocadas de manera tal que la niebla se asiente sobre las probetas por gravedad, es decir que no sea dirigida directamente hacia ellas.

Debe evitarse, el movimiento horizontal de la niebla, o por lo menos garantizar que este sea mínimo.



Figura 34: picos dispuestos en sus respectivos soportes.

La distribución de la niebla dentro de la cámara se realiza con un sistema denominado torre de aspersión y como recomendación de la norma se debe garantizar una recolección de condensado entre 1 ml/h y 3 ml/h en un área horizontal de 80 cm². El dispositivo de pulverización no debe estar dirigido directamente a las muestras.

La cámara debe contener dos recolectores de niebla limpia, por lo menos, colocados de manera tal que no reciban el goteo de las probetas ni de ninguna otra parte del aparato. Estos recolectores deben tener un diámetro de 10 cm, es decir un área de 80 cm². Las muestras están colocadas de una manera, que no tienen contacto entre ellas y las gotas no puedan caer en otras muestras. Las muestras se colocan en un ángulo de 60° hasta 75° de la horizontal o según acuerdo. Como se puede ver en la figura.

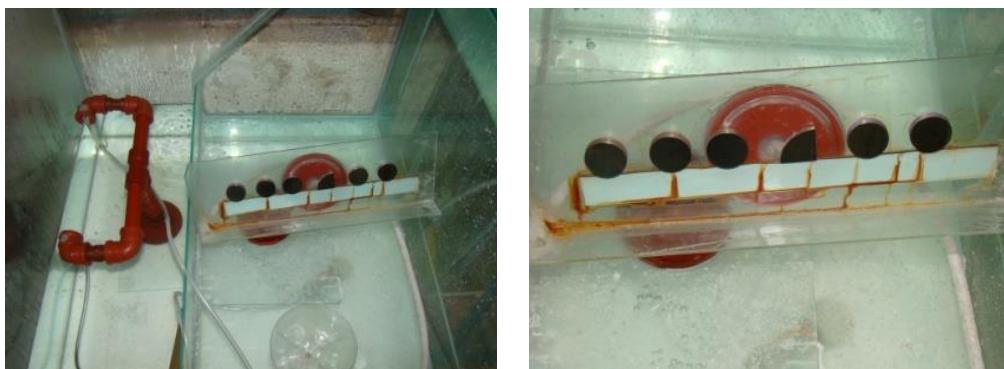


Figura 35: Soportes para probetas.

Los soportes para alojar o suspender las probetas son de plástico. Se pueden usar también ganchos de vidrio y piolín encerado pero no puede utilizarse metal desnudo.

Para medir la temperatura debe usarse un registrador continuo de temperatura, o termómetro común legible desde el exterior del aparato. La cámara se calienta a 35° C por medio de resistencias eléctricas y se mantiene a esta temperatura durante el desarrollo de la prueba con un error permitido máximo de 1° C con respecto a la temperatura de referencia. Tal como se observa en las siguientes fotografías.

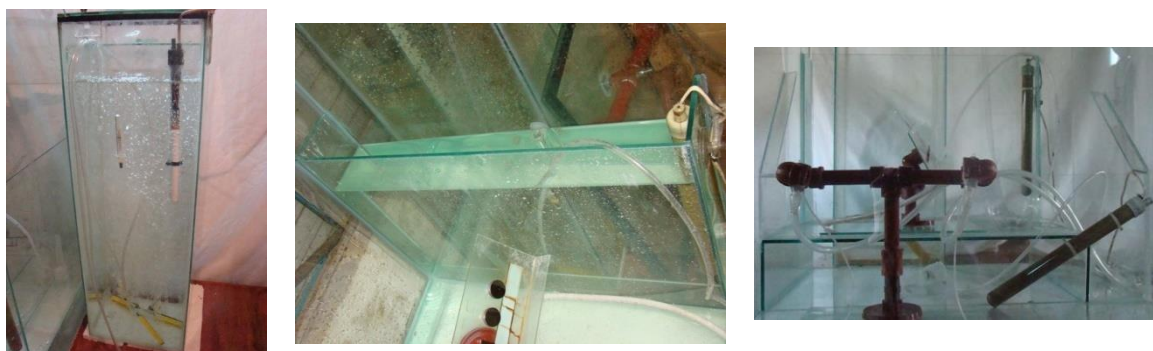


Figura 36: Resistencias calefactoras.

Los tabiques exteriores a la cámara contienen agua caliente con la premisa de aportar calor que garantice el promedio de temperaturas en el interior de la misma. Los tabiques son los que pueden apreciarse en la figura 30. Estos objetivos se cumplen con la utilización de un microcontrolador, que por medio de sensores capta información y actúa sobre las resistencias, para lograr una temperatura constante y uniforme durante todo el ensayo. Además cuenta con una interfaz que permite volcar la información a un computador personal, lo cual permite graficar la variación de la temperatura durante el ensayo. La visualización de los valores de temperatura se puede realizar en un display para tal fin, o bien, si se realiza la interfaz con en el computador personal, o ambas. A continuación se muestran fotografías que ilustran el controlador y los sensores dispuestos en el interior de la cámara.



Figura 37: Controlador y sensores de temperatura.

El aire comprimido destinado a alimentar los rociadores debe presentarse libre de aceite y mantenerse a una presión comprendida entre los 70 y los 180 Kpa.

La humedad relativa del aire entrante debe oscilar entre el 84 y el 90 % para lo cual se hace burbujear el aire filtrado, en burbujas a través de agua caliente de temperatura controlada, contenida en un recipiente no corrosible (torre de humidificación, figura 33).

Tiene más importancia el tamaño de las burbujas que la altura de la columna de agua; tal es así que si la concentración de sal en la niebla recolectada es demasiado alta y la temperatura del agua de saturación es correcta, es señal de que las burbujas no son lo suficientemente pequeñas. El pH de la solución recolectada en dicha área debe estar comprendido entre 6.5 y 7.2. El ensayo puede interrumpirse solamente para sacar, colocar las muestras ó para la evaluación de éstas.

6.2.2. Electrodo de referencia para la medición del potencial de corrosión

Como estrategia de evaluación de la corrosión en aceros inoxidables, el GIS posee, un electrodo de referencia de calomel saturado. Que forma parte de un equipo para determinar el potencial de corrosión de materiales antes y después de ser nitrurados.

Lo que permite determinar la influencia del tratamiento superficial en la resistencia a la corrosión por picadura de dichos materiales.

El potencial de corrosión es útil para caracterizar la condición metalúrgica de estas aleaciones, ya que permiten determinar la eficacia de tratamientos térmicos, grado de precipitación durante envejecido artificial, soldadura, etc.

La Norma ASTM G 69 – 97 [54] establece el método de prueba estándar para la medición de potenciales de corrosión de distintas aleaciones metálicas. Por lo tanto indica el procedimiento para la medida del potencial de corrosión de metales en una solución acuosa de cloruro de sodio. La determinación del valor de este potencial es de gran importancia, en el estudio de la corrosión por picaduras, ya que determina la tendencia a que el material se pique.

A partir del potencial de corrosión se entrega al material un sobrepotencial anódico o catódico, y se obtiene la curva de polarización anódica o catódica respectivamente. Esto es lo que permite encontrar el potencial de picaduras, y su diferencia con el de corrosión es una medida de la susceptibilidad del material a la corrosión por picaduras en el medio en estudio.

El aparato consiste en un contenedor inerte para la solución de prueba, un apoyo mecánico para las probetas que los aísla eléctricamente el uno del otro y de tierra, el electrodo de calomel saturado (SCE), cables y accesorios para conexiones eléctricas, y el equipo para la medida de potencial. Los electrodos de calomel saturados están disponibles por varios fabricantes. Una buena práctica para asegurar el funcionamiento apropiado del electrodo de referencia es medir su potencial contra uno o varios electrodos de referencia. Es conveniente usar un voltímetro de alta impedancia ($> 10^{12} \Omega$) para la medida del potencial. La medida de este potencial debe realizarse dentro de ± 1 mV. Pueden usarse sistemas de grabación de datos automáticos para permitir la medida simultánea de muchas probetas y la grabación continua de potenciales de corrosión.

La solución utilizada como electrolito es cloruro de sodio en una proporción de 5 % en peso de agua destilada o desionizada. La temperatura de la solución de prueba se mantiene en $25 \pm 2^\circ \text{C}$.

Se utilizó un orring de goma para dejar descubierta solo la parte de la probeta que se desea estudiar, el resto no tiene contacto con la solución electrolítica.

Para la medida, el tamaño de la probeta no tiene importancia. El área de medición debe ser de al menos 25 mm^2 , pero para conveniencia, la probeta debería ser bastante grande para permitir la facilidad de manejo durante la preparación y una conexión eléctrica fuera de la solución de prueba. Las probetas de forma irregular deben prepararse con un abrasivo grueso para proporcionar una superficie razonablemente plana y quitar el metal no representativo. Las probetas que gocen de superficies planas originales se lijarán para remover la capa de óxido que poseen de fábrica. Las superficies de todos los productos seleccionados para la medida, incluyendo aquellos sin la preparación anterior, se desgastan con lija de óxido de

aluminio N° 320 o paño de carburo de silicio y luego fibra metálica N° 00. Después de la preparación mecánica, la probeta se limpia, o desengrasa, en un solvente inerte (por ejemplo, acetona o percloroetileno).

Para medidas de potencial de corrosión, las probetas de prueba y el electrodo de referencia se sumergen en la cantidad apropiada de solución de prueba; las probetas son conectadas al terminal positivo del equipo para medir el potencial, y el electrodo de referencia al terminal negativo. El potencial de cada probeta se mide en intervalos de 5 minutos para el periodo de 1 h o se registra continuamente usando la salida de un voltímetro de impedancia alta.

En los párrafos siguientes se detallará el equipo utilizado en el laboratorio de corrosión del GIS, ilustrado en las figuras 38 y 39.

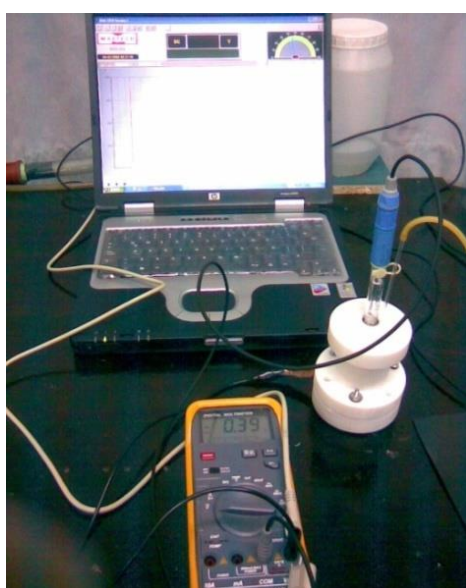


Figura 38: Equipos auxiliares.



Figura 39: Portaprobetas.

Tal como se ha descrito y como lo establece la norma, se denomina potencial de corrosión a la diferencia de potencial (a circuito abierto) entre el electrodo de referencia y el material a ensayar. Por lo tanto el dispositivo de ensayo, es justamente, un circuito eléctrico abierto del que se mide la diferencia de potencial. Este (figura 38) se ha logrado conectando el terminal del electrodo de referencia al común del multímetro, mientras que la base de la probeta posee conexión eléctrica con el terminal de referencia del voltímetro. Como se observa en las fotografías (figuras 38 y 39) los milivoltios censados son almacenados en una base de datos que luego permite graficar la evolución de los potenciales en el tiempo.

El aireador indicado (figura 39) tiene como misión generar una pequeña circulación de la solución salina que se aloja en el interior del portaprobeta.

En las siguientes figuras se representa el portaprobetas ilustrado en tres dimensiones. Además se han tomado tres colores distintos para cada una de sus partes con la idea

de facilitar la descripción. La figura 38 indica los nombres de las tres piezas que lo componen. En cambio la figura 39 muestra la perspectiva vista desde otro ángulo, lo que permite ver el resto del dispositivo. En esta se le han dado nombre a cada una de las perforaciones, para poder describir la función de las mismas.

A es la perforación de 10 mm que permite alojar el electrodo de referencia (calomel), tal como puede apreciarse en la fotografía de la figura 39.

B es el orificio de mm en el que se aloja un tubo de vidrio que transporta el aire necesario para propiciar la circulación comentada en párrafos anteriores.

C es la cavidad de 6 mm que comunica la cámara del cuerpo (donde se aloja la solución salina electrolito), con la porción de la superficie a estudiar. Posee un orring para evitar las filtraciones de solución que puedan producir derrames hacia el exterior.

D son los seis agujeros para los tornillos que sujetan la tapa inferior al cuerpo, tapa que es desmontable porque entre ella y el cuerpo es donde se aloja la probeta a estudiar.

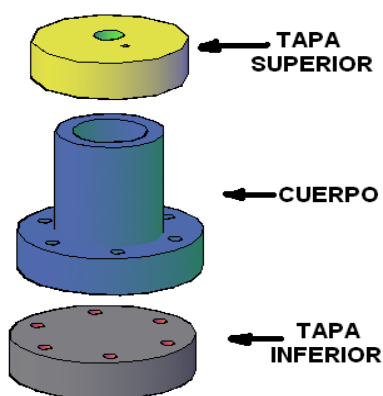


Figura 40: Componentes del portaprobetas.

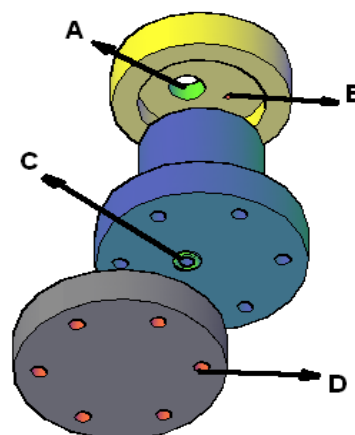


Figura 41: Detalle de las perforaciones.

6.2.3. Equipo de hisopado con sulfato cúprico

Esta prueba se realiza para evaluar la pasividad, según la norma ASTM A967 [55]. Se debe hisopar la superficie durante 6 minutos y observar si se deposita cobre, si eso ocurre, revela la existencia de hierro libre, si no, es que el material es pasivo químicamente.

Una vez realizado este ensayo pueden observarse (o no) sectores donde se depositen el cobre metálico (cátodo) y zonas anódicas donde el reactivo corroe en particular los límites de granos y puntos oscuros que se presentan en la superficie, éstas zonas posiblemente son más susceptibles a la corrosión porque no tienen suficiente cromo en solución para formar la capa pasiva.

6.2.4. Equipo para ensayos potenciodinámicos

Un potencióstato es un instrumento electrónico que puede controlar la diferencia de potencial eléctrico entre el electrodo de trabajo (muestra) y un electrodo de referencia y medir la corriente eléctrica que circula, o bien controla la corriente y mide la diferencia de potencial. Para ello la muestra se coloca en una celda electroquímica de tres electrodos (electrodo de trabajo, que es la propia muestra, electrodo de referencia y contraelectrodo). En esta celda, cuando se simula un proceso de corrosión, circula una corriente eléctrica entre la muestra y el contraelectrodo, que es directamente proporcional a la velocidad de corrosión de la primera.

Los distintos ensayos electroquímicos que permite desarrollar el potencióstato pueden servir para distintas aplicaciones:

- Resistencia de polarización y gráficos de Tafel: permiten medir la velocidad de corrosión de la muestra en un electrolito determinado.
- Ensayo potenciodinámico: permite conocer las características del proceso de corrosión que sufre la muestra (si se pasiva, si se produce pitting, etc.)
- Ensayo cíclico: permite conocer, en casos de corrosión por picaduras, la predisposición del material a sufrir este tipo de corrosión en un medio determinado.
- Ensayo de reactivación potenciocinética: permite estudiar fenómenos de corrosión intergranular.
- Ensayo de corrosión galvánica: permite estudiar fenómenos de corrosión galvánica entre dos metales distintos en un medio.
- Ensayos galvanostáticos: pueden servir, además de para estudiar fenómenos de corrosión, para electrodepositar metales en una muestra determinada, etc.

Las curvas de polarización permiten determinar si un metal es susceptible a la corrosión uniforme o al ataque localizado. Polarizando un electrodo primero en sentido anódico y luego en sentido catódico obtienen pares de valores de corriente y potencial. Si en el eje de las abscisas se grafica el valor absoluto de la corriente y en el de las ordenadas el valor del potencial E obtendremos el diagrama de Evans. En esta técnica se aplica un barrido de potencial anódico, desde el potencial de corrosión, E_{corr} , hasta el potencial al cual se alcanza el valor de corriente de $5 \mu A/cm^2$, llamada corriente de reversa i_{rev} . A este potencial se le llama potencial de reversa E_{rev} . En ese punto el potencial se invierte, barriéndose en reversa (dirección catódica), hasta cruzar la curva de polarización anódica o hasta que la corriente tienda a cero.

6.2.5.1. Generalidades sobre la norma

La norma ASTM G61 [56] establece el método de prueba que da un procedimiento destinado a conducir medidas de polarización cíclicas potenciodinámicas para determinar la sensibilidad relativa a la corrosión localizada (corrosión por grietas y por

picado) para el hierro- níquel, o aleaciones a base de cobalto en un ambiente de cloruro. Este método también describe un procedimiento experimental que puede ser usado para comprobar la técnica experimental e instrumentación. En este método de prueba en el cual la corriente anódica aumenta rápidamente, el potencial da a una indicación de la sensibilidad a la iniciación de corrosión localizada. El potencial más noble, obtenido a velocidad de barrido fija en esta prueba, es para la aleación menos susceptible a la iniciación de corrosión localizada. Los resultados de esta prueba no tienen correlación de manera cuantitativa con la velocidad de propagación que se podría observar en servicio cuando ocurre la corrosión localizada. En general, una vez iniciada la corrosión localizada puede propagarse con algún potencial más electropositivo en el cual el lazo de histéresis se completa. En este método de prueba, el potencial al cual se completa el lazo de histéresis se determina a velocidad de barrido fija. En estos casos, cuanto más electropositivo sea el potencial al cual se completa el lazo de histéresis, menos probable es que ocurra la corrosión localizada.

En el presente proyecto se presentan resultados de ensayos de polarización cíclica y anódica, realizados con un equipo de propiedad del INTEMA. A su vez se sentaron las bases para la futura construcción de un equipo de polarización anódica en el GIS. Es por ello que se realizó una descripción pormenorizada de este ensayo.

Por último, en la figura 42 se muestra un diagrama esquemático del tipo de portaprobetas que recomienda la norma.

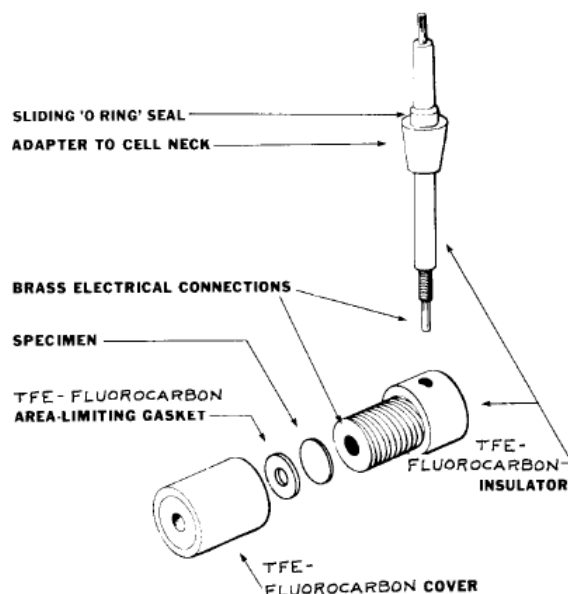


Figura 42: Diagrama Esquemático del portaprobeta.

6.2.5.3. Descripción del equipo perteneciente al INTEMA DIVISION CORROSION:

La siguiente fotografía (figura 44) muestra un potenciostato VOLTALAB PGZ 402 perteneciente al INTEMA División Corrosión de la Universidad de Mar del Plata. Este Instituto dependiente del CONICET posee un Departamento dedicado al estudio de la Corrosión.



Figura 43: Laboratorio del INTEMA
División Corrosión



Figura 44: Potenciostato VOLTALAB PGZ 402 perteneciente al INTEMA.

La figura 45 esquematiza el arreglo de una celda electrolytica destinada a realizar ensayos potenciodinámicos con el equipo descrito anteriormente.

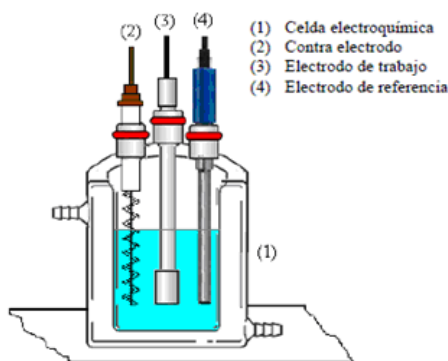
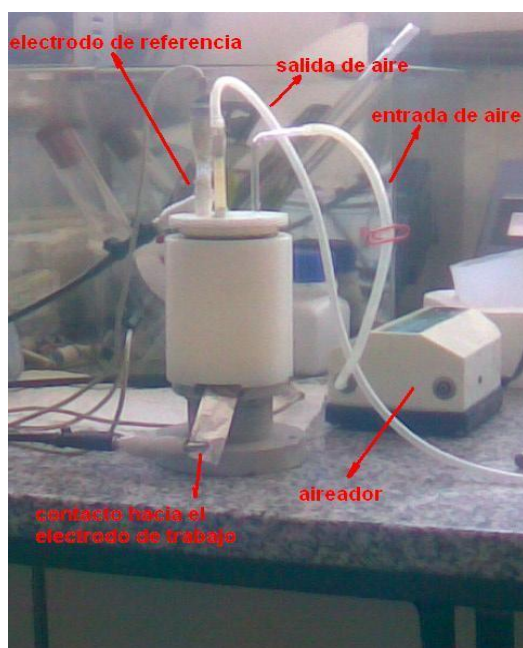


Figura 45: Arreglo genérico de una Celda Electroquímica.

Este es el arreglo, es el necesario para la determinación de curvas de polarización con el VOLTALAB PGZ 402. Tal como lo mostrado en las figuras siguientes. La única diferencia es que la celda electroquímica utilizada en el INTEMA, no posee el electrodo de trabajo como en la forma mostrada en la figura 45, sino que se encuentra en la parte inferior de la celda, tal como se describirá con las fotografías de las figuras siguientes. En las fotos de las figuras 46 y 47 se detallan los elementos componentes de la celda electroquímica del INTEMA. Se puede observar que el electrodo auxiliar es un arrollamiento de alambre de platino, mientras que el electrodo de referencia es un electrodo de CALOMEL SATURADO. Se aprecia también un electrodo de trabajo (con un área de $0,41 \text{ cm}^2$), que es justamente, la probeta o probeta en ensayo. Por último se han acotado la entrada y salida de aire, con su respectiva conexión al aireador para tal fin.



Figuras 46: Celda Electroquímica perteneciente al INTEMA.

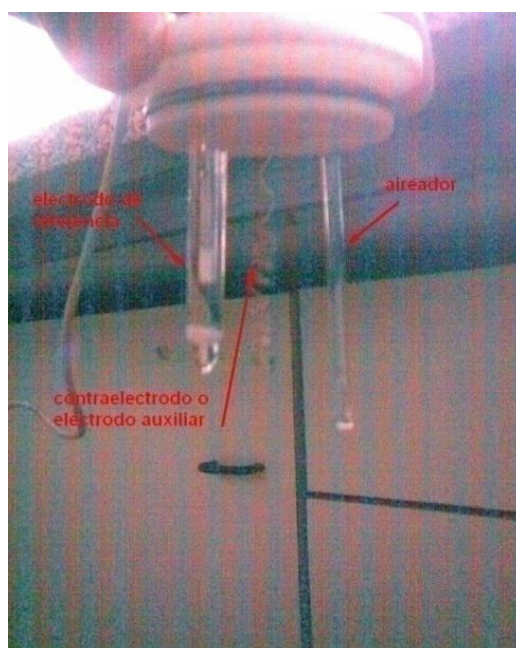


Figura 47: Interior celda Electroquímica perteneciente al INTEMA.

6.2.5.4. Procedimiento utilizado para la realización de los ensayos potenciodinámicos, según lo establecido en la norma ASTM G61:

- Las probetas se pulieron con agua y papel de lija de silicio granulometría decreciente y luego se quitaron rayas con lija 600. Luego se limpiaron.
- Antes de colocarlas en el portaprobeta, las muestras se desengrasaron durante 5 minutos con detergente y agua (o con alcohol) y se secaron.
- Se montaron en el portaprobetas, ajustando de manera que el orring se comprima lo suficiente como para evitar el escape en la junta.
- Se preparó en 3,5 % (en peso) la solución de cloruro de sodio disolviendo 34 g de NaCl en 920 mL del agua destilada.
- Se acopló el soporte de electrodo y el lugar en la célula de polarización. Agregando solución de prueba a la célula de polarización, asegurando que la probeta permanece encima del nivel de solución.
- Se mantuvo la temperatura de la solución a 25 ± 1 ° durante el ensayo.
- Se colocaron el electrodo auxiliar de platino, y los otros componentes en la célula de prueba. Localizando la punta de sonda aproximadamente 1 mm del electrodo de trabajo.
- Primero se exploró el potencial de corrosión (E_{corr}) durante la primera hora. Luego se exploró el potencial en la dirección más noble.

- Se registró la corriente continuamente con el cambio del potencial sobre un registrador X-Y en escala logarítmica.
- El inicio de corrosión localizada por lo general es marcado por un aumento rápido de la corriente anódica a valores debajo del potencial de evolución de oxígeno.
- Cuando la corriente alcanzó 5 mA ($5 \times 10^3 \mu\text{A}$), se comenzó la exploración en dirección contraria (hacia potenciales más activos).
- Se continuó la exploración inversa hasta finalizar el lazo de histéresis o hasta alcanzar el potencial de corrosión.
- Los datos de las curvas de polarización se volcaron en escala semilogarítmica conforme a la Práctica ASTM G3 [57] (ordenada potencial, abscisa de densidad corriente).

CAPITULO 7: RESULTADOS

7.1. Introducción

El presente capítulo comienza incorporando los resultados referidos a la construcción del equipo de sensibilización con ácido oxálico. A continuación, los resultados que dan cumplimiento al objetivo referido a las bases para la creación del laboratorio de corrosión destinado al GIS.

Por último, se exponen resultados de los análisis, con la finalidad de comprobar si se mantuvo la resistencia a la corrosión de estos aceros después de haber recibido estos tratamientos destinados a elevar su dureza superficial.

7.2. Equipo para la Prueba de Sensibilización con ácido oxálico

Los ensayos de sensibilización se realizaron según la norma ASTM A262–02 "Prácticas Estándar para Descubrir la Sensibilidad al Ataque Intergranular en Aceros Inoxidables Austeníticos". Esta establece los lineamientos de la Prueba "A" del ácido oxálico para clasificar la estructura de aceros inoxidables austeníticos. En este ensayo se evalúa la sensibilidad al ataque intergranular asociado con la precipitación de carburos de cromo. Las muestras que posean velocidades de corrosión bajas pueden ser catalogadas como "aceptables". En la tabla 5 se presenta el uso de la prueba de evaluación cuantitativa para el ensayo con ácido oxálico de aceros inoxidables.

OXALIC ACID ETCH TEST			
↓	↓	↓	↓
AISI [^] : 304, 304L ACI [®] : CF-3, CF-8	AISI: 304, 304L, 316, 316L, 317, 317L ACI: CF-3, CF-8, CF-3M, CF-8M	AISI: 201, 202, 301, 304, 304L, 304H, 316, 316L, 316H, 317, 317L, 321, 347	ACI: CF-3M, CF-8M,
Nitric Acid Test [^] (240 h in boiling solution)	Ferric Sulfate–Sulfuric Acid Test (120 h in boiling solution)	Copper–Copper Sulfate–Sulfuric Acid Test (24 h in boiling solution)	Copper–Copper Sulfate–50 % Sulfuric Acid Testing Boiling Solution
Chromium carbide in: 304, 304L, CF-3, CF-8 Chromium carbide and sigma phase in: [^] 316, 316L, 317, 317L, 321, 347, CF-3M, CF-8M End-grain in: all grades	Chromium carbide in: 304, 304L, 316, 316L, 317, 317L, CF-3, CF-8 Chromium carbide and sigma phase in: 321, CF-3M, CF-8M [^]	Chromium carbide in: 201, 202, 301, 304, 304L, 316, 316L, 317, 317L, 321, 347	Chromium carbide in: CF-3M, CF-8M

[^] AISI: American Iron and Steel Institute designations for austenitic stainless steels.

[®] ACI: Alloy Casting Institute designations.

[^] The nitric acid test may be also applied to AISI 309, 310, 348, and AISI 410, 430, 446, and ACI CN-7M.

[^] Must be tested in nitric acid test when destined for service in nitric acid.

[^] To date, no data have been published on the effect of sigma phase on corrosion of AISI 347 in this test.

Tabla 5: Uso de Pruebas para Detectar la Sensibilidad al Ataque Intergranular en aceros inoxidables austeníticos. ASTM 262- 02.

Esta prueba es usada para la aceptación de un material, pero no puede utilizarse para rechazar un material. Puede emplearse junto a otras pruebas de evaluación para proporcionar un método rápido de identificación de muestras insensibles al ataque

intergranular. Estas muestras son identificadas mediante la mancha sufrida en sus estructuras.

La norma contiene una tabla que muestra las clasificaciones de las manchas en las estructuras sobre un grado de acero inoxidable dado, que son equivalentes al funcionamiento aceptable, o posiblemente no aceptable en aquella prueba particular. Las probetas que clasifican como aceptables no deben estar sujetas a la prueba en caliente, mientras que las que sí clasifican deben hacerlo. En la tabla 6 se han catalogado los aceros inoxidables y las pruebas en caliente para las cuales el ácido oxálico mancha sus estructuras. Los grados "extra bajo carbono", y los grados estabilizados, como 304L, 316L, 317L, 321, y 347, son probados después de soportar tratamientos térmicos de 650 a 675 °C (1200 a 1250 °F), que es el rango de precipitación de carburo máximo.

TABLE 2 Applicability of Etch Test

	AISI Grade No.	ACI Grade No.
Practice B—Ferric Sulfate—Sulfuric Acid Test	304, 304L, 316, 316L, 317, 317L	CF-3, CF-8, CF-3M, CF-8M
Practice C—Nitric Acid Test	304, 304L	CF-8, CF-3
Practice E—Copper—Copper Sulfate—16 % Sulfuric Acid Test	201, 202, 301, 304, 304L, 304H, 316, 316L, 316H, 317, 317L, 321, 347	...
Practice F—Copper—Copper Sulfate—50 % Sulfuric Acid Test	...	CF-8M, CF-3M

Tabla 6: Aplicabilidad de la prueba de la mancha Acido Oxálico. ASTM A262- 02.

En la tabla 7 se indica la clasificación de las estructuras según la Prueba A de la norma ASTM A262-02




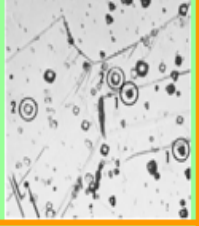
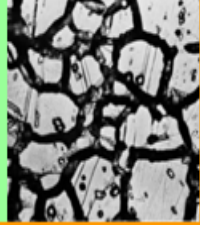
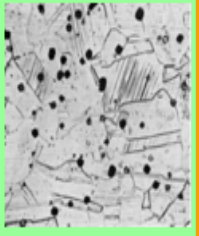
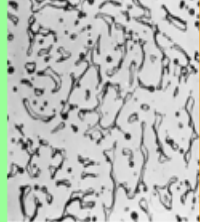
Estructura	Micrografía	Aumento				
Step o Estructura Discontinua: manchas sólo entre granos, ningún ataque en fronteras de grano.		500 X	Ataques interdendríticos: observado en fundiciones y zonas soldadas. Ataques profundos e interconectadas.		250 X	
Estructura Dual: algunos ataques en fronteras de grano además de manchas, pero ningún grano completamente rodeado por ataque.		250 X	Picaduras en borde grano I: la estructura contiene pits profundos en el borde de grano y algunos otros más superficiales visibles en 500X.	De importancia sólo cuando se utiliza la prueba del ácido nítrico.		500 X
Ditch o Estructura Atacada: uno o varios granos completamente rodeados por zonas negras, es decir atacadas.		500 X	Picaduras en borde grano II: la estructura contiene numerosos pits profundos en bordes de grano, visibles con 500X.			500 X
Ferrita Aislada: observado en fundiciones y zonas soldadas. Saltos entre el fondo de matriz austenita y pozos de ferrita.		250 X	Todas la microfotografías responden a especímenes que fueron grabados al agua fuerte en condiciones estándar: Acido oxálico del 10 %, temperatura ambiente, 1,5 minuto en 1 A/cm ² .			

Tabla 7: Clasificación de las estructuras según Prueba A de la norma ASTM A262-02.

La tabla 8 muestra la aceptabilidad de las estructuras para cada acero inoxidable austenítico según el criterio de la norma en cuestión.

Grade	Acceptable Etch Structures	Nonacceptable Etch Structures ^A
AISI 304	Step, dual, end grain, I & II	Ditch
AISI 304L	Step, dual, end grain, I & II	Ditch
AISI316	Step, dual, end grain, I & II	Ditch
AISI316L	Step, dual, end grain, I & II	Ditch
AISI 317	Step, dual, end grain, I & II	Ditch
AISI 317L	Step, dual, end grain, I & II	Ditch
AISI 321	None	...
ACI CF-3	Step, dual, isolated ferrite pools	Ditch, interdendritic ditches
ACI CF-8	Step, dual, isolated ferrite pools	Ditch, interdendritic ditches
ACI CF-3M	Step, dual, isolated ferrite pools	Ditch, interdendritic ditches
ACI CF-8M	Step, dual, isolated ferrite pools	Ditch, interdendritic ditches

^A Specimens having these structures must be tested in the ferric sulfate-sulfuric acid test.

Tabla 8: Aceptabilidad de las estructuras según norma ASTM A262-02.

7.2.1. Descripción del equipo diseñado y construido a partir de este proyecto

El equipo consta de los siguientes componentes:

- Fuente de corriente continua, capaz de suministrar aproximadamente 15 V y 20 A. Ver figura 49.
- Amperímetro con rango de 0 a 30 A. Ver figura 49.
- Cátodo, pedazo cilíndrico de acero inoxidable. Ver figura 50.
- Portaprobeta, para que el probeta pueda ser grabado. Ver figura 50.
- Microscopio Metalúrgico - Para examen de microestructuras grabadas en 250 a 500 aumentos.
- Electrolito - ácido Oxálico, ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$), grado de reactivo, 10 % solución en peso. Ver figura 51.
- Cables de conexión eléctrica.

A continuación se muestran algunas fotografías del equipo en cuestión

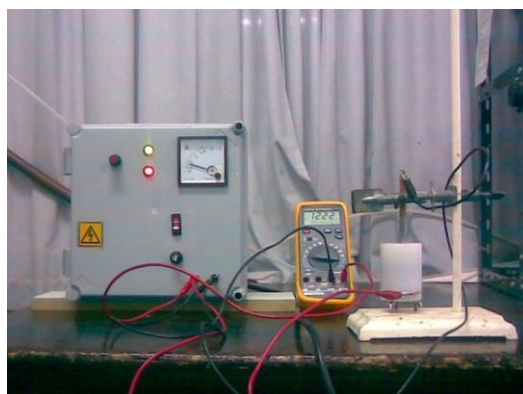


Figura 48

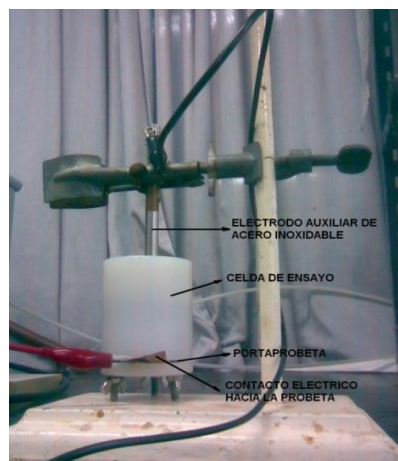


Figura 50

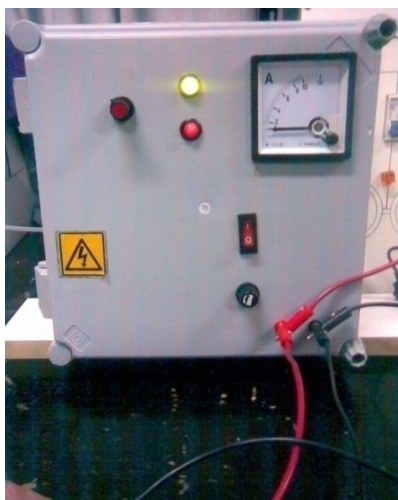


Figura 49

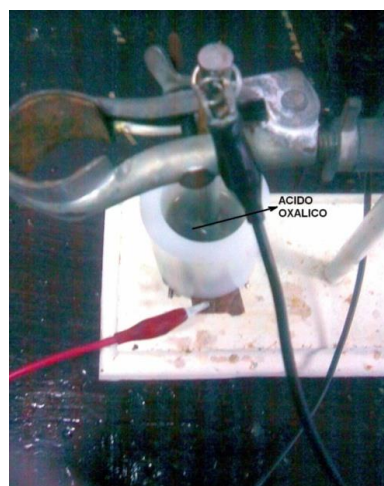


Figura 51

Tal como se aprecia en las fotografías el trozo cilíndrico (electrodo auxiliar de acero inoxidable, figura 50) de acero inoxidable funciona como cátodo. Debido a ello es que, la probeta funciona como ánodo.

7.2.1.1. Preparación de las probetas para la sensibilización

- Fueron cortadas en una cortadora metalográfica perteneciente al GIS.
- La intención es ensayar una probeta que representa la superficie del material como será usado en servicio. Por lo tanto las muestras consistieron en un corte transversal incluyendo la superficie a ser expuesta en servicio.
- Se quitó todo material extraño de la superficie las que fueron pulidas a espejo.

7.2.1.2. Generalidades sobre el ensayo

Las probetas pulidas fueron sensibilizadas a 1 A/cm^2 por 1,5 minutos. Para obtener la densidad correcta corriente: el área total sumergida de la probeta se midió en centímetros cuadrados, y la resistencia variable se ajustó hasta que la lectura de amperímetro en amperios fue igual al total del área sumergida en centímetros cuadrados. El área de la muestra se limpió a fondo con agua caliente, acetona o alcohol para evitar la cristalización del ácido oxálico sobre la superficie grabada.

La solución usada se preparó añadiendo 100 g de reactivo cristales ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) a 900 mL del agua destilada y se agitó hasta disolver todos los cristales. La temperatura de la solución aumenta gradualmente durante el ensayo. Esta se mantuvo por debajo de 50°C alternando dos piezas cilíndricas de acero inoxidable (cátodo). Una se refrigeró en agua de grifo mientras la otra se usaba. La tasa de calefacción depende de la corriente total (la lectura de amperímetro) que circula por la célula. Por lo tanto, el área ensayada se mantuvo el menor tiempo posible en estas circunstancias.

La evaluación de estructuras grabadas que contuvieron solamente pasos y de aquellos granos de exposición completamente rodeados por zanjas se realizó relativamente rápido. En los casos que aparecen estructuras duales, fue necesario un examen más extenso para determinar si hubo algún grano completamente rodeado. En los casos en que se encontró un grano rodeado, el acero evaluó como una estructura de zanjas.

7.3. Bases para el laboratorio de corrosión

Tal como se expresó en el enunciado de los objetivos, uno de ellos tenía que ver con la construcción, prueba, puesta a punto y utilización de equipos y sistemas destinados a realizar ensayos de corrosión según lo establecido por las normas rectoras. Asimismo fue necesario establecer los parámetros de funcionamiento de los equipos,

como los parámetros de análisis de resultados. Todo esto marcó la necesidad de crear procedimientos de trabajo destinados a garantizar la aceptabilidad y repetitividad de los resultados arrojados por las experiencias de corrosión realizadas.

En los siguientes párrafos se expone lo realizado en cuanto a la construcción de este laboratorio. Pero se presenta en el cuadro de la figura 52, la estructura con que fue concebido. Además se identifica, en sus respectivas categorías; los equipos que forman parte, los ensayos necesarios desde que el acero se encuentra en su presentación comercial, y por último las normas que establecen los lineamientos para cada una de las pruebas de corrosión.

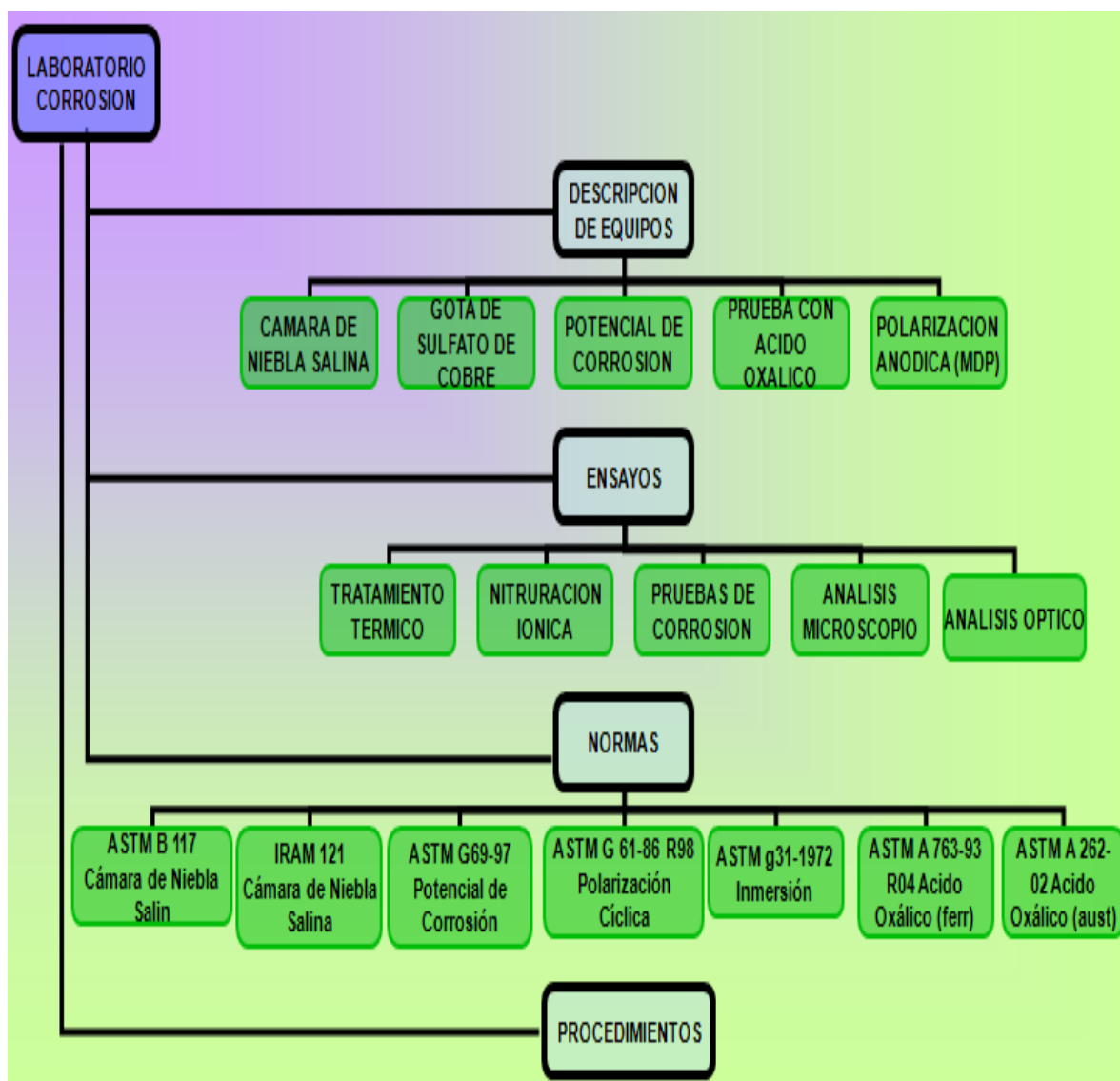


Figura 52: Estructura del laboratorio de corrosión.

Con la ayuda del próximo cuadro (figura 53) se muestra cual fue la categoría que se asignó a cada uno de los ensayos normalizados en función del tipo de corrosión que permite estudiar.

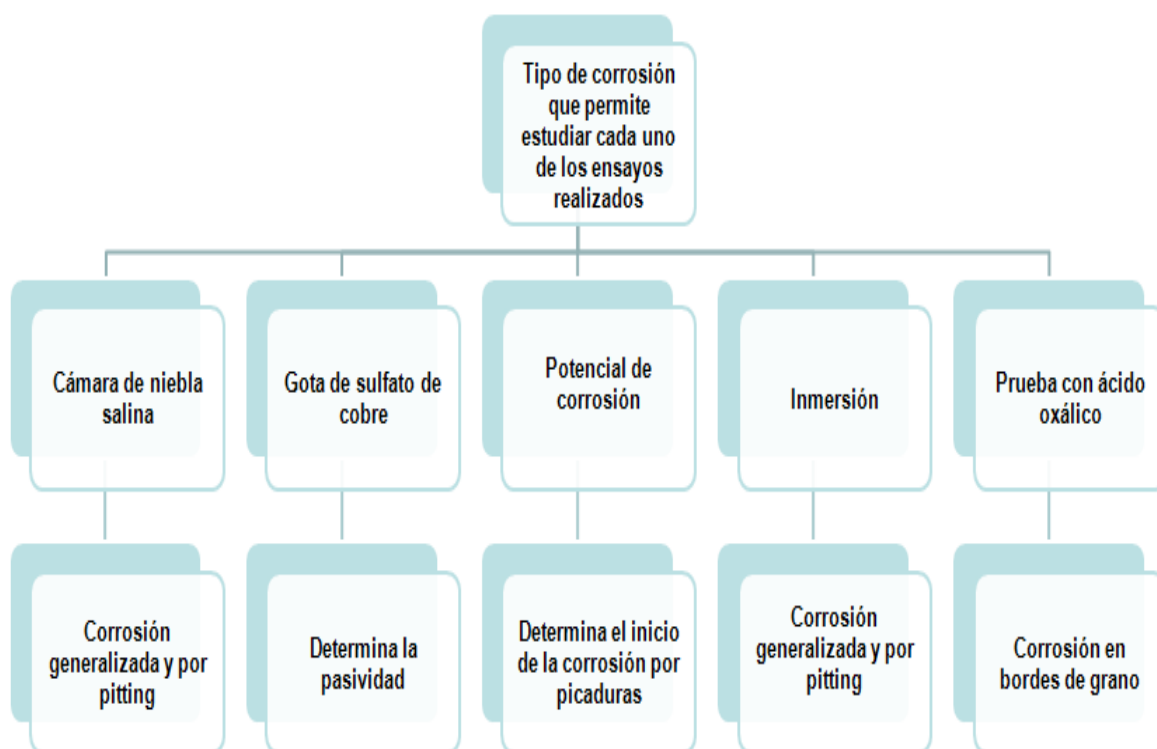


Figura 53: Categoría asignada a cada ensayo normalizado.

Con respecto al método de análisis de resultados para los ensayos de corrosión en cámara de niebla salina, se estableció un método procedimental, a partir de lo que recomiendan las normas, tanto internacionales, como sus homologas nacionales (NORMAS IRAM). El objetivo de este procedimiento es poder cuantificar el deterioro acelerado que se produce dentro de la cámara de niebla, de manera de poder inferir cual será el comportamiento de esa superficie en un medio clorado.

El caso concerniente al procedimiento de ensayo de niebla salina fue expuesto con anterioridad. Por lo que en esta sección se explicará cuales fueron los resultados obtenidos en la búsqueda del método de análisis de resultados más adecuado.

Una vez que las probetas se retiran de la cámara de niebla, se analizan dos tipos de corrosión marcadamente distintos, la generalizada y por picado.

El análisis del ataque generalizado consiste en la observación de la superficie, y determinación del porcentaje del área agredida, lo que se cuantifica con la ayuda de un software específico llamado SCION IMAGE.

En el caso del ataque por picado, se realiza la observación por microscopio, operación en la que se constata la existencia de los mismos y su tamaño. En función de este se clasifican en pequeños o grandes según lo establecido en las normas.

El esquema mostrado en la figura 54 ratifica lo mencionado, y mejora la descripción y relación entre las distintas operaciones.

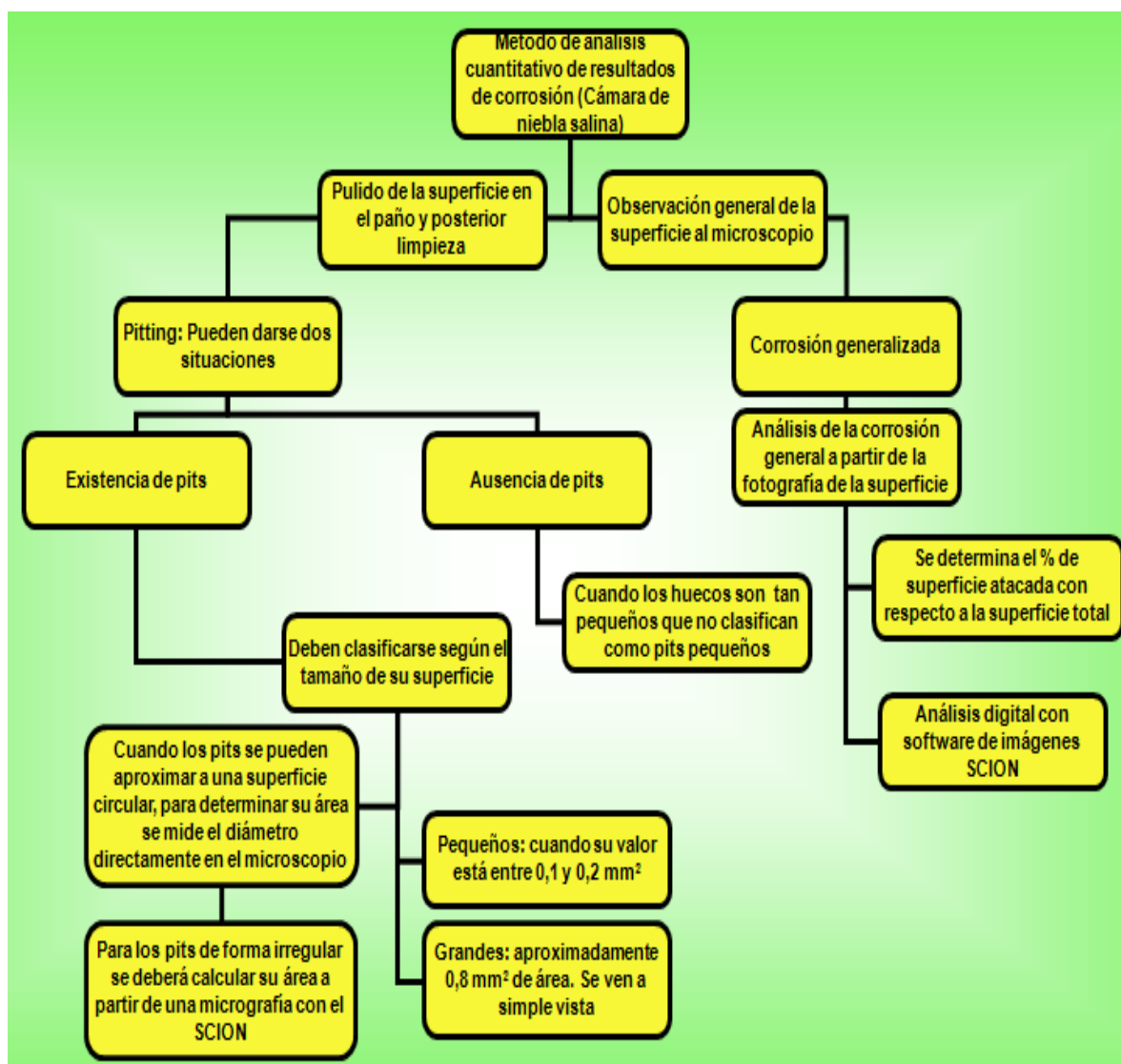


Figura 54: Método de análisis cuantitativo de resultados de corrosión.

7.4. Resultados de ensayos

En esta sección se presentan los resultados obtenidos en los ensayos de corrosión realizados a los aceros presentados en el capítulo “materiales y equipos”.

7.4.1. Endurecibles por precipitación versus martensíticos

CORRAX Y PH-X SUPRA VS AISI 420

Las probetas de todos estos aceros fueron cortadas de una barra, rectificadas y sometidas a un tratamiento térmico recomendado por el fabricante, austenización a 1020°C, temple y revenido a 400°C, 2 horas para el AISI 420, y envejecido a 530°C por dos horas para los dos aceros endurecibles por precipitación.

Todas las muestras fueron pulidas a espejo, como en todos los casos. Se separó un grupo de probetas de cada tipo de acero, que conformaron el grupo "patrón", es decir que no recibieron ningún tipo de tratamiento superficial, y su razón de ser es poder comparar el comportamiento de cada tipo de acero, sin recibir proceso superficial frente al que si lo haya hecho.

Con respecto a la nitruración de las muestras estudiadas, se presenta la información en la siguiente tabla. Nótese que las probetas de CORRAX y AISI 420 se nitruraron en el reactor perteneciente al GIS, mientras que las de PH-X SUPRA recibieron su tratamiento en el reactor propiedad de la empresa IONAR S.A. (Buenos Aires).

Acero	Tiempo (hs)	Temperatura (°C)	% Nitrógeno	Reactor
CORRAX	10	400	22	GIS
AISI 420	10	400	22	GIS
PH-X SUPRA	12	390	22	IONAR

Tabla 9: Parámetros de nitruración.

Con la idea de testificar el aumento en la dureza superficial que experimentan las muestras luego de la nitruración iónica asistida por plasma, se presentan los valores de este parámetro, antes y después del mencionado proceso. La dureza se expresa en Vickers, HV 0,05.

Acero	Dureza previa	Dureza posterior
CORRAX	580	1290
PH-X SUPRA	440	1100
AISI 420	405	1160

Tabla 10: Dureza previa y posterior a la nitruración.

Uno de los ensayos de corrosión practicados a las muestras fue la Prueba de Pasivación con la gota de sulfato de cobre pentahidratado. Se presenta una tabla que indica si se depositó o no cobre, y en que tiempo

Acero	CuSO ₄ .5H ₂ O	Tiempo
CORRAX s/nitr.	Negativo	6 minutos
CORRAX nitr.	Negativo	6 minutos
PH-X SUPRA s/nitr.	Negativo	6 minutos
PH-X SUPRA nitr.	Negativo	6 minutos
AISI 420 s/nitr.	Positivo	3 minutos
AISI 420 nitr.	Positivo	1 minutos

Tabla 11: resultados del ensayo de hisopado con sulfato de cobre.

Un juego de probetas patrones y nitruradas de cada uno de los tres aceros fueron sometidas al ensayo de niebla salina durante cien horas. A su término, las muestras se lavaron levemente con agua destilada y se fotografiaron con un procedimiento especial, que requiere de iluminación natural para llevarse a cabo. Luego, con ayuda del software de procesamiento de imágenes, Scion Image, se realizó una clasificación y contabilizaron los pits grandes (aproximadamente 0,8 mm² de área) y pits chicos (entre 0,1 y 0,2 mm²) que es el tamaño mínimo tenido en cuenta en la norma ASTM G46. En la figura 55 se muestran las fotografías y la información sobre el conteo de pits.



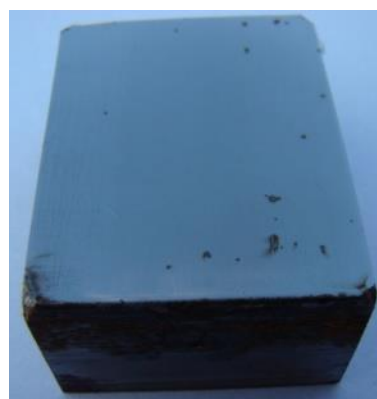
1) CORRAX s/nitr.



1) CORRAX nitr.



2) PH-X SUPRA s/nitr.



3) PH-X SUPRA nitr.



4) AISI 420 s/nitr.



5) AISI 420 nitr.

Figura 55: Resultados del ensayo de niebla salina.

Acero	Porcentaje corrosión general	Número de pits
CORRAX s/nitr.	< 1	-
CORRAX nitr.	2	-
PH-X SUPRA s/nitr.	1,3	2
PH-X SUPRA nitr.	< 1	-
AISI 420 s/nitr.	21,8	8
AISI 420 nitr.	30,2	7

Tabla 12: Conteo de pits luego del ensayo de niebla salina.

7.4.2. Acero inoxidable martensítico de alto cromo

N695® (Boehler), similar al AISI 440C

En este caso el objetivo del estudio radica en establecer la influencia del tratamiento térmico sobre la microestructura de la capa nitrurada, y por ende del comportamiento a la corrosión del conjunto.

Las distintas condiciones de tratamiento térmico para los cinco grupos de probetas del mismo material fueron las indicadas en la tabla 13.

Tratamiento Térmico	Austenización	Temple	Revenido	Dureza Previa	N° de probeta
1	1030°C, 25 min	En aire	320°C, 2 hs	615 ± 26 HV	190-1
2	1050°C, 30 min	En aceite a 60°C	300°C, 2 hs	610 ± 19 HV	203-3
3	1065°C, 60 min	En aceite a 60°C	195°C, 2 hs	600 ± 13 HV	208-1
4	1065°C, 30 min	En aceite a 60°C	195°C, 2 hs	640 ± 24 HV	212-1
5	1060°C, 15 min	En aceite a 60°C	320°C, 2 hs	610 ± 27 HV	214-2

Tabla 13: Condiciones de tratamiento térmico.

A los efectos de cumplir con el objetivo de estudiar la influencia de los distintos parámetros de tratamientos térmicos sobre la capa nitrurada, se han nitrurado los grupos de muestras con distintos parámetros; los que se indican, para cada caso en la tabla que sigue.

Probetas	Parámetros de nitruración	Dureza Posterior	Espesor zona modificada (µm)	Espesor de capa blanca (µm)
190-1	900 Hz, 30% activo ($t_{off}=0,77$ ms), 20,7 % N.	1130 ± 30 HV	45	11
203-3	500 Hz, 30% activo ($t_{off}=1,4$ ms), 25,6 % N.	1420 ± 40 HV	28	9,5
208-1	500 Hz, 35% activo ($t_{off}=1,3$ ms), 21,8 % N.	1050 ± 20 HV	47	7
212-1	500 Hz, 35% activo ($t_{off}=1,3$ ms), 20,8 % N.	1120 ± 40 HV	47	9
214-2	900 Hz, 50% activo ($t_{off}=0,55$ ms), 21,2 % N.	1290 ± 40 HV	43	10

Tabla 14: Parámetros de nitruración, dureza y espesor de capa nitrurada.

Como ensayos de corrosión se han practicado el de hisopado con sulfato de cobre pentahidratado y la prueba de inmersión en cloruro de sodio, las que arrojaron los resultados que a continuación se detallan.

Muestras	Prueba CuSO ₄ tiempo de deposición	Prueba de inmersión en NaCl
		Número de picaduras
P	t ≅ 6 minutos	18
190-1	inmediatamente	44
203-3	1 min < t < 2 min	8
208-1	1 min < t < 2 min	5
212-1	t ≅ 3 minutos	2
214-2	t ≅ 3 minutos	24

Tabla 15: Análisis cuantitativo de las pruebas de corrosión.

Con respecto a la microestructura, las probetas 190-1 y 214-2 presentaron una capa blanca de mayor espesor que las demás, según se observa en las micrografías. Estos dos ensayos sólo tienen en común la frecuencia y corresponden al menor tiempo off en el ciclo de corriente de trabajo. El tiempo “off” de las descargas juega un papel importante en los casos anteriores porque dado que son tiempos cortos, permanecen las especies activas en estado metaestable, es decir mantiene una concentración de nitrógeno activo en contacto con la superficie sin producir supersaturación.



Probeta 212-1

Probeta 214-2

Probeta 190-1

Figura 56: Micrografías tomadas con 800 aumentos.

Durante el revenido, aparecen diferentes tipos de carburos, en el rango de temperaturas de estos ensayos, dependiendo del tiempo y de los elementos de aleación presentes en el acero. Estos carburos tienen un elevado porcentaje de cromo, los cuales se observan en la micrografía SEM como carburos formados en los bordes de granos de la austenita original. A esta forma de corrosión, que se debe a la precipitación de carburos, ricos en cromo, que tiene lugar en los bordes de grano de la austenita, se le llama corrosión intergranular.

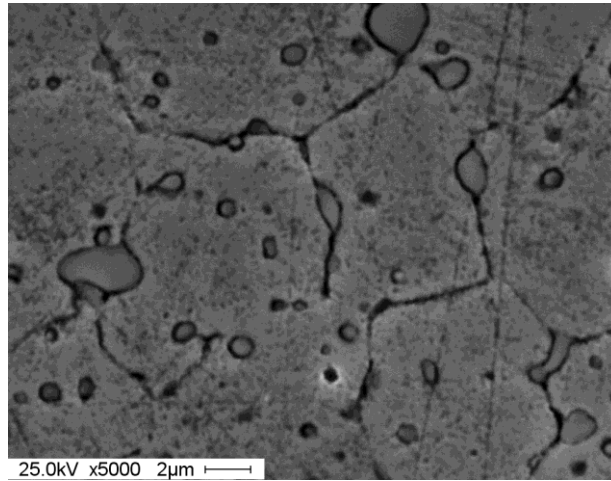


Figura 57: Foto SEM probeta 208-1, corrosión en bordes de grano.

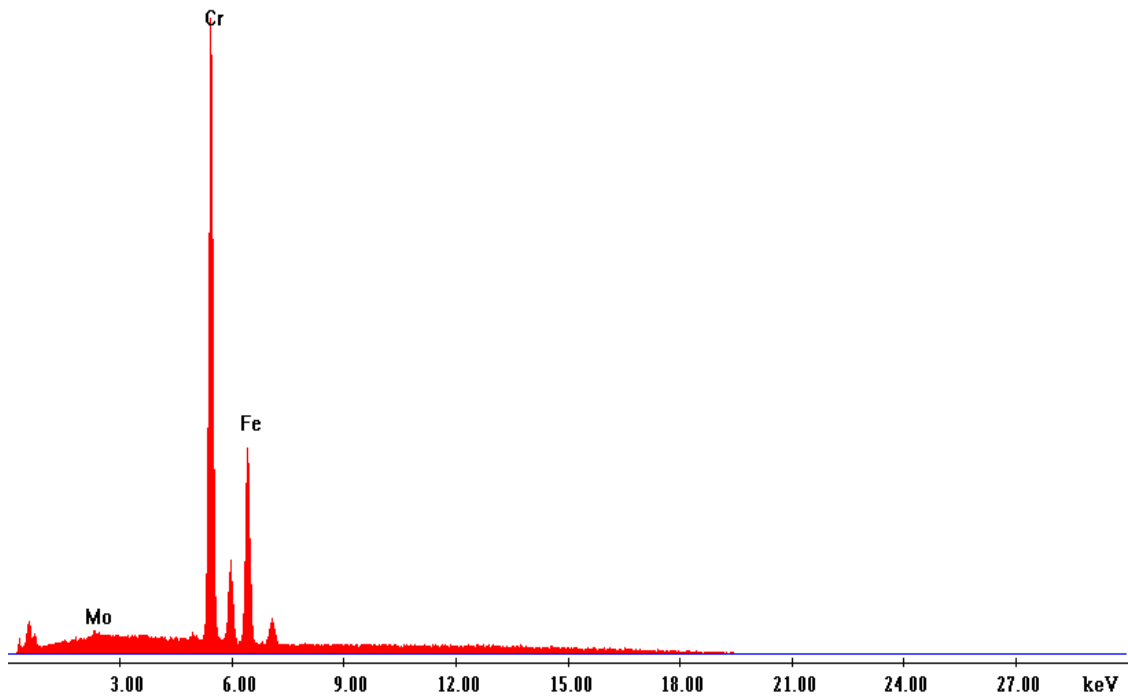


Figura 58: Foto EDS probeta 208-1, corrosión en bordes de grano.

La “capa blanca” consiste en una zona donde predomina la martensita expandida, y es debido a ello que se produce el aumento de la dureza superficial en dicho espacio. El espesor de esta capa fue mayor que el de la restante y fue determinado por el tiempo off, que tomó valores menores a un milisegundo privilegiando la creación de esta capa de mayor espesor.

El espesor de la capa restante tiene relación con el porcentaje de nitrógeno en la mezcla gaseosa. Los porcentajes bajos generan una zona de difusión mayor, mientras que los altos, propician una barrera de supersaturación que dificulta la difusión.

7.4.3. Acero inoxidable austenítico AISI 316L nitrurado y recubierto por PVD

Las probetas fueron cortadas de una barra cilíndrica, luego fueron rectificadas, lijadas con lijas de granulometría decreciente y luego pulidas a espejo con pasta de diamante. Se separaron las muestras en los siguientes cuatro grupos:

Nombre	Descripción
N	Nitruradas en un plasma DC pulsado, perteneciente al GIS (UTN-FRCU).
I&D	Deposición de TiN, tratadas en equipo perteneciente al INFIP (UBA-CONICET).
N+D	Tratamiento DUPLEX (GIS + INFIP).
P	Ningún tratamiento

Tabla 16: Denominación de los grupos de probetas.

Los parámetros de nitruración con los que se trataron las probetas del grupo N son: frecuencia de 500 Hz, tiempo de ensayo 10 horas, 400°C y 22% de nitrógeno. Mientras que las del grupo I&D, tuvieron un tratamiento con una tensión negativa pulsada de 8kV, con una frecuencia de 200 Hz y ancho de pulso de 70 μ s. El TiN se depositó a través de un arco en vacío generado sobre un cátodo de titanio con una corriente de 130 amperes. El sustrato se ubicó a 20 cm del cátodo e inmerso en una atmósfera de nitrógeno, el tiempo de proceso fue de 4 minutos.

Como el objeto de este estudio es lograr la combinación de las dos propiedades superficiales antes mencionadas, se muestran los resultados de la medición de dureza superficial, y se incorporan una microscopia de una probeta nitrurada y una SEM de una probeta recubierta, de manera de graficar la capa a la que se hace referencia en estos párrafos.

En el caso de la dureza se incorpora el valor del desvío estándar como error absoluto; además se indica la técnica con la que fue medida la dureza en cada caso.

Probeta	Dureza Vickers HV	Técnica
P	230 ± 10	HV 50 g
N	590 ± 20	HV 50 g
I&D	1160 ± 90	Nanoind. 2 mN
N+D	1080 ± 80	Nanoind. 2 mN

Tabla 17: Dureza obtenida en la capa modificada, para cada grupo de muestras.

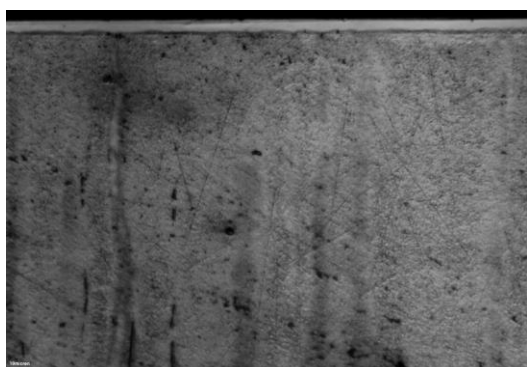


Figura 59: Micrografía óptica 400x de la probeta nitrurada, N.

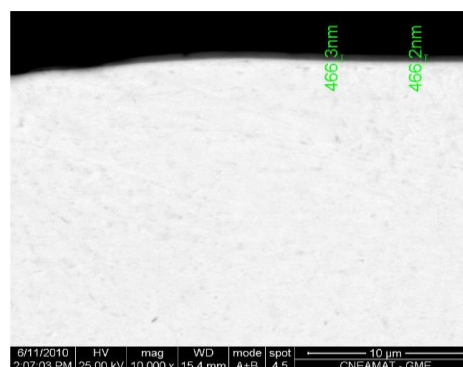
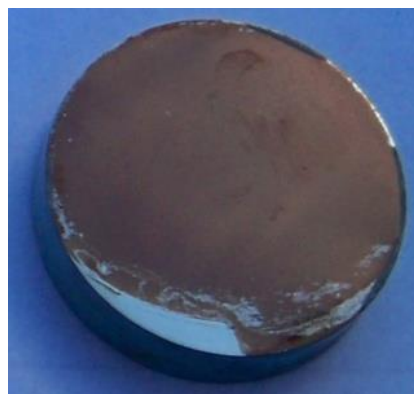


Figura 60: Micrografía SEM 4000x de la probeta recubierta con TiN, I&D.

Se realizó un ensayo de niebla salina con representantes de cada grupo de probetas. Este tuvo una duración de cien horas, según lo estipulado por la Norma ASTM B117. Luego se retiraron de la cámara, se lavaron y se fotografiaron según el procedimiento establecido para tal fin; seguidamente se incorpora la tabla con el análisis cuantitativo de este mismo ensayo.



Nitrurada, N



Recubierta, I&D



DUPLEX, N+D

Patrón, P

Figura 61: Resultados ensayo de niebla salina.

Probeta	Porcentaje de corrosión general	Número de Pits y área
P	-	-
N	3%	-
I&D	4%	1 < 0,01 mm ²
N+D	5%	2 de ~ 0,01 mm ²

Tabla 18: Análisis cuantitativo del ensayo de niebla salina.

Se realizó el ensayo con ácido oxálico, según indica la norma ASTM A262, para detectar la sensibilidad al ataque intergranular y dio negativo en las probetas patrón, recubiertas y dúplex, sólo se observó corrosión en bordes de grano en la probeta nitrurada, tal como se muestra en la próxima figura.

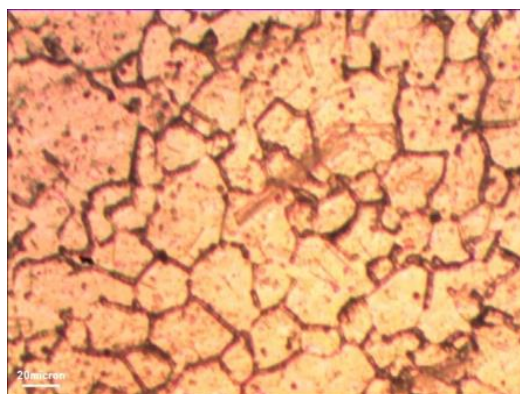


Figura 62: Probeta nitrurada (N) luego del ensayo con ácido oxálico. Microscopía con 400 aumentos.

7.4.4. Acero inoxidable endurecible por precipitación nitrurado y recubierto por CVD

La composición química del acero inoxidable endurecible por precipitación Corrax PH - Uddeholm® es la que se indica a continuación

% peso	C	Cr	Mo	Mn	Si	Ni	Otros
Corrax	0.03	12.0	1.4	0.3	0.3	9.2	Al

Tabla 19: Composición química del acero corrax.

Las probetas fueron cortadas cada 6 milímetros de una barra cilíndrica de 24 milímetros de diámetro; se sometieron a un tratamiento térmico según las indicaciones del proveedor, que consistió en un envejecido de 4 horas a temperatura constante de 530 °C. Luego fueron rectificadas, lijadas con lijas de granulometría decreciente y por último pulidas a espejo con pasta de diamante. Se separaron las muestras en los siguientes tres grupos:

Nombre	Descripción	Detalle
P	Patrón	PATRON
N	Sólo nitruradas	CORRAX
R	Sólo recubiertas	R - SiO ₂
		R - Si ₃ N ₄
NR	Nitruradas y recubiertas	NR - SiO ₂
		NR - Si ₃ N ₄

Tabla 20: Denominación de los grupos de probetas

Las probetas del grupo N y NR fueron nitruradas por un plasma pulsado, en un reactor perteneciente a la empresa IONAR S.A. localizada en la provincia de Buenos Aires. Los parámetros de ensayo, fueron los que se muestran en la siguiente tabla

Parámetro	Valor
Nitrógeno	25 %
Hidrogeno	75 %
Tensión	800 V
Temperatura	390° C
Duración	12 hs.

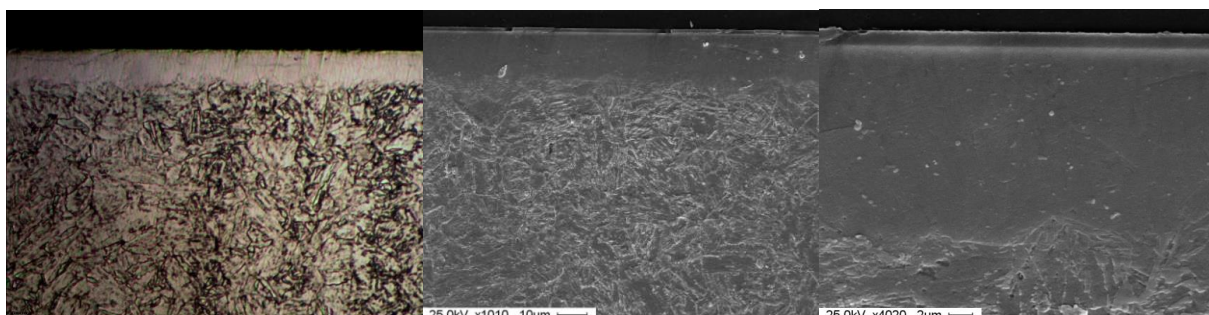
Tabla 21: Parámetros de ensayo.

Las muestras pertenecientes al grupo R y RN fueron sometidas al proceso de CVD, un reactor perteneciente a la misma firma comercial. Las capas depositadas en cada grupo de probetas, contaron con los siguientes parámetros de ensayo.

Capa	Gases precursores	BIAS	Temp. [°C]
SiO _x	hexametildisilazano y oxígeno	No	500 °C y Temp. amb.
SiN _x	Hexametildisilazano y nitrógeno	Sí, 800 V	700 °C
SiC _x	Hexametildisilazano y metano	Sí, 800 V	700 °C

Tabla 22: Parámetros de proceso CVD.

A partir de los procesos superficiales antes detallados, las muestras de Corrax solo nitrurado y las nitruradas y recubiertas (dúplex) con dióxido de silicio adoptaron la siguiente microestructura en cada uno de los casos



a) Corrax. Capa nitrurada
16-17 μm (400 x)

b) Sem NR - SiO₂ (1000 x)

c) Film 1,5 μm. (4000 x)

Figura 63: Microestructuras de las capas obtenidas.

Se eligieron algunas probetas de cada uno de los grupos para practicarles el ensayo de pasivación mediante el hisopado con sulfato de cobre. En la tabla 23 se indica como positivo o negativo, para aquellas que hayan o no depositado cobre respectivamente, además del tiempo transcurrido para dicho acontecimiento.

Muestras	Prueba CuSO ₄
P	Negativo luego de 6 minutos
N	Positivo luego de 2 minutos
R	Negativo luego de 6 minutos
NR	Negativo luego de 6 minutos

Tabla 23: Resultados del ensayo de pasivación.

Los valores de potencial de corrosión, que se muestran en la figura 64, fueron tomados en circuito abierto con respecto a un electrodo de calomel saturado (SCE) y corresponden a un valor de equilibrio después de 30 minutos. Se observa claramente que las de potencial más noble fueron las probetas recubiertas con SiO_x, especialmente la que tuvo el tratamiento dúplex.

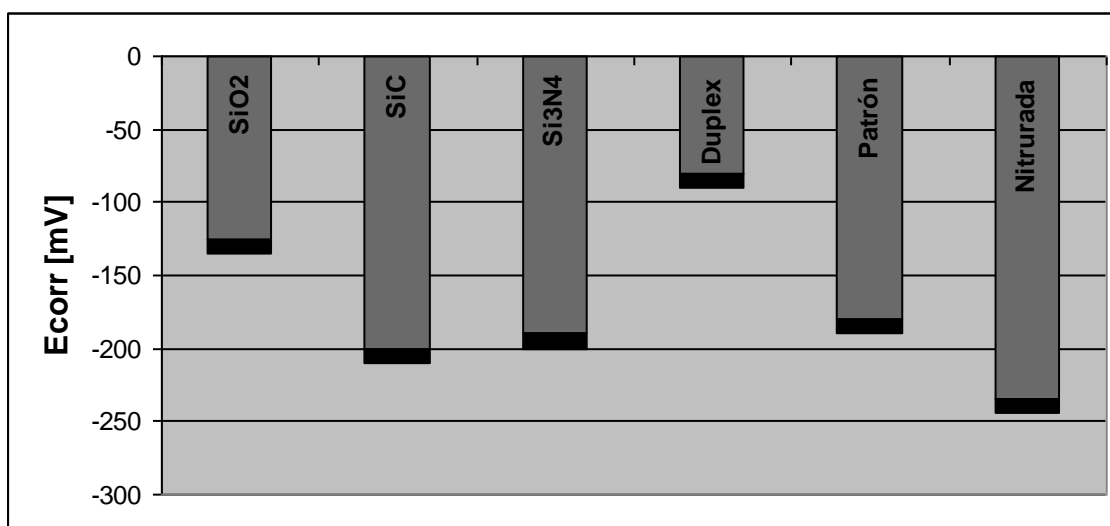


Figura 64: Potencial de corrosión vs. SCE.

Al igual que en todos los ensayos de corrosión, se introdujeron muestras representativas de cada grupo en la cámara de niebla salina, durante cien horas, y se obtuvieron los siguientes resultados

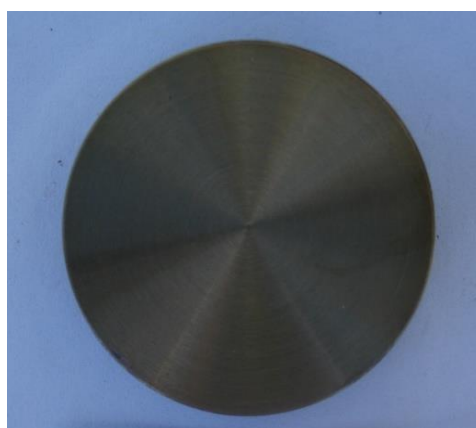
Probeta	Porcentaje de corrosión general	Número de Pits con área menor 0,001 mm ²
P	<1%	1
N	~2%	8
R	0	0
NR	0	0

Tabla 24: Análisis cuantitativo del ensayo de niebla salina.



Corrax Patron (**P**).

Corrax Nitrurado (**N**).



Corrax Recubierto con Si₃N₄ (**R**).

Figura 65: Resultados ensayo de niebla salina.

Los experimentos electroquímicos fueron realizados en una celda de 3 electrodos que permite llevar a cabo los ensayos sin alterar las condiciones superficiales de las muestras y realizar mediciones sobre diferentes zonas de una misma probeta. Se utilizó un electrodo de calomel saturado (ECS) como referencia y un espiral de Pt como contraelectrodo. El área del electrodo de trabajo fue de $0,41 \text{ cm}^2$. La superficie de los electrodos fue desbastada con lijas al agua y pulida con alúmina de 3 mm. Los ensayos se realizaron a presión atmosférica y temperatura ambiente utilizando una solución de NaCl 3,5 % p/p con permanente burbujeo de aire. Se realizaron curvas de polarización cíclica con una velocidad de barrido de 1 mV/seg . El potencial de barrido fue invertido para una densidad de corriente de 50 mA/cm^2 . Para los estudios electroquímicos se utilizó un equipo Voltalab 21 y el software electroquímico Voltmaster 4. La utilización de este software permitió registrar las curvas que se presentan a continuación.

Comparación entre el grupo **CORRAX** (curva roja), y el **PATRON** (curva verde)

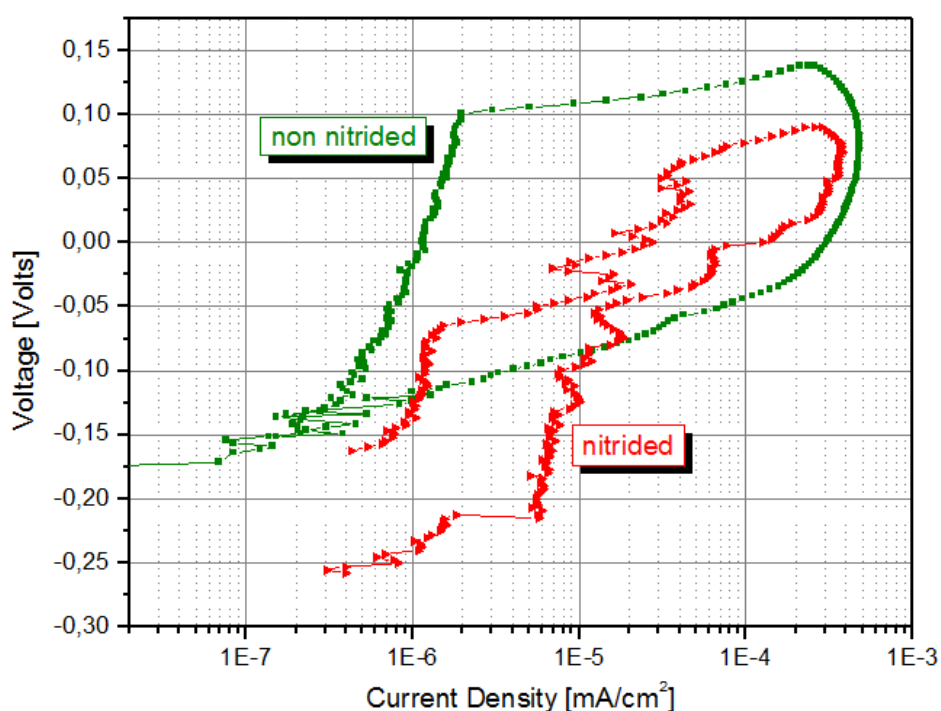


Figura 66: Curvas de polarización cíclica para Corrax patrón y nitrurado.

Comparación entre los grupos **CORRAX** (curva verde), **R - SiO₂** (curva negra) y el **NR - SiO₂** (curva naranja)

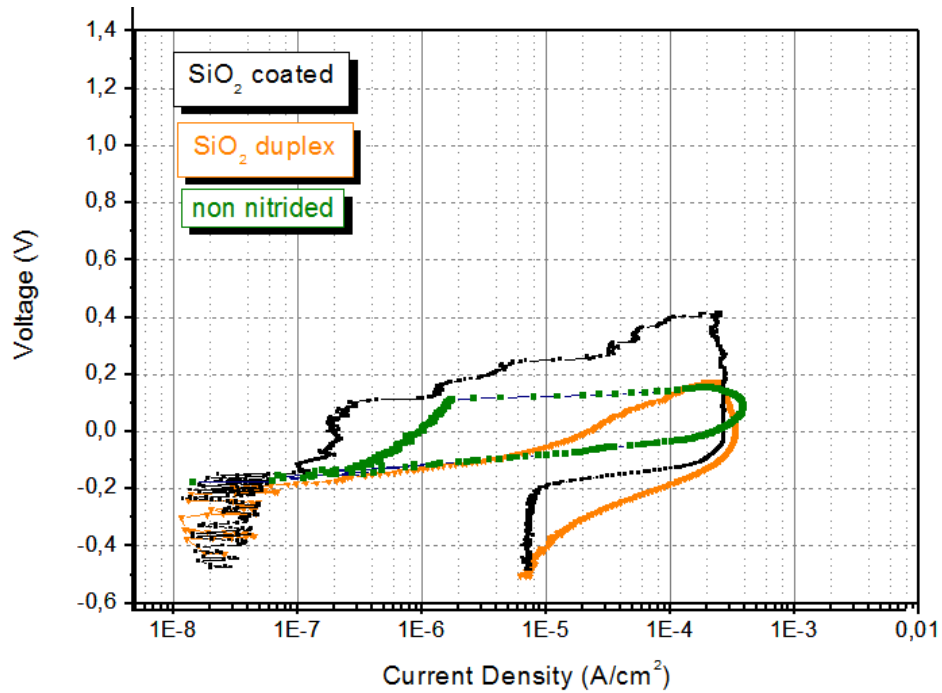


Figura 67: Curvas de polarización cíclica para Corrax patrón, solo recubiertas con SiO₂ dúplex con SiO₂.

Comparación entre los grupos **CORRAX** (curva verde), **R - SiN_x** (curva negra) y el **NR - SiN_x** (curva naranja)

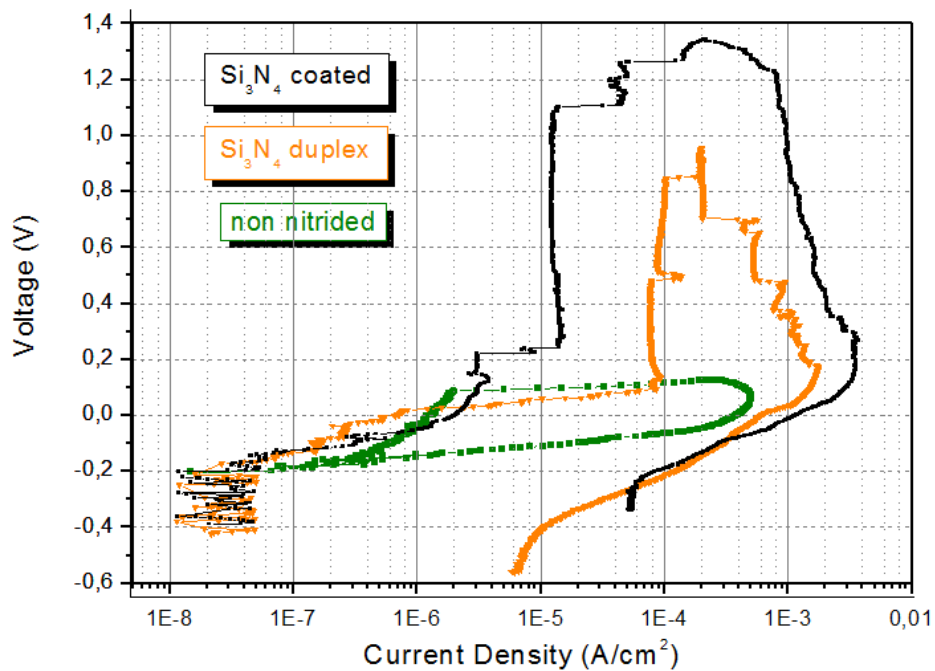


Figura 68: Curvas de polarización cíclica para Corrax patrón, solo recubiertas con SiN_x dúplex con SiN_x.

Durante los ensayos potenciodinámicos sobre las capas de Si_3N_4 se generaron algunos pits, los que se muestran en la siguiente figura.

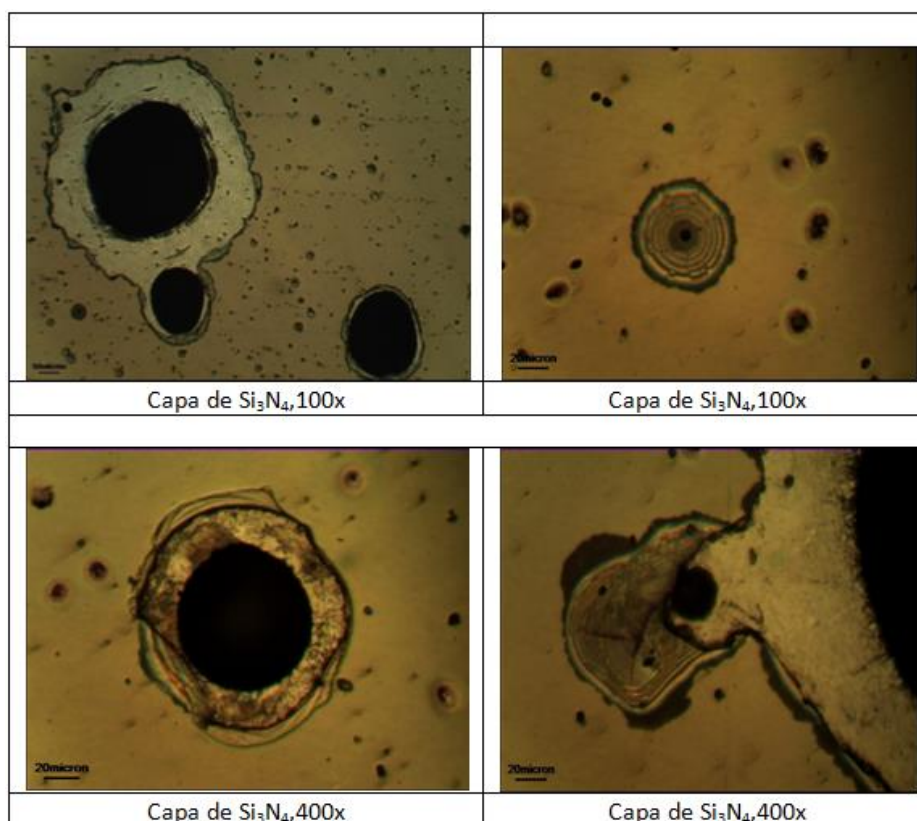


Figura 69: Pits encontrados tras los ensayos potenciodinámicos.

Como conclusiones de estos ensayos se pueden citar:

- La nitruración tuvo un efecto negativo sobre la resistencia a la corrosión dado que las muestras nitruradas tuvieron un E_{corr} similar pero un E_{bk} mucho menor.
- Las muestras recubiertas tuvieron E_{corr} inferior, pero mostraron E_{bk} similar y un comportamiento pasivo similar al Corrax no nitrurado.
- Las capas dúplex tuvieron E_{bk} inferior que las muestras recubiertas y una corriente más alta para el mismo potencial.
- Las muestras recubiertas y Dúplex (excepto SiO_x Dúplex) mostraron una segunda zona pasiva a densidades de corriente más altas. Las capas de SiN_x mostraron E_{200} mucho más alto.

CAPÍTULO 8: CONCLUSIONES

Con respecto a la construcción de los dispositivos con los que no contaba el GIS, y las modificaciones y puesta a punto de los existentes, se han logrado los resultados esperados, que son los establecidos en las normas rectoras.

Además se han encontrado metodologías para cuantificar los resultados obtenidos en los ensayos de corrosión realizados. Estas estuvieron en consonancia también con lo establecido en las normas internacionales y con los resultados encontrados por otros autores reconocidos en cada una de las temáticas abordadas. Ejemplos de esto son la clasificación por tamaño y conteo de pits, cálculo del porcentaje de área corroída, evaluación microscópica de los bordes de grano para analizar la corrosión intergranular, relación entre el valor del potencial de corrosión la tendencia a que el material se pique, entre otros.

Por otro lado, se han realizado procedimientos destinados a conducir los distintos ensayos de corrosión, como para la preparación previa de los equipos, instrumentos y materiales. Esto condujo a sentar las bases del laboratorio de corrosión; ya que si bien en el GIS existían algunos elementos para estas prácticas, se ha completado una etapa que pone a disposición de este grupo un espacio organizado con los instrumentos acordes y los manuales de procedimientos necesarios para gestionarlo.

Una vez que el instrumental, los equipos y procedimientos estuvieron a disposición se realizaron los ensayos de los que se han expuestos los resultados en el capítulo que lleva dicho nombre. Se pudieron ensayar distintos tipos de aceros inoxidables, en distintas condiciones, con distintos tratamientos térmicos, tratamientos superficiales y recubrimientos varios. Además se han presentado resultados, que no solo evidencian el comportamiento a los distintos tipos de corrosión, sino que en muchos casos estos resultados se han acompañado por caracterizaciones de otro tipo, como las microestructuras, dureza, espesores de capas obtenidas, etc.

Otro de los aspectos remarcables es que los ensayos potenciodinámicos que se realizaron en la División Corrosión del INTEMA, Universidad Nacional de Mar del Plata, fueron enmarcados en el Programa de Intercambio para Estudiantes (PIE) con el que cuenta nuestra Facultad; y tiene como objetivo el intercambio entre alumnos de distintas Universidades del País para concretar proyectos y actividades comunes.

Cabe destacar que además de los ensayos efectuados que dieron origen a los resultados expuestos, se realizaron diversas experiencias de características similares, que tuvieron como destino formar parte de publicaciones realizadas por el grupo GIS. También se destinaron ensayos de cámara de niebla salina a la investigación de una serie de materiales a pedido de una empresa de la región.

Las conclusiones a las que se arribó, respecto de los resultados obtenidos en los ensayos realizados se presentan a continuación:

Corrax, PH-x supra vs AISI 420

Se ha encontrado un aumento de la dureza, con valores superiores a los 1000 HV, sobre las superficies de los aceros endurecibles por precipitación y sobre el AISI 420 producto del proceso de nitruración iónica. Se han generado capas ricas en nitrógeno de 10 y 20 micrones. La dureza lograda eleva su resistencia al desgaste en un 35 % promedio.

El acero martensítico AISI 420, luego de nitrurado, siempre ha experimentado una disminución en su resistencia a la corrosión, demostrado en las pruebas de niebla salina y pasividad de la gota de sulfato de cobre. Por el otro lado, en los aceros CORRAX y PHX SUPRA han mantenido sus propiedades anticorrosivas, en medios clorados, luego del proceso de nitruración.

Debido a lo anterior es que queda demostrado que la nitruración iónica a bajas temperaturas (menores a 400°C) es un tratamiento eficaz para mejorar las propiedades tribológicas de los aceros endurecibles por precipitación, sin afectar su resistencia a la corrosión.

N695® (Boehler), similar al AISI 440C

En el caso de los aceros inoxidables de alto cromo, la nitruración iónica por plasma genera una capa rica en nitrógeno denominada "capa blanca" y otra de fusión que se ha detectado debido al aumento de dureza en profundidad.

Una de las cuestiones que se pudieron constatar es que el tratamiento térmico posee mayor influencia que los parámetros de nitruración, sobre el comportamiento a la corrosión en este tipo de aceros. Evidenciando lo anterior, es que se encontró una fuerte disminución en la resistencia al picado, experimentada por las probetas que fueron revenidas a mayor temperatura (320 °C), ya que en estas circunstancias se da una mayor precipitación de carburos de cromo que reducen el cromo libre necesario para el proceso de repasivación. Además para tiempos cortos de austenización no alcanza a concretarse la disolución de carburos de alto cromo, lo que resiente también la resistencia a la corrosión.

Si bien se han alcanzado las conclusiones citadas, es menester profundizar el estudio de los tratamientos térmicos previos a la nitruración, incorporando, por ejemplo, tratamientos de estabilización subcero y doble revenido, de manera de encontrar las condiciones metalográficas óptimas.

Acero inoxidable austenítico AISI 316L nitrurado y recubierto por PVD

En este caso se obtuvo una capa de nitruro de titanio con espesor de 460-470 nm que mostró claramente una estructura cristalina cúbica fcc, la que fue lograda con cuatro minutos de tratamiento consistente en la combinación de implantación combinada con deposición por arco de plasma. Esta película es de alta dureza y presenta una buena resistencia a la corrosión general evidenciada por el ensayo de niebla salina de 100

horas. Además se mostró inerte químicamente, ya que no presento reacciones durante los ensayos de sensibilización con ácido oxálico y de ataque con sulfato de cobre. No obstante pequeños defectos o irregularidades en su espesor propiciaron la aparición de algunos pequeños pits, lo que podría revertirse estableciendo una mayor duración del tratamiento, que incremente el espesor de la película, hasta un micrón por ejemplo. Estos resultados conducen a concluir en que los tratamientos DUPLEX contienen un inmenso potencial cuando el propósito consiste en mejorar simultáneamente la resistencia al desgaste y a la corrosión en aceros inoxidables austeníticos.

Acero inoxidable endurecible por precipitación nitrurado y recubierto por CVD

Los recubrimientos dúplex resultaron con una muy buena resistencia al desgaste debido al apoyo proporcionada por la capa nitrurada. Estos recubrimientos resisten bien la corrosión atmosférica, pero no a la inmersión, sobre todo si la película tiene imperfecciones o variaciones de espesor, y más aun si la capa nitrurada nitrurada, que está debajo, no es pasiva. Las películas de SiN_x resultaron con una mejor resistencia de corrosión que capas de SiO_x . Debido a que la película presentó un mecanismo para controlar la propagación de pits, una mejor solución para la resistencia de corrosión sería depositar capas múltiples.

Referencias bibliográficas:

- [1] J. Apraiz Barreiro. Aceros Especiales, Segunda Edición. Editorial Dossat, Madrid 1961.
- [2] Ing. Sergio G. Laufgang, Aceros Inoxidables, TERMO SOLDEX S.A., Julio 2003.
- [3] Ing. Eusebio Dionicio Padilla, Aplicaciones de los aceros inoxidables, Revista del Instituto de Investigación de la Facultad de Geología, Minas, Metalurgia y Ciencias Geográficas, Vol. II N| 03, Lima-Perú, Julio 1999.
- [4] G. Di Caprio. Los aceros inoxidables: martensíticos, ferríticos, austeníticos... Grupinox 1999. Segunda Edición. ISBN: 848264145X.
- [5] Norma Europea N° 10020 "Definition and classification of grades of steel" ISBN: 0580344770 Publicación 15 de Julio de 2000.
- [6] El acero inoxidable en la industria de los alimentos, TPI, Tecnología de procesos industriales S.A., Gerencia Técnica.
- [7] M.D. Sánchez Fernández. "El acero inoxidable". Sánchez Mallo sl. www.sanchezmallo.com.
- [8] "Influencia de los distintos elementos de aleación en los aceros inoxidables". Según Thyssen.
<http://www.tkfortinox.com/secciones/productos/inoxidables/corrosion/como.php>
- [9] Pierre-Jean CUNAT, Director Técnico de EURO – INOX (Asociación para el Desarrollo del Acero Inoxidable). "Manual de los aceros inoxidables"
- [10] J.R. Galvele, G.S. Duffó. Degradación de materiales-I. Corrosión. Ed. Jorge Baudino Ediciones: Instituto Sabato, 2006.

- [11] M. Pourbaix, "ATLAS OF ELECTROCHEMICAL EQUILIBRIA IN AQUEOUS SOLUTIONS", Pergamon Press, Oxford 1966.
- [12] L. L. Shreir (editor), "CORROSION", Newnes - Butterworths, London, Vol. 1&2, 2nd Edition 1978.
- [13] M. Fontana, "CORROSION ENGINEERING", McGraw-Hill, 3rd Ed., New York. 1986.
- [14] S. Simison. Apuntes Curso Introductorio de Corrosión. Universidad Nacional de Mar del Plata. INTEMA. Año 2005.
- [15] "Metals Handbook", Vol 13: Corrosion. ASM International. 1987.
- [16] D. Jones, "Principles and Prevention of Corrosion". Ed. Prentice Hall. 1996.
- [17] M.F. Ashby, D.R.H. Jones. Materiales para la ingeniería 1. Introducción a las propiedades y el diseño. Ed. Reverté, Barcelona 2008.
- [19] S. P. Brühl. Apuntes curso "Procesamiento de materiales por plasma". Facultad Regional Concepción del Uruguay. UTN. Febrero de 2003.
- [20] F. Álvarez, A. Rodrigo. "PROCESAMIENTO DE MATERIALES POR PLASMA: APLICACIONES EN LA INDUSTRIA CONVENCIONAL Y NUCLEAR". Departamento Materiales, Gerencia Centro Atómico Constituyentes. Comisión Nacional de Energía Atómica.
- [21] E.L. Dalibón. Tesina de Licenciatura en Ciencias Aplicadas. Facultad Regional. Concepción del Uruguay. UTN. 2006.
- [22] Proyecto grupo G.I.S "Endurecimiento superficial de aceros inoxidables por nitruración iónica". Directora Dra. S. P. Brühl. UTN-FRCU. 2002-2003.
- [23] F.J. Alvarez. "Técnicas de recubrimiento por plasma CVD". Apuntes del tercer curso latinoamericano de procesamiento de materiales por plasma. Buenos Aires. Año 2000.

- [24] T. Czerwiec N. Renevier y H. Michel, "Low-temperature plasma-assisted nitriding", Surf. & Coat. Technol. Vol. 131. Año 2000.
- [25] ASM Handbook, Vol. 5 "Surface Engineering" ASM International, 1999.
- [26] E. Rodriguez Cabeo et al., Surface & Coating Technology, 1999.
- [27] S. P. Brühl. Apuntes curso "Procesamiento de materiales por plasma". Facultad Regional Concepción del Uruguay. UTN. Agosto de 2007.
- [28] Sonia P. Brühl, Raúl Charadia, Silvia Simison, Diego G. Lamas, Amado Cabo. Corrosion behavior of martensitic and precipitation hardening stainless steels treated by plasma nitriding. Science Direct, Surface & Coatings Technology 200 (2006) 6623–6628.
- [29] S. P. Brühl, R. Charadia, L. S. Vaca, J. Cimetta. NITRURACION IÓNICA DE ACEROS INOXIDABLES MARTENSÍTICOS DE ALTO CROMO. CONAMET/SAM-2008.
- [30] L. S. Vaca, H. Botto, A. Cabo, S. P. Brühl. RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE UN ACERO INOXIDABLE ENDURECIBLE POR PRECIPITACIÓN NITRURADO POR PLASMA. Congreso SAM/CONAMET 2009, Buenos Aires, 19 al 23 de Octubre de 2009.
- [31] C. Lasorsa, A. Cabo, G. Laxague y S. Brühl. ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO DE RECUBRIMIENTOS DUROS ANTICORROSIVOS OBTENIDOS CON TÉCNICAS ASISTIDAS POR PLASMA. Congreso SAM/CONAMET 2009, Buenos Aires, 19 al 23 de Octubre de 2009.
- [32] E. L. Dalibón, COMPORTAMIENTO AL DESGASTE Y A LA CORROSIÓN DE UN ACERO INOXIDABLE MARTENSÍTICO DE ALTO CONTENIDO DE CROMO NITRURADO POR PLASMA. Segundo Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales – Posadas – Misiones, 16 - 17 Octubre 2008.
- [33] E. L. Dalibón, S. Peralta, S. Salvarezza y R. Charadia. NITRURACIÓN IÓNICA DE UN ACERO INOXIDABLE MARTENSÍTICO DE ALTO CROMO: INFLUENCIA DE LOS PARÁMETROS DEL TRATAMIENTO TÉRMICO PREVIO. Congreso SAM/CONAMET 2009. Buenos Aires, 19 al 23 de Octubre de 2009.

- [34] N. Mingolo, A.P. Tschiptschin, C.E. Pinedo, On the formation of expanded austenite during plasma nitriding of an AISI 316L austenitic stainless steel, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) 4215–4218.
- [35] P. Saravanan, V.S. Raja, S. Mukherjee, Effect of plasma immersion ion implantation of nitrogen on the wear and corrosion behavior of 316LVM stainless steel, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2007) 8131–8135.
- [36] X. Wang, M.K. Lei, J.S. Zhang, Surface modification of 316L stainless steel with high-intensity pulsed ion beams, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2007) 5884–5890.
- [37] Jolanta Baranowska, Bozena Arnold. Corrosion resistance of nitrided layers on austenitic steel. *Science Direct, Surface & Coatings Technology* 48 (2006) 1513– 1527.
- [38] V. Singh, K. Marchev, C.V. Cooper, E.I. Meletis, Intensified plasma-assisted nitriding of AISI 316L stainless steel, *Surface and Coatings Technology* 160 (2002) 249–258.
- [39] A. Fossati, F. Borgioli, E. Galvanetto, T. Bacci, Corrosion resistance properties of glow-discharge nitrided AISI 316L austenitic stainless steel in NaCl Solutions, *Corrosion Science* 48 (2006) 1513–1527.
- [40] K. R. Mohan Rao, S. Mukherjee, S. K. Roy, E. Richter, W. Möller, I. Manna, Plasma immersion ion implantation of nitrogen on austenitic stainless steel at variable energy for enhanced corrosion resistance, *Surface and Coatings Technology* 201 (2007) 4919–4921.
- [41] P. Corengia, G. Ybarra, C. Moina, A. Cabo, E. Broitman. Microstructure and corrosion behaviour of DC-pulsed plasma nitrided AISI 410 martensitic stainless steel. *Science Direct, Surface & Coatings Technology* 187 (2004) 63– 69.
- [42] F. Calosso, C. Ernst, U. Huchel. LOW-TEMPERATURE NITRIDING OF PRECIPITATION HARDENED CORROSION RESISTANT TOOL STEELS. 7TH TOOLING CONFERENCE.
- [43] F. Qi, Y.X. Leng, N. Huang, B. Bai, P.Ch. Zhang. Surface modification of 17-4PH stainless steel by DC plasma nitriding and titanium nitride film duplex treatment.

Science Direct, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 257 (2007) 416– 419.

[44] M. Esfandiari, H. Dong. The corrosion and corrosion–wear behaviour of plasma nitrided 17-4PH precipitation hardening stainless steel. Science Direct, Surface & Coatings Technology 202 (2007) 466– 478.

[45] W. Tillmann, E. Vogli, S. Mohapatra. A new approach to improve SCC resistance of austenitic stainless steel with a thin CrN film, deposited by cathodic vacuum arc deposition technique. Science Direct, Surface & Coatings Technology 202 (2007) 750–754.

[46] C.X. Shan, Xianghui Hou, Kwang-Leong Choy, Patrick Choquet. Improvement in corrosion resistance of CrN coated stainless steel by conformal TiO₂ deposition. Science Direct, Surface & Coatings Technology 202 (2008) 2147– 2151.

[47] S. Guruvenket, D. Li , J.E. Klemberg-Sapieha, L. Martinu, J. Szpunar, Mechanical and tribological properties of duplex treated TiN, nc-TiN/a-SiN_x and nc-TiCN/a-SiCN coatings deposited on 410 low alloy stainless steel; Surf. Coat. Technol. 203 (2009) 2905–2911.

[48] O. Durst, J. Ellermeier, C. Berger, Influence of plasma-nitriding and surface roughness on the wear and corrosion resistance of thin films (PVD/PECVD); Surf. Coat. Technol. 203 (2008) 848–854.

[49] J. Creus, H. Idrissi, H. Mazille, F. Sanchette y P. Jacquot, Improvement of the corrosion resistance of CrN coated steel by an interlayer, Surf. Coat. Technol. 107 (1998) 183-190.

[50] Norma IRAM N° 121 "Ensayo de revestimientos. Prueba de exposición a la niebla de sal". Noviembre de 1957 (Modificado septiembre de 1970).

[51] ASTM Standard 1997 B117, "Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus", American Society for Testing and Materials 1997.

[52] ASTM Standard 1997 B287, "Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus", American Society for Testing and Materials 1997.

[53] ASTM Standard 1985 G85, "Standard Practice for Modified Salt Spray (Fog) Testing", American Society for Testing and Materials 1985.

[54] ASTM Standard 1997 G69, "Standard Test Method for Measurement of Corrosion Potentials of Aluminum Alloys". American Society for Testing and Materials 1997.

[55] ASTM Standard 2005 A967, "Standard Specification for Chemical Passivation Treatments for Stainless Steel Parts". American Society for Testing and Materials 2005.

[56] ASTM Standard 1986 G61, "Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys". American Society for Testing and Materials 1986.

[57] ASTM Standard 1989 G3, "Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing". American Society for Testing and Materials 1999.

[58] ASTM Standard 2002 A262, "Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels". American Society for Testing and Materials 2002.

[59] ASTM Standard 1990 G1, "Standard practice for preparing, clearing and evaluating corrosion test specimens". American Society for Testing and Materials 1990.

[60] ASTM Standard 1999 G46, "Standard Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion". American Society for Testing and Materials 1999.

[61] ASTM Standard 1999 G33, "Standard Practice for Recording Data from Atmospheric Corrosion Tests of Metallic-Coated Steel Specimens". American Society for Testing and Materials 1999.

[62] ASTM Standard 2003 G48, "Standard Test Methods for Crevice and Corrosion Resistance", American Society for Testing and Materials 2003.

[63] ASTM Standard 1972 G31, "Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals". American Society for Testing and Materials 1972.