



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN METALURGIA Y MATERIALES

**PROGRAMA DE MAESTRIA EN
METALURGIA Y CIENCIAS DE LOS MATERIALES**

**“EFECTO DEL ENVEJECIMIENTO SOBRE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN
EN UN ACERO 316LVM Y AISI 316 DETECTADO POR ENSAYOS NO
DESTRUCTIVOS”**

Tesis que para obtener el Grado de

Maestro en Metalurgia y Ciencia de los Materiales

PRESENTA:

Ing. ARTURO GARCIA MONTES

ASESOR:

Dr. HÉCTOR GUILLERMO CARREÓN GARCIDUEÑAS

MORELIA, MICH., ENERO 2023

AGRADECIMIENTOS

Me complace expresar mis agradecimientos a mi asesor, Dr. Héctor Carreón, un gran profesional con gran calidad humana por permitirme pertenecer a su grupo de trabajo y confiar en mí. Por mostrarme su disposición de apoyo en todo momento. A los miembros de mi comité tutorial, Dr. Víctor López, Dr. Alberto Ruíz, Dr. Francisco Curiel y al Dr. Rafael García, por dedicar su tiempo, conocimientos y retroalimentación para este proyecto. Así también a algunos técnicos y maestros del Instituto por sus consejos y apoyo que me brindaron durante el posgrado. A mis compañeros de laboratorio, en especial al Mtro. Luis Hernández, por sus consejos, retroalimentación e ideas para mejorar en todo momento, y sobre todo por ofrecerme su amistad.

A mi familia, amigos y seres queridos por ser incondicionales con su apoyo. A mis padres, por sacrificar tanto para yo poder tener la oportunidad de estudiar una maestría y querer verme llegar lo más lejos posible, gracias.

Y, por último, agradezco profundamente al CONACYT por el apoyo financiero, ya que sin ellos este proyecto de investigación no hubiera sido posible.

ÍNDICE GENERAL

| | |
|---|----|
| AGRADECIMIENTOS..... | ii |
| RESUMEN..... | ix |
| ABSTRACT..... | x |
| CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN..... | 1 |
| OBJETIVOS..... | 2 |
| JUSTIFICACIÓN..... | 2 |
| HIPÓTESIS..... | 3 |
| METAS CIENTÍFICAS..... | 4 |
| CAPÍTULO 2: REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA..... | 5 |
| 2.1. Acero..... | 5 |
| 2.2. Aceros inoxidables..... | 5 |
| 2.2.1. Acero austenítico..... | 6 |
| 2.2.2. Acero 316LVM..... | 7 |
| 2.2.3. Acero inoxidable AISI 316..... | 8 |
| 2.2.4. Fases..... | 8 |
| 2.3. Precipitación de carburos..... | 10 |
| 2.3.1. Carburo tipo $M_{23}C_6$ | 11 |
| 2.3.2. Carburo tipo M_6C | 12 |
| 2.4. Precipitación de fases intermetálicas..... | 13 |
| 2.4.1. Fase Sigma (σ)..... | 14 |
| 2.4.2. Fase Chi (χ)..... | 15 |
| 2.4.3. Fase Laves (η)..... | 15 |
| 2.5. Corrosión en aceros inoxidables..... | 16 |
| 2.5.1. Corrosión por picadura..... | 16 |
| 2.5.2. Corrosión intergranular..... | 18 |
| 2.5.3. Sensibilización en aceros austeníticos..... | 19 |
| 2.6. Corrientes de Eddy..... | 20 |
| 2.6.1. Principios básicos sobre las corrientes de Eddy..... | 21 |
| 2.6.1.1. Conductividad eléctrica..... | 22 |
| 2.6.1.2. Permeabilidad magnética..... | 23 |
| 2.6.1.3. Densidad de corriente..... | 24 |
| 2.6.1.4. Impedancia..... | 24 |
| 2.6.1.5. Efecto de separación..... | 25 |
| 2.6.1.6. Efecto de borde..... | 26 |
| 2.6.2. Corrientes de Eddy en aceros endurecidos por envejecido..... | 27 |
| 2.7. Termoelectricidad..... | 27 |

| | |
|---|----|
| 2.7.1. Efecto Seebeck | 28 |
| 2.7.2. Potencial termoeléctrico..... | 29 |
| 2.7.3. Factores que afectan al voltaje termoeléctrico absoluto | 29 |
| 2.7.3.1. Difusión de electrones a través de un material | 29 |
| 2.7.3.2. Dependencia según la temperatura del potencial | 30 |
| 2.7.3.3. Efecto de arrastre de fonones | 30 |
| 2.7.4. Termoelectricidad en aceros endurecidos por envejecimiento | 31 |
| 2.8. Estado del Arte | 32 |
| CAPÍTULO 3: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL | 39 |
| 3.1 Materiales | 40 |
| 3.2 Solubilizado y envejecimiento (tratamientos térmicos)..... | 40 |
| 3.3 Caracterización microestructural..... | 43 |
| 3.4 Ensayos electroquímicos de corrosión (Ensayos potenciodinámicos)..... | 43 |
| 3.5 Resistencia a la polarización | 44 |
| 3.6 Grado de sensibilidad..... | 45 |
| 3.7 Corrientes de Eddy | 46 |
| 3.8 Potencial termoeléctrico..... | 47 |
| CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 51 |
| 4.1. Caracterización microestructural | 51 |
| 4.1.1. Microscopía óptica | 52 |
| 4.1.1.1. Acero 316LVM..... | 52 |
| 4.1.1.2. Acero inoxidable AISI 316..... | 54 |
| 4.1.2. Microscopía electrónica de Barrido..... | 56 |
| 4.1.2.1. Acero inoxidable 316LVM..... | 56 |
| 4.1.2.2. Acero inoxidable AISI 316..... | 62 |
| 4.2. Ensayo no destructivo de potencial termoeléctrico | 66 |
| 4.3. Ensayo no destructivo de corrientes de Eddy | 71 |
| 4.3.1. Medición de conductividad..... | 71 |
| 4.3.1.1. Acero 316LVM..... | 71 |
| 4.3.1.2. Acero AISI 316 | 72 |
| 4.4. Ensayos Potenciodinámicos | 74 |
| 4.4.1. Resistencia a la polarización..... | 74 |
| 4.4.1.1. Acero 316LVM..... | 74 |
| 4.4.1.2. Acero inoxidable AISI 316..... | 79 |
| 4.4.2. Grado de sensibilización | 83 |

| | |
|---|----|
| 4.4.3. Correlación de mediciones..... | 86 |
| CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES..... | 92 |
| RECOMENDACIONES Y TRABAJO A FUTURO..... | 93 |
| BIBLIOGRAFÍA..... | 94 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 2.1 Aceros inoxidables: Contenido de Níquel y Cromo | 6 |
| Figura 2.2 Diagrama de Schaeffler..... | 8 |
| Figura 2.3 Transformación de austenita a perlita en un acero hipoeutectoide | 9 |
| Figura 2.4 Diagrama de fase hierro – níquel de 18% de cromo | 10 |
| Figura 2.5 Morfología del carburo $M_{23}C_6$ sobre el límite de grano de un acero inoxidable austenítico obtenido por microscopía electrónica de transmisión..... | 11 |
| Figura 2.6 Diagrama TTP de un Acero 316 | 14 |
| Figura 2.7 Precipitado de fase sigma en los límites de grano en un acero AISI 316 | 15 |
| Figura 2.8 Esquema del fenómeno de la corrosión por picadura. | 17 |
| Figura 2.9 Diagrama representativo de la técnica DL-EPR para determinar la curva de polarización. | 18 |
| Figura 2.10 Precipitados de carburos en límite de grano en un acero inoxidable austenítico..... | 19 |
| Figura 2.11 Prueba DL-EPR a) Curva sin sensibilización b) Curva con sensibilización..... | 20 |
| Figura 2.12 Equipo básico de la técnica Corrientes de..... | 21 |
| Figura 2.13 Amplitud y fase de ángulo de la impedancia | 25 |
| Figura 2.14 Esquema representativo del efecto de separación..... | 26 |
| Figura 2.15 Esquema representativo de la colocación de la bobina a) Posición correcta b) Posición incorrecta [19]..... | 26 |
| Figura 2.16 Esquema de medición termoelectrico tipo doble sonda..... | 27 |
| Figura 2.17 Movimiento del fonón y de la carga eléctrica en la microestructura [27] | 31 |
| Figura 2.18 Precipitación de grano en un acero 316 por MET. Deformado en frío (20%) y envejecido por 10 horas a 670 °C..... | 33 |
| Figura 2.19 Efecto de envejecimiento a 650 °C en relación con la corrosión intergranular en un acero AISI 316L | 34 |
| Figura 2.20 Imagen por MEB. Límites de grano del acero 316L envejecido a 650 °C (a) 0 horas, (b) 1 hora, (c) 5 horas y (d) 48 horas | 34 |
| Figura 2.21. Relación entre mediciones de %DOS medido por curvas DL-EPR y voltaje medido por corrientes de Eddy..... | 35 |
| Figura 2.22. Relación entre la amplitud de señal por corrientes de Eddy y grado de sensibilización | 36 |
| Figura 2.23 Medición del coeficiente termoelectrico en función del tiempo de envejecimiento.. | 37 |
| Figura 2.24 Evolución de a) recristalización de grano y b) potencial termoelectrico para tres condiciones de rolado en frío..... | 38 |
| Figura 3.1 Diagrama de flujo del desarrollo experimental..... | 39 |
| Figura 3.2 Esquema de rampas de calentamiento..... | 41 |
| Figura 3.3 a) Diagrama CTT - 316LVM b) Diagrama TTT - 316LVM | 42 |
| Figura 3.4 a) Diagrama CTT – 316 b) Diagrama TTT – 316..... | 42 |
| Figura 3.5 Esquema de montaje de celda para pruebas electroquímicas..... | 44 |

| | |
|--|----|
| Figura 3.6 Diagrama representativo de la técnica DL-EPR para determinar el diferencial de corriente..... | 46 |
| Figura 3.7 a) Equipo NORTEC 500 D marca OLYMPUS con una sonda tipo lápiz, b) sonda tipo volumétrica..... | 47 |
| Figura 3.8 Esquema de colocación correcta de la bobina volumétrica del equipo de corrientes de Eddy sobre la muestra a inspeccionar | 47 |
| Figura 3.9 Equipo Thermo-Sorter Walker Scientific Inc. con electrodo de punta de oro..... | 48 |
| Figura 3.10 Esquema del funcionamiento del flujo de electrones en la técnica de medición de potencial termoelectrónico | 48 |
| Figura 3.11 Recta de calibración para punta de cobre para aceros inoxidable..... | 50 |
| Figura 3.12 Tabla de calibración para punta de oro para aceros inoxidable..... | 50 |
| Figura 4.1 Simulación termodinámica de las fases (% en peso) de un acero 316LVM..... | 51 |
| Figura 4.2 Simulación termodinámica de las fases (% en peso) de un acero AISI 316..... | 52 |
| Figura 4.3 Microestructura del acero 316LVM para diferentes tiempos y temperaturas de envejecido por microscopía óptica a) 650 °C – 1 h, b) 750 °C – 1 h, c) 650 °C – 1 h, d) 750 °C – 10 h, e) 650 °C – 40 h y f) 750 °C – 100 h..... | 53 |
| Figura 4.4 Microestructura del acero AISI 316 para diferentes tiempos y temperaturas de envejecido por microscopía óptica a) 650 °C – 1 h, b) 750 °C – 1 h, c) 650 °C – 10 h, d) 750 °C – 10 h, e) 650 °C – 40 h y f) 750 °C – 100 h..... | 55 |
| Figura 4.5 Microestructura del acero 316LVM para diferentes tiempos y temperaturas de envejecido por microscopía de barrido a) 650 °C – 1 h, b) 750 °C – 1 h, c) 650 °C – 10 h, d) 750 °C – 10 h, e) 650 °C – 40 h y f) 750 °C – 100 h..... | 57 |
| Figura 4.6 Escaneo lineal del acero 316LVM a distintas temperaturas por 1 h a) 650 °C, b) 750 °C..... | 58 |
| Figura 4.7 Escaneo lineal sobre un precipitado en el acero 316LVM con temperatura de envejecimiento a 750 °C a una hora de permanencia a) Gráfica de valores b) Micrografía de la zona del escaneo..... | 60 |
| Figura 4.8 Escaneo lineal del acero 316LVM a distintos tiempos y temperaturas a) 650 °C – 10 h, b) 750 °C – 60 h..... | 61 |
| Figura 4.9 Mapeo elemental de un acero 316LVM envejecida durante 20 h a 750 °C..... | 62 |
| Figura 4.10 Microestructura del acero AISI 316 para diferentes tiempos y temperaturas de envejecido por microscopía de barrido a) 650 °C – 1 h, b) 750 °C – 1 h, c) 650 °C – 10 h, d) 750 °C – 10 h, e) 650 °C – 40 h y f) 750 °C – 100 h..... | 63 |
| Figura 4.11 Escaneo lineal del AISI 316 a distintos tiempos y temperaturas a) 650 °C – 1 h, b) 650 °C – 40 h, c) 750 °C – 10 h..... | 65 |
| Figura 4.12 Patrón de mapeo químico del molibdeno del acero AISI 316 a) 650 °C – 1 h, b) 650 °C – 40 h..... | 66 |
| Figura 4.13 Valores del coeficiente absoluto de Seebeck en el acero 316LVM a distintas temperaturas y tiempo medidos con punta de cobre..... | 67 |
| Figura 4.14 Valores del coeficiente absoluto de Seebeck en el acero 316LVM a distintas temperaturas y tiempo medidos con punta de oro..... | 68 |
| Figura 4.15 Valores del coeficiente absoluto de Seebeck en el acero AISI 316 a distintas temperaturas y tiempo medidos con punta de cobre..... | 69 |
| Figura 4.16 Valores del coeficiente absoluto de Seebeck en el acero AISI 316 a distintas temperaturas y tiempo medidos con punta de oro..... | 70 |
| Figura 4.17 Valores de conductividad en el acero 316LVM a distintas temperaturas medido por una sonda volumétrica de 480 kHz..... | 71 |

| | |
|--|----|
| Figura 4.18 Valores de conductividad en el acero AISI 316 a distintas temperaturas medido por una sonda volumétrica de 480 kHz..... | 73 |
| Figura 4.19 Valores de conductividad en el acero AISI 316 a distintas temperaturas medido por una sonda volumétrica de 60 kHz..... | 73 |
| Figura 4.20 Curvas de resistencia anódica por la técnica de potencial de doble ciclo de un acero 316LVM a distintas condiciones a) 750 °C – 20 h, b) 750 °C – 60 h, c) 750 °C – 100 h..... | 76 |
| Figura 4.21 Valores de resistencia a la corrosión por picadura en un acero 316LVM en función del tiempo de envejecido. | 77 |
| Figura 4.22 Micrografías de picaduras generadas por pruebas de resistencia anódica en el acero 316LVM a distintos tiempos de envejecimiento a 750 °C a) 20 horas b) 60 horas y c) EDS representativo en límites de grano. | 78 |
| Figura 4.23 Curvas de resistencia anódica por la técnica de potencial de doble ciclo de un acero AISI 316. | 80 |
| Figura 4.24 Valores de resistencia a la corrosión por picadura en un acero 316LVM en función del tiempo de envejecido | 81 |
| Figura 4.25 Micrografías de picaduras generadas por pruebas de resistencia anódica en el acero AISI 316 a 650 °C de envejecimiento a) 1 hora b) 40 horas y c) EDS representativo en zonas de picadura. | 82 |
| Figura 4.26 Gráficas de DL-EPR para distintas condiciones de envejecido en un acero 316LVM | 83 |
| Figura 4.27 Grado de sensibilización en función del tiempo en un acero 316LVM..... | 85 |
| Figura 4.29 a) Matriz de coeficientes de correlación de Pearson, b) Relación de grado de sensibilidad con potencial termoelectrico en un acero 316LVM | 87 |
| Figura 4.30 a) Matriz de coeficientes de correlación de Pearson, b) Relación de grado de sensibilidad con potencial termoelectrico en un acero AISI 316 | 88 |
| Figura 4.31 a) Matriz de coeficientes de correlación de Pearson, b) Grado de sensibilidad en función del potencial termoelectrico, c) Grado de sensibilidad en función del porcentaje de IACS para los aceros 316LVM y AISI 316..... | 90 |

ÍNDICE DE TABLAS

| | |
|---|----|
| Tabla 2.1 Composición química del acero AISI 316L (% máximo en peso)..... | 7 |
| Tabla 2.2 Composición química del acero AISI 316 (% máximo en peso) | 8 |
| Tabla 2.3 Aleantes formadores de ferrita y austenita | 9 |
| Tabla 2.3 Composición y estructuras cristalinas de carburos principales en el acero AISI 316... | 11 |
| Tabla 2.4 Estructura cristalina y composición de las fases intermetálicas principales en el acero AISI 316 | 13 |
| Tabla 2.5 Conductividad eléctrica de distintos materiales | 22 |
| Tabla 2.6 Permeabilidad magnética relativa de distintos materiales..... | 23 |
| Tabla 2.7 Ventajas y limitaciones de técnicas no destructivas..... | 32 |
| Tabla 3.1 Composición química del acero 316 LVM y AISI 316 (% en peso)..... | 40 |
| Tabla 3.2 Composición química de sustituto de agua de mar de la norma ASTM D1141 | 45 |
| Tabla 3.3 Valores de medición de los potenciales termoelectricos para calibración de punta de oro..... | 49 |
| Tabla 4.1 Valores promedio y de desviación muestral de composición química (%) en escaneo lineal del acero 316LVM a distintas temperaturas por 1 h..... | 59 |

| | |
|--|----|
| Tabla 4.2 Valores promedio y de desviación estándar de composición química (%) en escaneo lineal del acero inoxidable AISI 316 a distintas temperaturas y tiempos..... | 65 |
| Tabla 4.3 Valores de potencial de picado en el acero 316LVM..... | 77 |
| Tabla 4.4 Valores de potencial de picado en el acero AISI 316..... | 81 |

RESUMEN

Las propiedades de los aceros inoxidable austeníticos se ven comprometidas al exponerse a altas temperaturas y tiempos prolongados debido a la formación de fases perjudiciales en su microestructura. Las técnicas de ensayos no destructivos (END) tienen una gran ventaja, ya que pueden detectar fallas y cambios microestructurales de manera práctica al medir propiedades físicas como conductividad eléctrica y potencial termoeléctrico. En este trabajo se evaluó el efecto del envejecimiento sobre la resistencia a la corrosión del acero inoxidable 316LVM y AISI 316 analizando la relación de los valores obtenidos por las técnicas convencionales con los valores obtenidos por medio de END. Las temperaturas de exposición fueron de 650 y 750 °C con rangos de tiempo de 1 a 10 y hasta 100 horas, las temperaturas son críticas con el propósito de generar un distinto grado de sensibilización. Mediante técnicas electroquímicas se midió la resistencia a la corrosión por picadura y grado de sensibilización mediante curvas de polarización potenciodinámica de reactivación de doble ciclo. La conductividad eléctrica se evaluó mediante la técnica de corrientes de Eddy utilizando frecuencias de 60 y 480 kHz con sonda volumétrica. Los valores de potencial termoeléctrico, mediante la técnica de punta caliente con punta de cobre y oro. Por microscopía óptica fue posible detectar las condiciones con mayor susceptibilidad a la corrosión intergranular, cuantitativamente las técnicas no destructivas tuvieron índice de correlación débil. Las mediciones de conductividad y potencial termoeléctrico no tienen relación lineal con el tiempo de envejecimiento. El potencial termoeléctrico con punta de cobre tuvo el mayor índice de correlación del grado de sensibilización en los aceros austeníticos AISI 316 y 316LVM, mientras que la conductividad eléctrica a una frecuencia de 480 kHz mostró una mayor sensibilidad que a 60 kHz.

Palabras Clave: Acero Inoxidable Austenítico 316LVM, AISI 316, Grado de sensibilidad, Ensayos No Destructivos, Potencial Termoeléctrico

ABSTRACT

The properties of the austenitic stainless steel are implicated when exposed to high temperatures by changes in their microstructure. The non destructive testing (NDT) has a great advantage due ability to detect flaws and microstructure changes when measuring physical properties such as electrical conductivity and thermoelectric potential. In this text, the effect of aging on resistance of stainless steel 316LVM and AISI 316 was evaluated and analyzed the relationship of the values obtained by conventional techniques with the values obtained by END. The exposure temperatures were 650 and 750 °C with time ranges from 1 to 10 and up to 100 hours, temperatures are critical in order to generate a different degree of sensitization. Using electrochemical techniques, the resistance to pitting corrosion and the degree of sensitization were measured using potentiodynamic polarization curves of double cycle reactivation. The electrical conductivity was evaluated by means of the eddy current technique using frequencies of 60 and 480 kHz with volumetric probe. The values of thermoelectric potential, using the hot tip technique with a copper and gold tip. By optical microscopy it was possible to detect the conditions with greater susceptibility to intergranular corrosion, quantitatively non-destructive techniques had a weak correlation index. Conductivity and thermoelectric potential measurements have no linear relationship with aging time. The thermoelectric potential with a copper tip had the highest correlation index of the degree of sensitization in the austenitic steels AISI 316 and 316LVM, meanwhile the electrical conductivity at a frequency of 480 kHz showed a higher sensitivity than at 60 kHz.

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

Los aceros inoxidable austeníticos se utilizan ampliamente en muchas aplicaciones de ingeniería. Estos aceros presentan una excelente combinación de resistencia a la corrosión, ductilidad, tenacidad y soldabilidad, se utilizan como materiales estructurales y componentes del equipo de transferencia de calor en la industria química y petroquímica [1]. En la industria nuclear se emplean como materiales de revestimiento, en recipientes a presión de reactores y conjuntos de barras de control, así como en las tuberías del sistema de refrigeración. Un serio inconveniente de usar tales aceros es la degradación del acero en presencia de agentes corrosivos y de sus propiedades mecánicas en un rango de temperaturas altas debido a los cambios microestructurales.

Los aceros inoxidable austeníticos pueden ser susceptibles a la corrosión intergranular (sensibilización) causado por el agotamiento del cromo en la frontera del límite de grano debido a la precipitación de carburos del tipo $M_{23}C_6$ durante su uso en el rango de temperatura de 540 a 860 °C. En el caso de los aceros inoxidable que contienen molibdeno, tipo AISI 316 y 316L, el tiempo de exposición prolongado en 650 a 900 °C puede conducir a la migración de cromo cerca de los límites de grano y formación carburos de cromo. Las técnicas de ensayo no destructivos (END) son métodos que funcionan para evaluar fallas en materiales, componentes y uniones en su estructura sin dañar ni comprometer su uso en un futuro.

Las corrientes de Eddy es un método aplicable en materiales conductores solamente. Estas corrientes son producto de aproximar una bobina con corriente alterna a la muestra, el campo magnético de la bobina es modificado por el campo magnético de las corrientes de Eddy. Es sensible a cambio de variables como la conductividad, puede inspeccionar tanto superficies, así como volúmenes de los materiales y la versatilidad de esta técnica hace posible su aplicación en tuberías de industrias nucleares, químicas y estructuras de uso aeroespacial.

Los métodos de potencial termoeléctrico están basados en el efecto Seebeck que se usa comúnmente en termopares para medir la temperatura. Esta técnica permite monitorear el potencial termoeléctrico en materiales metálicos conductores. Es una técnica con amplio potencial al ser muy sensible a cambios microestructurales como lo son los defectos, transformaciones alotrópicas, precipitados y esfuerzos residuales.

El propósito de la investigación propuesta en este documento es evaluar el efecto del tratamiento térmico de envejecimiento sobre la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidable austeníticos tipo 316LVM, AISI 316 y la correlación entre los cambios en la microestructura durante el tratamiento de envejecimiento y las técnicas no destructivas.

OBJETIVOS

Objetivo General

Establecer una correlación entre las mediciones obtenidas por medio de ensayos no destructivos y la corrosión en un acero inoxidable 316LVM y AISI 316 sometido a un tratamiento térmico de envejecimiento a distintos tiempos y temperaturas.

Objetivos Específicos

1. Realizar tratamientos térmicos de solubilizado y envejecido a distintas temperaturas y tiempos de permanencia para la obtención de distintos grados de sensibilización.
2. Caracterizar la microestructura respecto a la migración de cromo y precipitación de carburos hacia los límites de grano.
3. Monitorear los distintos grados de sensibilización, midiendo la conductividad eléctrica a distintas frecuencias.
4. Aplicar ensayos potenciostáticos por la técnica de polarización en el acero sensibilizado para medir el grado de sensibilización.
5. Analizar el efecto corrosivo simulado en las muestras del acero 316LVM y AISI 316 sensibilizado, mediante la técnica de potencial termoeléctrico de punta caliente y corrientes de Eddy.

JUSTIFICACIÓN

Los aceros inoxidable austeníticos son aceros comunes para aplicaciones ingenieriles debido a su gran resistencia a la corrosión, buenas propiedades mecánicas y bajo costo. Por años, la evolución de los ensayos destructivos ha permitido fabricar equipos cada vez más versátiles, confiables y con mayores aplicaciones al ser sensibles a distintas variables de los materiales. La técnica de corrientes

de Eddy está condicionada para inspección de superficies y zonas subsuperficiales de materiales conductores e inspecciones volumétricas de materiales delgados sin comprometer el material estudiado (impacto tecnológico). En conjunto con la técnica de potencial termoeléctrico, la cual, siendo una técnica muy susceptible a transformaciones microestructurales, es posible caracterizar las cinéticas de envejecimiento sobre la corrosión de un material (impacto científico). El comportamiento a la corrosión es uno de los parámetros más importantes en la evaluación de metales expuestos en ambientes marinos, por lo cual su monitoreo por medio de las técnicas no destructivas de corrientes de Eddy y potencial termoeléctrico, incrementan el área de oportunidad de dicho material al no dañar ni afectar sus propiedades, realizando el monitoreo de una manera práctica, relativamente rápida y económica (impacto económico).

HIPÓTESIS

Argumentos

- I. Los aceros inoxidable austeníticos se caracterizan por tener buenas propiedades, si su contenido de carbono es menor al 0.03%, el acero es totalmente austenítico a temperatura ambiente.
- II. El tratamiento de envejecimiento produce una secuencia de transformaciones de fase que lleva a una dispersión uniforme de precipitados coherente en la matriz.
- III. La sensibilización es un efecto que, al elevar la temperatura del acero inoxidable, entre 650 y 900 °C, agota el cromo y forma carburos cerca de los límites de grano, haciendo que el acero sea susceptible a la corrosión intergranular.
- IV. Un factor en la variación de voltaje termoeléctrico en un metal se debe a la composición química, esta variación es detectada por el efecto Seebeck.
- V. Las corrientes de Eddy permiten evaluar la conductividad eléctrica de un material, cuyo valor cambia principalmente por su composición química y condición metalúrgica.
- VI. El uso de los ensayos no destructivos, según la técnica puede ser muy versátil y de bajo costo, no compromete el estado ni funcionamiento del material.

Proposición

Se espera que los valores de potencial de corrosión de los aceros inoxidable austeníticos, 316LVM y AISI 316, sensibilizados a distintos grados por tratamientos térmicos se correlacionen con los valores de conductividad y potencial termoeléctrico medidos por técnicas no destructivas debido al cambio de microestructura por el agotamiento de cromo y formación de carburos.

METAS CIENTÍFICAS

1. Determinar la variante de temperatura y tiempo que produce un mayor grado de sensibilización, entre 35 y 45%.
2. Obtener regiones propensas a corrosión por picadura con un contenido de cromo por debajo de 12%
3. Determinar la frecuencia óptima, entre 90 kHz y 2 MHz, que será la que al menor cambio de conductividad o permeabilidad (causado por la sensibilización) da como resultado una mejor resolución.
4. Establecer un índice de correlación de grado de sensibilidad con mediciones obtenidas por potencial termoeléctrico con punta de oro y cobre, y conductividad eléctrica.

CAPÍTULO 2: REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1. Acero

Se le denomina acero al material cristalino compuesto principalmente por la aleación de hierro como material base y carbono, disuelto intersticialmente en solución sólida. El contenido de carbono es importante, es un elemento más ligero que el hierro y, usualmente se encuentra en un rango de 0.1 a 1.5% con un valor máximo de 2%. Según su contenido de carbono estos pueden designarse como aceros de bajo carbono (0.05 a 0.25%), medio carbono (0.25 a 0.60%) y alto carbono (0.60 a máximo 2.0%). La importancia del contenido de carbono en el acero no es solo meramente en propiedades mecánicas sino también tendrá impacto en el uso del acero en procesos químicos.

2.2. Aceros inoxidables

Los aceros inoxidables fueron introducidos a inicios del siglo veinte, siendo el resultado de trabajo desarrollado por Inglaterra y Alemania. Comenzaron a desarrollar una familia extensa de aceros inoxidables que han servido para la industria química, alimenticia, de energía entre otras. La era moderna de los aceros inoxidables comenzó con la implementación de nueva tecnología para la fabricación y refinación del acero.

Los aceros inoxidables son un subgrupo de los aceros, éstos contienen un mínimo de alrededor de 11% de Cr [2], siendo el elemento que producirá una capa delgada y protectora de óxido de cromo la cual evitará la corrosión del acero al exponerse al oxígeno.

Existen cinco grandes grupos en la familia de los aceros inoxidable: austeníticos, ferríticos, martensíticos, dúplex y endurecidos por precipitación, designados acorde a su estructura cristalográfica [3]. Los austeníticos usualmente tienen la mayor resistencia a la corrosión [4], en la Figura 2.1 se observa una aproximación de la de níquel y cromo.

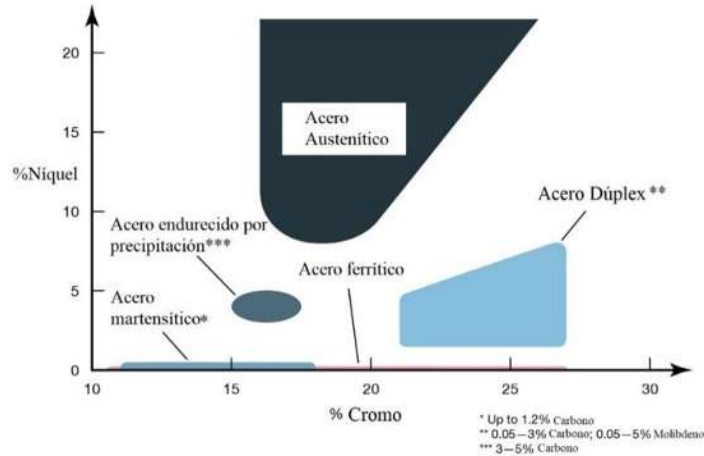


Figura 2.1 Aceros inoxidables: Contenido de Níquel y Cromo [5]

2.2.1. Acero austenítico

Se denomina acero austenítico al acero con contenido principalmente por austenita, siendo una solución sólida de carbono o carburo de hierro en hierro gamma que se obtiene a temperaturas por encima de la crítica o por enfriamiento rápido en aceros de alta aleación, esta solución sólida tiene una estructura cúbica centrada en las caras (FCC) y es fácilmente deformable. El níquel, como elemento aleado en el acero, es responsable para la retención de austenita en aceros que contienen Cr-Fe-Ni y son templados a altas temperaturas, con el incremento de níquel contenido en el acero también habrá una mayor estabilidad de la austenita retenida. El cromo al ser un estabilizador de la ferrita, produce un aumento en la región de ferrita mientras que la de la austenita disminuya. Al incluir elementos estabilizadores como el níquel y tener una cantidad muy baja de carbono de alrededor de 0.03% favorecerá a que trabajando a temperaturas en equilibrio el acero será prácticamente solamente austenita o austenita metaestable. Estos aceros no endurecen por tratamiento térmico ya que la austenita no tiene esa transición por temperatura como la fase ferrita y martensita, solamente por trabajo en frío, esto debido a que la austenita metaestable será la responsable de producir un endurecimiento del acero al transformar en martensita [3, 6]. Estos aceros no son ferromagnéticos, presentan facilidades para trabajarse en frío, excelente ductilidad, capacidad para su conformación y resistencia a la corrosión.

2.2.2. Acero 316LVM.

El uso de nueva tecnología para la producción de acero como la decarburización con argón (AOD, por sus siglas en inglés) y proceso de decarburización con oxígeno en vacío (VOD, por sus siglas en inglés) permite la producción de aceros con bajo contenido de carbono y buen control en la composición, permitiendo la producción de los aceros tipo AISI 316L, designado por la SAE (*Society of Automotive Engineers*), estos aceros se clasifican como aceros cromo – níquel, y en la guía de diseños de aceros inoxidable [7] establece los siguientes rangos de composición química que se muestra en la tabla 2.1.

Tabla 2.1 Composición química del acero AISI 316L (% máximo en peso) [7]

| Cr | Ni | Mo | Mn | Si | C | P | S |
|---------|---------|-------|----|----|------|-------|------|
| 16 - 18 | 10 - 14 | 2 - 3 | 2 | 1 | 0.03 | 0.045 | 0.03 |

Es un acero austenítico y es una variante similar al acero 316, se diferencia con este último es su menor contenido de carbono limitándolo a un contenido máximo de 0.03 % en peso de C, la adición de mayor contenido de cromo y molibdeno favorece su resistencia particular a la corrosión intergranular [6], ha sido fundido a bajo vacío, lo cual le da mayor grado de pureza y por eso la designación “LVM” (*Low Vacuum Melting*) para referirse al proceso que tuvo. Debido a esta característica ha sido utilizado en el área biomédica, sin embargo, la presencia de níquel es un elemento que puede limitar su uso debido a que algunas personas pueden presentar intolerancia a prótesis de este acero [8].

El cromo y níquel tienen un importante efecto en la determinación de las fases que se pudieran encontrar, consultando el diagrama de Schaeffler que se observa en la Figura 2.2 y calculando la cantidad de cromo y níquel equivalente de las ecuaciones 2.1 y 2.2, es posible estimar las fases presentes [4].

$$\text{Ni equivalente} = \% \text{Ni} + 30 * \% \text{C} + 0.5 * \% \text{Mn} + 30 * \% \text{N} \quad (2.1)$$

$$\text{Cr equivalente} = \% \text{Cr} + \% \text{Mo} + 1.5 * \% \text{Si} + 0.5 * \% \text{Nb} \quad (2.2)$$

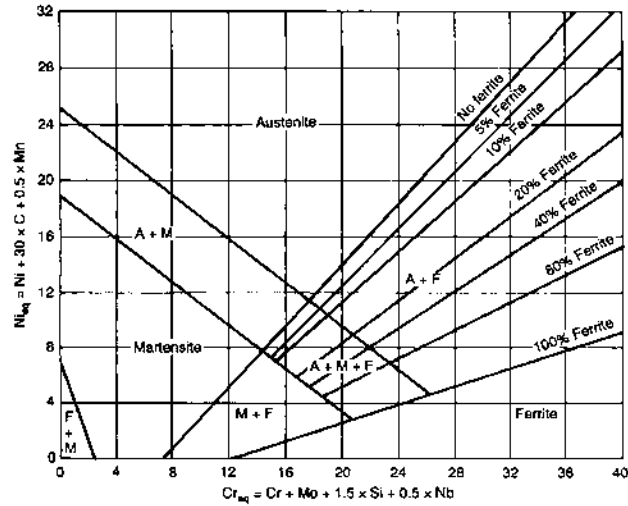


Figura 2.2 Diagrama de Schaeffler [9]

2.2.3. Acero inoxidable AISI 316.

De igual manera que el acero 316L, el acero AISI 316 designado por la SAE. Es un acero inoxidable austenítico y su composición química máxima se muestra en la tabla 2.2.

Tabla 2.2 Composición química del acero AISI 316 (% máximo en peso) [7]

| Cr | Ni | Mo | Mn | Si | C | P | S |
|---------|---------|-------|----|----|------|-------|------|
| 16 - 18 | 10 - 14 | 2 - 3 | 2 | 1 | 0.08 | 0.045 | 0.03 |

Es uno de los aceros inoxidables más utilizados comercialmente. A diferencia del AISI 316L, el contenido de C es superior por lo tanto es más susceptible a generar mayores fases perjudiciales, como carburos que disminuyen la resistencia a la corrosión.

2.2.4. Fases.

Los elementos aleantes afectan las fases en equilibrio y tienen una gran influencia en la estabilidad de las fases, austenita, ferrita y martensita. Los elementos que se añaden se pueden dividir en dos grupos principales, los que promueven la formación la fase ferrita y la austenita [4] los cuales se indican en la tabla 2.3. El balance de estas fases depende de la composición del acero, además de que influyen en las propiedades como resistencia a la corrosión, soldabilidad, tenacidad y dureza.

Tabla 2.3 Aleantes formadores de ferrita y austenita [4]

| Formadores de Ferrita | Formadores de Austenita |
|-----------------------|-------------------------|
| Cromo | Níquel |
| Molibdeno | Nitrógeno |
| Silicio | Carbono |
| Niobio | Manganeso |
| Aluminio | Cobre |
| Titanio | Cobalto |
| Tungsteno | |

La austenita designada como gamma (γ) tiene una estructura cristalina cúbica centrada en las caras (FCC) con un parámetro de red de 3.56 \AA y una densidad de 8.22 g/cm^3 . Y cuenta con un parámetro de red, así como una densidad, mayor que la ferrita. La manera en la cual se forma la austenita en un acero determinado, depende mucho de la microestructura presente antes del calentamiento para el autenitizado. Con respecto a la transformación, en la Figura 2.3 se aprecia como en los límites de grano de la austenita son preferentes para la nucleación de fases proeutectoides y perlita.

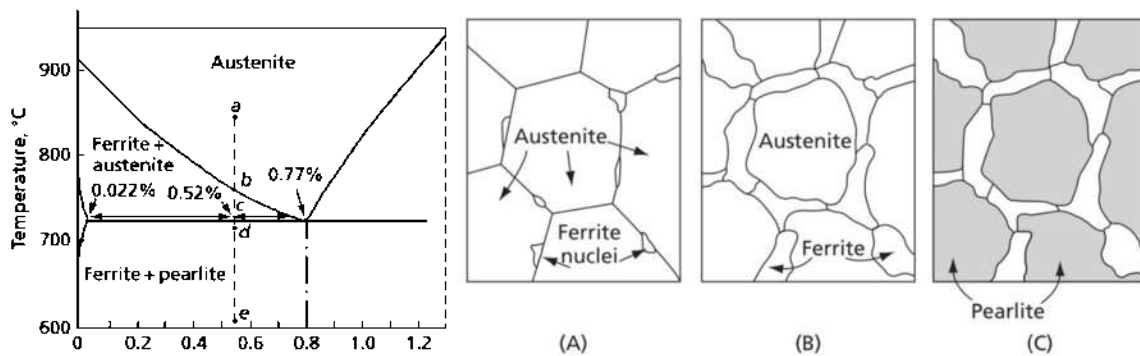


Figura 2.3 Transformación de austenita a perlita en un acero hipoeutectoide [10]

En un acero inoxidable con 18% de Cr, a partir de 8% de níquel no hay formación de ferrita como se muestra en la Figura 2.4, dejando a la austenita como única fase ya que el níquel funciona como estabilizador de esta fase [9].

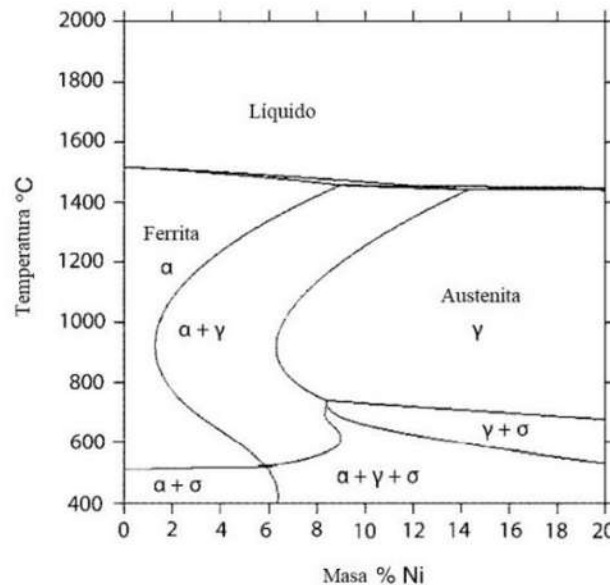


Figura 2.4 Diagrama de fase hierro – níquel de 18% de cromo [9]

2.3. Precipitación de carburos.

Los aceros inoxidables austeníticos contienen aproximadamente 0.25 % en peso de carbono mientras que otras aleaciones de fundición contienen cerca de 0.75%. La solubilidad del carbono en los aceros inoxidables está determinada claramente por la cantidad de este elemento, la temperatura y los elementos aleantes son variables que alteran la formación de distintos tipos de carburos y fases intermetálicas. De esta manera, la solubilidad del carbono en la austenita disminuye rápidamente a menor temperatura, en conjunto a altas cantidades de Ni también disminuye la solubilidad por lo que el carbono al no estar en solución sólida tendrá afinidad con otros elementos formando precipitación de carburos del tipo $M_{23}C_6$, por ejemplo, en donde M representa Cr, Fe, Mo y Ni, siendo muy común en este tipo de aceros. Los elementos estabilizadores como Ti, Nb y V tienen un efecto aún mayor en cuanto a disminuir la solubilidad del C, resultando carburos del tipo MC donde M representa Ti, Nb y V. La presencia de molibdeno en ciertas aleaciones suele causar la precipitación de fase Laves (η) siendo carburos de tipo M_6C donde M representa Fe, Mo y Cr, en la tabla 2.3 se muestra las características de estos precipitados principales para los aceros AISI 316 y 316L.

Tabla 2.3 Composición y estructuras cristalinas de carburos principales en el acero AISI 316 [11].

| Carburo | Celda Unitaria | Principales elementos metálicos |
|----------------|-----------------------|--|
| $M_{23}C_6$ | FCC | Cr, Fe, Mo, Ni |
| M_6C | FCC | Fe, Mo, Cr |

2.3.1. Carburo tipo $M_{23}C_6$

El carburo $M_{23}C_6$ que se caracteriza por ser normalmente ser el primero en formarse en los aceros inoxidable austeníticos. Dependiendo del contenido de carbono, una cantidad significativa de estos carburos pueden formarse en tan solo unos minutos a una temperatura entre 650 y 750 °C. La composición principal de este carburo es $Cr_{23}C_6$, sin embargo, elementos como Fe, Mo y Ni pueden sustituir el Cr mientras que B y N pueden sustituir parcialmente el C por lo que tienen un efecto inhibitor de estos carburos. Cuenta con una estructura FCC y su parámetro de red es tres veces el de la austenita que produce un patrón de difracción característico cuando es examinado en un microscopio electrónico de transmisión, en la Figura 2.5 se muestra una imagen de este carburo.

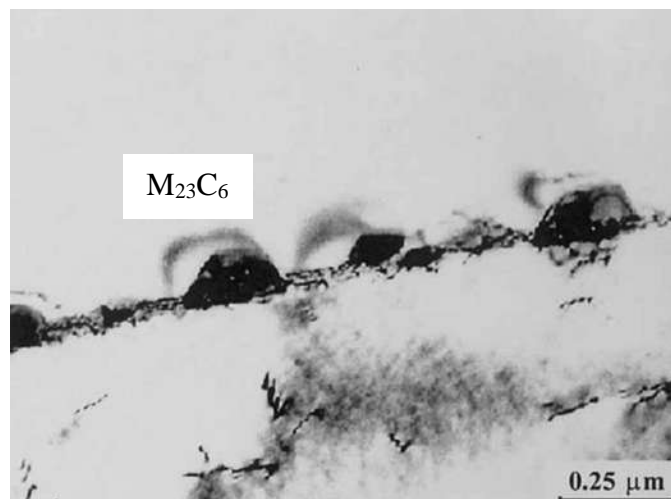


Figura 2.5 Morfología del carburo $M_{23}C_6$ sobre el límite de grano de un acero inoxidable austenítico obtenido por microscopía electrónica de transmisión [11].

En aceros que contienen Mo como el AISI 316 y 316L, el incremento del parámetro de red relacionado con el tiempo de envejecimiento se explica al incremento de contenido de Mo en el carburo. Elementos como Mo y W solo pueden ocupar ciertas posiciones del carburo por lo que la composición del carburo puede permutar distintos elementos metálicos, teniendo carburos tipo $(Cr_{16}, Fe_5, Mo_2) C_6$ por ejemplo. Los sitios preferenciales de estos carburos son en los límites de grano, seguido de las maclas y por último en dislocaciones, siendo la estructura del límite de grano un factor dependiente para la precipitación intergranular de estos carburos, así como el ángulo que hay entre granos ya que observan con mayor frecuencia en ángulos grandes.

Las altas temperaturas de recocido pueden acelerar la formación de la precipitación. La deformación en frío después de un tratamiento de homogenización y antes de un tratamiento de envejecido también puede favorecer la precipitación intergranular.

Estos carburos pueden disolver teóricamente desde 35 hasta 45 % atómico de los elementos metálicos posteriores a tratamientos térmicos, este porcentaje fluctúa en función del tiempo de permanencia ya que en aceros estabilizados o sin estabilizar hay disolución parcial del carburo para tiempos de permanencia isotérmica largos, para el caso de aceros estabilizados, este carburo se disuelve para formar otros más estables, como el carburo MC. En aceros no estabilizados el carburo $M_{23}C_6$ llega a disolverse si hay precipitación significativa de fases intermetálicas como la fase sigma (σ), fase chi (χ) y fase laves. La precipitación de fases intermetálicas pueden disminuir el contenido de Cr y Mo de la matriz, incrementando la solubilidad del carbono logrando una parcial disolución del carburo $M_{23}C_6$.

Este carburo es normalmente indeseable ya que su presencia está asociada con sensibilización o corrosión intergranular y una disminución de ductilidad y tenacidad.

2.3.2. Carburo tipo M_6C

La composición del carburo M_6C está dada donde M puede ser Fe, Cr, Mo, W, Nb y V y se encuentra en aceros que contienen Mo, W y Nb, especialmente Mo. De manera similar al carburo $M_{23}C_6$, este carburo contiene más de un elemento metálico requiriendo la presencia del al menos tres tipos de átomos. Este tipo de carburo tiene una estructura FCC tipo diamante. El N es un elemento que favorece la formación de este carburo ya que inhibe y deteriora la formación del carburo $M_{23}C_6$, esto debido a la capacidad de disolución del nitrógeno y sus átomos remplazan los átomos de carbono en la red, reduciendo el parámetro y haciéndolo más estable [11]. A medida que

el carburo $M_{23}C_6$ absorbe molibdeno durante el envejecimiento y el contenido de este excede el límite, se dará una transformación al carburo M_6C .

2.4. Precipitación de fases intermetálicas.

Las fases intermetálicas identificadas con mayor frecuencia en los aceros austeníticos son: Fase sigma (σ), fase Chi (χ) y fase de Laves (η), su composición y estructura cristalina se muestra en la tabla 2.4. La precipitación de estas fases a partir de la austenita se le asocia un decremento de elementos en la matriz como el cromo, molibdeno y niobio por lo que es perjudicial para propiedades mecánicas, así como su resistencia a la corrosión, como se muestra en la Figura 2.6, la formación de estas fases sigue ese orden en los límites de grano cuando las temperaturas de envejecimiento están por encima de 550 °C aproximadamente. La precipitación de los carburos de cromo genera agotamiento precisamente de cromo por lo que retarda la formación de fase sigma. Por lo tanto, esta fase sigma es la primera fase intermetálica en formarse y dependerá de la cinética de formación de los carburos de cromo [12].

Tabla 2.4 Estructura cristalina y composición de las fases intermetálicas principales en el acero AISI 316 [11].

| Fase intermetálica | Celda Unitaria | Principales elementos metálicos |
|--------------------|----------------|---|
| Sigma (σ) | BCT | (Fe, Ni) _x (Cr, Mo) _y |
| Chi (χ) | BCC | (Fe, Ni) ₃₆ Cr ₁₂ Mo ₁₀ |
| Laves (η) | Hexagonal | Fe ₂ Mo, Fe ₂ Nb, Fe ₂ Ti, Fe ₂ W |

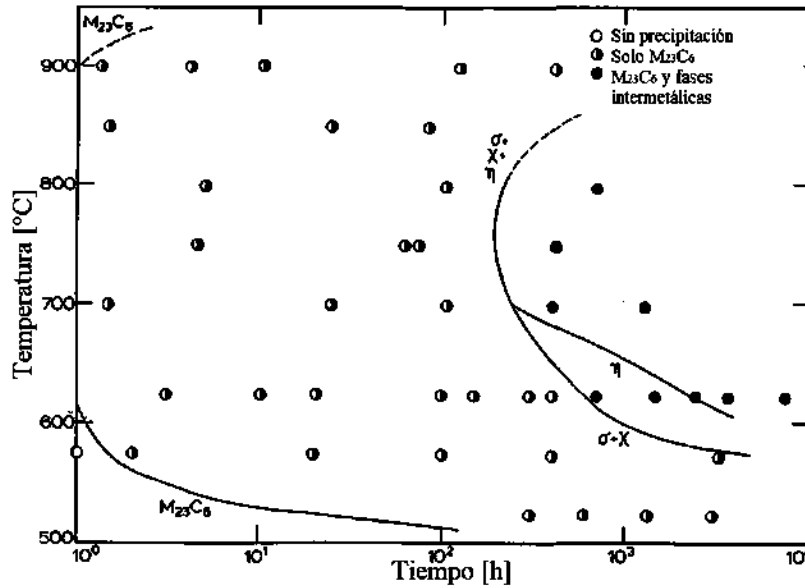


Figura 2.6 Diagrama TTP de un Acero 316 [13].

2.4.1. Fase Sigma (σ).

Probablemente sea la fase intermetálica no deseable más documentada. Se encuentra en sistemas binarios, ternarios y cuaternarios como Fe-Cr, Fe-Mo, Fe-V, Fe-Mn, Fe-Cr-Ni, Fe-Cr-Mo, Fe-Cr-Mn y Fe-Cr-Ni-Mo. La precipitación de fase sigma en los aceros inoxidable austeníticos ocurre a una temperatura entre 550 y 900 °C. Su composición típica en un acero AISI 316 o 316L es la siguiente: 55% Fe; 29% Cr; 11% Mo y 5% Ni. Su composición estequiométrica puede escribirse aproximadamente como: $(\text{Fe, Ni})_3(\text{Cr, Mo})_2$. Elementos aleantes como Cr, Mn, Mo, W, V, Si, Ti, Nb y Ta favorecen la formación de esta fase. Mientras que el Ni, Co, Al, C y N limitan su precipitación, la cual se lleva en los límites de grano, preferentemente en la intersección de tres granos, y sobre maclas incoherentes, así como inclusiones intergranulares, cuya morfología usualmente equiaxial, en la Figura 2.7 se observa la formación de este precipitado en los límites de grano en un acero AISI 316 posterior a un tratamiento de 28 100h a 700 °C.

La deformación en frío acelera el inicio de la precipitación de la fase sigma particularmente si hay recristalización durante un tratamiento de recocido y un incremento de solución por parte de la temperatura retarda el inicio de la fase a menos que se forme ferrita delta. En este caso la precipitación de la fase sigma es acelerada en un tratamiento de envejecimiento.

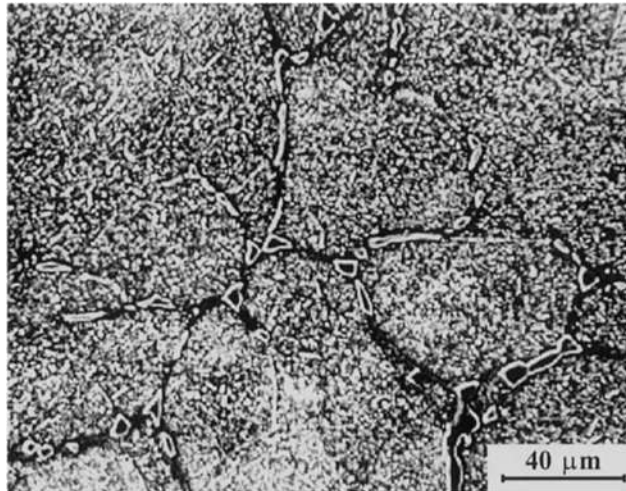


Figura 2.7 Precipitado de fase sigma en los límites de grano en un acero AISI 316 [11].

2.4.2. Fase Chi (χ).

Esta fase fue descubierta por primera vez en un sistema Cr-Ni-Mo, posteriormente también en un sistema Fe-Cr-Ni-Ti por lo que se mostró que tiene un gran rango estequiométrico extendiéndose desde $\text{Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{10}$ a $\text{Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_3\text{Ti}_7$, acompañado por un incremento regular de su parámetro de red.

Similar al carburo M_6C , fase chi solo puede precipitar si el molibdeno y titanio se encuentra presente por lo que en el acero AISI 316 es frecuente encontrarlo. En cuanto a composición es similar que la fase sigma, pero en contraste con esta, el carbono si puede disolverse en la fase chi. Esta fase se encuentra principalmente en los límites de grano, en maclas incoherentes y coherentes, así como en las dislocaciones.

Debido a su factibilidad de disolver carbono y también nuclear, la fase chi, cuando precipita, precede a la formación de fase sigma, sin embargo, la temperatura de tratamiento no afecta la nucleación de esta fase, pero sí el trabajo en frío ya que esta la acelera.

2.4.3. Fase Laves (η).

Hay tres tipos de fase de Laves con una estequiometría A_2B : tipo MgZn_2 , Cu_2Mg y MgNi_2 . La fase de laves que ocurre más frecuente en los aceros inoxidable austeníticos tiene una estructura hexagonal del tipo MgZn_2 , sin embargo, las más comunes son las Fe_2Mo , Fe_2Nb y Fe_2Ti , o alguna combinación de las tres, por ejemplo $\text{Fe}_2(\text{Mo,Nb,Ti})$. La fase de Laves de tipo Fe_2Mo se encontró

en un acero AISI 316 con contenido de molibdeno aproximadamente entre 2 y 3 % en peso para tiempos extensos de recocido. Durante el envejecimiento en aceros inoxidable austeníticos con un exceso de niobio la secuencia de precipitación de Fe_2Nb inicia en los límites de grano, posteriormente en límites de maclas incoherentes, luego en los límites de maclas coherentes y por último dentro del grano .

2.5. Corrosión en aceros inoxidables

La resistencia a la corrosión de los aceros inoxidables es el producto de una capa fina, densa, continua y adherente de óxido de cromo en la superficie de estos aceros que protege el material y evita que haga contacto, una vez formada la capa, con un medio oxidante, a este proceso en el acero se le denomina pasivación. La composición de esta capa varía con el tipo de acero y con los tratamientos a los que se haya expuesto el acero, tales como laminado, decapado o tratamientos térmicos, así también como en condiciones a las cuales es tratado.

La corrosión producida en aceros inoxidables depende de la funcionalidad de la película pasiva que se encarga de mantener baja la tasa de corrosión en soluciones corrosivas. La falla de esta producirá corrosión intergranular, y localizada en orificios y hendiduras. La capa pasiva en los aceros inoxidables austeníticos tiene dos distintas naturalezas, una consiste en una película de óxido interna y una exterior de una película de sal o depósito de hidróxido. La pasivación se realiza por la formación rápida de complejos de metales hidratados absorbidos en la superficie que son lo suficientemente estables en la superficie de la aleación para que la reacción posterior con el agua permita la formación de una fase de hidróxido que cede un catión de hidrógeno rápidamente para formar una película de óxido superficial insoluble. Los estabilizadores más comunes que contribuyen con la capa pasiva son el níquel, manganeso y nitrógeno.

2.5.1. Corrosión por picadura

La corrosión por picadura o también nombrada corrosión localizada, es un tipo de deterioro que genera la formación de pequeños agujeros en la aleación. Este tipo de corrosión potencialmente es muy perjudicial ya que puede dañar el material produciendo alguna perforación. El número de picaduras, así como su profundidad varían en función de la naturaleza química del tipo de ambiente o medio al que se está expuesto y las características de las fases. En ambientes que contienen

concentraciones altas de cloruros (Cl^-) o boruros (Br^-), los cuales comprometen su capacidad de pasivación, los aceros tienden a corroerse en áreas específicas y en forma de picaduras. Los aceros inoxidable austeníticos suelen ser más resistentes a este tipo de corrosión en un medio de agua de mar debido al contenido de molibdeno, a diferencia de los aceros ferríticos y martensíticos [3]. La corrosión por picadura suele considerarse en un proceso que consiste en dos pasos, el primero es en donde inicialmente la integridad de la capa pasiva se deteriora en un área localizada o puntual, y el segundo paso se da por la propagación de esta picadura en donde la rapidez irá aumentando debido a la acidez dentro de ella. En la figura 2.8 se muestra esquemáticamente el fenómeno de la corrosión localizada.

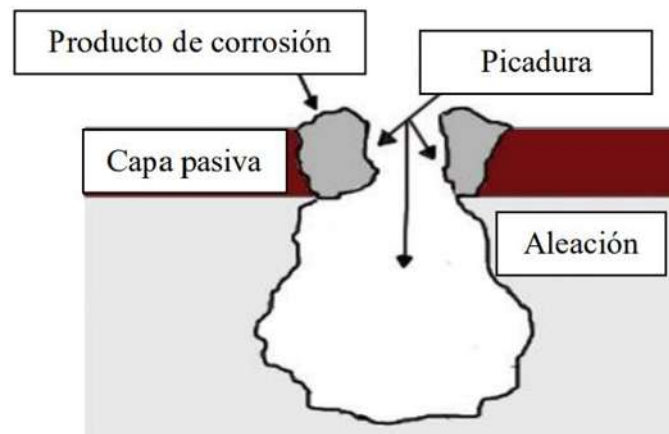


Figura 2.8 Esquema del fenómeno de la corrosión por picadura.

Tsouli y col. [14] evaluaron la eficacia de un electrolito inhibidor ante la corrosión de un acero AISI 304L y 316L, la susceptibilidad de los aceros ante la corrosión localizada fue investigada por ciclos de polarización. El concepto principal de esta técnica es que la corrosión por picadura debería ocurrir si la densidad de corriente del ánodo al reactivarse es mayor a la densidad de corriente de activación que se produce del mismo potencial anódico.

Previamente Pistorius [15] había investigado también el acero inoxidable AISI 304, usando como electrolito una solución cloruro, para determinar la metaestabilidad del crecimiento de picaduras por corrosión, indicando que las etapas de este proceso es primero la nucleación, luego el crecimiento metaestable y por último el crecimiento estable.

La corrosión intergranular dada en aceros inoxidable es posible medir de manera cuantitativa mediante la técnica de polarización potenciodinámica de reactivación de doble ciclo (DL-EPR, por sus siglas en inglés) cuyo diagrama se representa en la Figura 2.9.

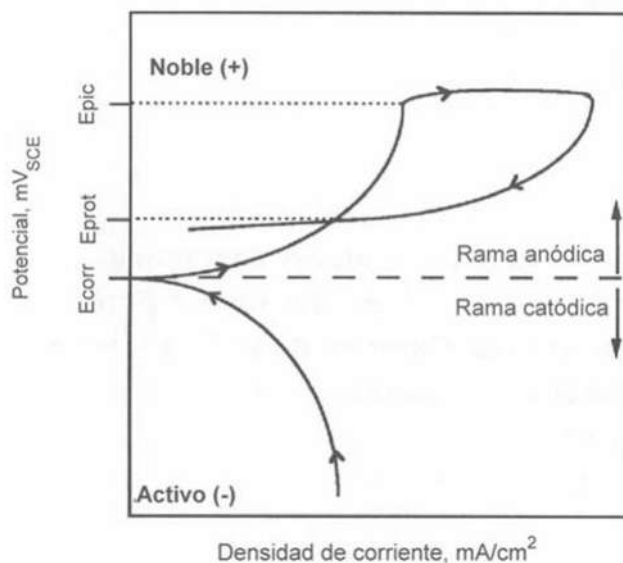


Figura 2.9 Diagrama representativo de la técnica DL-EPR para determinar la curva de polarización.

Se determina mediante la diferencia entre el potencial de picado (E_{pit}) y el potencial de corrosión (E_{corr}), resultando la resistencia a la corrosión por picadura.

$$\Delta E = E_{pitt} - E_{corr} \quad (2.3)$$

2.5.2. Corrosión intergranular

Este tipo de corrosión se produce de manera localizada en los límites de grano del metal como se muestra en la Figura 2.10, haciéndolo menos resistente y dúctil. El límite de grano tendrá el papel de ánodo mientras que las áreas con las que está en contacto serán el cátodo. La cinética del proceso es elevada produciéndose en la profundidad del metal [3].

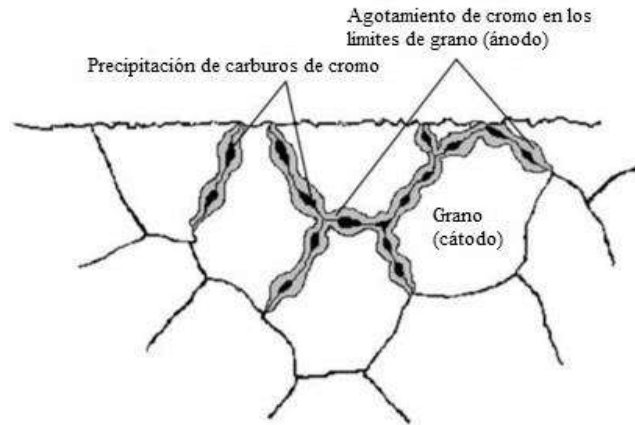


Figura 2.10 Precipitados de carburos en límite de grano en un acero inoxidable austenítico [16].

2.5.3. Sensibilización en aceros austeníticos

Para los aceros austeníticos, una cantidad tan baja de carbono ($< 0.02\%$) los hará relativamente inmune a la corrosión intergranular. A altas temperaturas ($1050\text{ }^{\circ}\text{C}$) el carbono está completamente dispersado, pero con el rango de temperatura favorable para la sensibilización comienza rápidamente a difundir en los límites de grano donde se combina preferentemente con el cromo, formando carburos. Esta reacción agota la cantidad de cromo dentro del grano, el límite de Cr contenido será de 12% necesario para la pasividad. El volumen afectado normalmente se expande hacia los límites, marcando los bordes del límite de la superficie atacada. El agotamiento de cromo recrea una celda en la cual habrá un diferencial de potencial, los granos constituyen el área catódica mientras que los límites, siendo un área menor, funcionarán como ánodo. Esta reacción electroquímica se da rápidamente alrededor de los granos con penetración profunda hacia el interior del metal en el medio corrosivo [3]. Disminuir el contenido de carbón, incrementar el nitrógeno, manganeso, cromo y molibdeno mejora la resistencia a la sensibilización, mientras que el incremento de tamaño de grano y deformación en frío reduce la resistencia [17].

La sensibilidad del acero es posible medir, así como la corrosión intergranular, mediante la técnica DL-EPR (*double loop electrochemical potentiokinetic reactivation*) en donde será el valor resultante de la corriente de reactivación entre la corriente de activación (I_r/I_a), a partir de este valor es posible el porcentaje de sensibilización, dichos valores se toman de las curvas formadas, como se muestra en el esquema de la Figura 2.11.

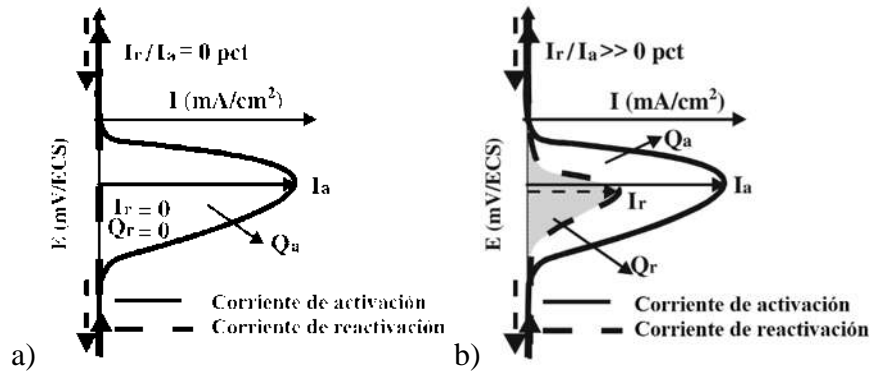


Figura 2.11 Prueba DL-EPR a) Curva sin sensibilización b) Curva con sensibilización [18]

2.6. Corrientes de Eddy

La inspección por corrientes de Eddy es un tipo de ensayo no destructivo en el cual se basa por la inducción electromagnética aplicada en materiales conductores al colocar una bobina por encima. El proceso es gobernado por la ley de Faraday en donde indica que la variación de la corriente en una bobina proveniente de la probeta resulta en un cambio de campo magnético, el cual inducirá una corriente eléctrica en otra bobina próxima. Si en lugar de una bobina hay una pieza conductora, el cambio de campo magnético generará corriente en ella que fluirá a manera de bucles, lo que es conocido como el cambio de corrientes de Eddy [1]. Las corrientes de Eddy establecen un campo magnético en oposición al campo magnético primario provocando una cancelación parcial. El decremento del flujo magnético a través de la bobina causa un cambio de impedancia, por lo que el ensayo de las corrientes de Eddy consiste en monitorear los cambios de impedancia de la bobina de la probeta.

Esta técnica es capaz de realizar una inspección superficial y volumétrica, logrando hacer mediciones de espesor, conductividad de los materiales, detección de discontinuidades y detección de espacio entre capas conductoras. Sus aplicaciones son muy amplias gracias a su versatilidad, se realizan inspecciones en tuberías de plantas nucleares, químicas y petroquímicas, inspección en estructuras y motores aeroespaciales, así como también pruebas en producción de tuberías, cables, varillas y barras.

En la Figura 2.12 se muestra como la pieza al estar cerca del campo de flujo alterno de la bobina, producirá un movimiento oscilatorio de los electrones por lo que este comportamiento dependerá de las variaciones de flujos de campos, así como de la pieza en sí.

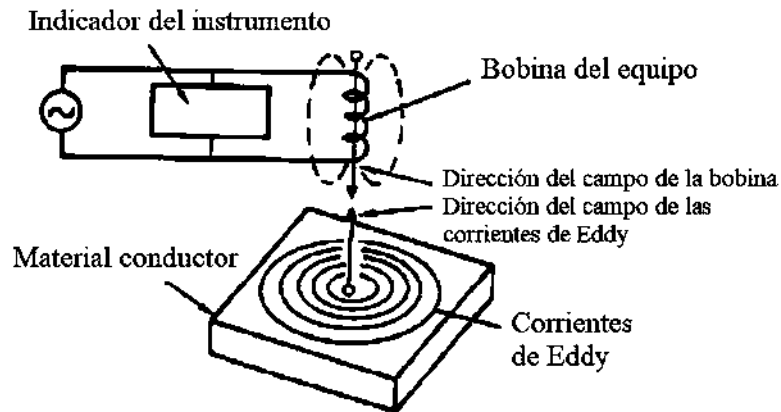


Figura 2.12 Equipo básico de la técnica Corrientes de Eddy [19]

2.6.1. Principios básicos sobre las corrientes de Eddy

Los principios de esta técnica son los de electricidad, magnetismo y propiedades inductivas de corriente alterna. Los campos magnéticos son fuerzas magnéticas, y el sentido de estos campos se generan de manera perpendicular a la dirección de la corriente eléctrica.

A la fuerza creada por un campo magnético se le denomina flujo magnético y se representa por la letra griega Φ (phi) y su unidad es el Weber (W), el cual es el producto del valor absoluto de los vectores de densidad de flujo magnético (\vec{B}) y superficie de área (\vec{S}).

$$\Phi = [\vec{B}] \cdot [\vec{S}] \quad (2.4)$$

La densidad de flujo magnético es el número de líneas que pasan particularmente por un área de un centímetro cuadrado y tiene como unidad la Tesla (T), varía directamente proporcional con el flujo magnético

A partir de la densidad de flujo magnético y la permeabilidad magnética del material (μ) podemos determinar la intensidad de campo (\vec{H}), que es la causa que origina el campo magnético.

$$\vec{H} = \frac{\vec{B}}{\mu} \quad (2.5)$$

La intensidad de campo magnético es también determinada en función del número de espiras de bobina (n), longitud de la bobina (L) y su intensidad (I).

$$\bar{H} = \frac{nI}{L} \quad (2.6)$$

Las variaciones del material se representan por cambios de valores de algunos factores, de los más importantes son la conductividad eléctrica, permeabilidad magnética, impedancia, densidad de corriente, efecto de separación y de borde.

2.6.1.1. Conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica es una propiedad que tienen los metales para dar paso a un flujo de corriente, propiedad contraria a la resistencia. La conductividad se representa con la letra sigma (σ) y su unidad se expresa en siemens por metro (S/m). Esta propiedad está en función de la distribución y energía de los electrones. Los materiales con una estructura cristalina tendrán mejor conductividad que los que cuenten con estructuras amorfas. Mediante las corrientes de Eddy es posible medir la conductividad tanto en S/m como en porcentaje de IACS (*International Annealed Copper Standard*) esta última toma como referencia la conductividad del cobre recocido y no aleado como el 100% IACS. En la tabla 2.5 se presenta la conductividad eléctrica absoluta de distintos materiales.

Tabla 2.5 Conductividad eléctrica de distintos materiales

| Metal | Conductividad eléctrica absoluta (S/m) | Conductividad eléctrica (%IACS) |
|------------------------|---|--|
| Plata | 6.30×10^7 | 105 |
| Cobre recocido | 5.96×10^7 | 100 |
| Oro | 4.55×10^7 | 70 |
| Aluminio | 3.55×10^7 | 61 |
| Magnesio | 2.15×10^7 | 37 |
| Latón (70% Cu, 30% Zn) | 1.62×10^7 | 28 |
| Ti-6Al-4V | 9.99×10^6 | 17.24 |
| AISI 304 | 1.45×10^6 | 2.5 |

2.6.1.2. Permeabilidad magnética

La permeabilidad magnética es la capacidad de un material para atraer y permitir el paso a través de campos magnéticos, es la capacidad de un material para concentrar las líneas magnéticas y se termina entre el cociente de la densidad del campo magnético y su respectiva intensidad. La permeabilidad magnética relativa permite clasificar a los materiales como ferromagnéticos, paramagnéticos y diamagnéticos. Los materiales diamagnéticos tienen un valor de permeabilidad magnética menor a la unidad ($\mu < 1$), para los materiales paramagnéticos el valor será mayor a la unidad ($\mu > 1$) y para los ferromagnéticos los valores sobrepasan por mucho los valores de uno ($\mu \gg 1$), por lo que el campo magnético inducido se intensifica para esta clase de materiales [20]. La intensidad de este campo magnético resulta un problema al utilizar la técnica no destructiva de corrientes de Eddy, debido a que la impedancia está ligada con la permeabilidad, los valores de impedancia resultantes pueden dificultar su interpretación al medir defectos o cambios. En la tabla 2.6 se muestran valores de permeabilidad de distintos materiales.

Tabla 2.6 Permeabilidad magnética relativa de distintos materiales

| Metal | Tipo | Permeabilidad Magnética Relativa (η_r) |
|----------------|----------------|---|
| Cobre recocido | Diamagnético | 0.9999991 |
| Plata | Diamagnético | 0.9999974 |
| Aluminio | Paramagnético | 1.00002 |
| Ti-6Al-4V | Paramagnético | 1.0000706 |
| Cobalto | Ferromagnético | 250 |
| Níquel | Ferromagnético | 660 |
| Hierro | Ferromagnético | 5000 |

La maniobra a realizar para materiales ferromagnéticos es saturar magnéticamente el material por medio de una bobina de corriente directa, ya que de esta manera los cambios del campo magnético no se amplificarán y por lo tanto no superarán los generados por las propiedades del material de interés. Esta saturación conlleva a trabajar valores de permeabilidad de 1, así que el material de trabajo fungirá como si se tratara de un material ferromagnético.

2.6.1.3. Densidad de corriente

La densidad de corriente (δ) no tendrá un valor constante en toda la pieza, sino que disminuirá en función de la profundidad del material por lo que es importante seleccionar la frecuencia adecuada, ya que hay que evitar que la profundidad sobre pase el espesor del material, ya que esto genera medidas erróneas.

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{\pi \mu f \sigma}} \quad (2.7)$$

En la expresión anterior se observa que la frecuencia es inversamente proporcional a la profundidad, para mayor profundidad es necesario frecuencias bajas y viceversa. Los valores de frecuencias van desde 200 Hz hasta de 6 MHz.

2.6.1.4. Impedancia

Se representa por la letra Z , es la impedancia de la bobina dada por la suma de la resistencia (R) y reactancia inductiva (X_L)

$$Z = R + X_L \quad (2.8)$$

La resistencia equivalente de la bobina representa a su tensión (V) entre la corriente que circula a lo largo de ella (I),

La reactancia inductiva se expresa como:

$$X_L = 2\pi f L_0 \quad (2.9)$$

Donde f es la frecuencia (Hz) de la corriente alterna y L_0 la autoinductancia de la bobina de Henry. El instrumento aplicará en la bobina de prueba una corriente alterna a una frecuencia determinada, generando un campo magnético primario que al aproximarse al material en dirección perpendicular inducirá un voltaje en el material causando la circulación de las corrientes de Eddy en el material. Posteriormente las corrientes de Eddy generadas en el material producen un campo magnético secundario que interactuará con el primario.

Cualquier cambio en la circulación de las corrientes de Eddy del material producirá un cambio en el campo magnético secundario y cualquier cambio de este producirá un cambio en la reactancia inductiva y resistencia, resultando un cambio en el flujo de corriente de la bobina. El cambio de

corriente producirá un cambio de impedancia que será lo que se observa en la pantalla del instrumento como en la Figura 2.11.

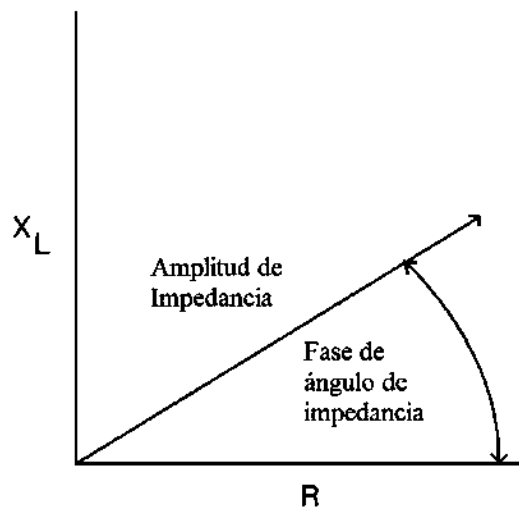


Figura 2.13 Amplitud y fase de ángulo de la impedancia [19]

2.6.1.5. Efecto de separación

La distancia entre la bobina y la superficie del espécimen repercute en la medición por corrientes de Eddy debido a su alta sensibilidad ya que la densidad de corriente disminuye exponencialmente a medida que la distancia aumente de la bobina a la superficie de la pieza.

Cuando la bobina se encuentre al aire, el vector de impedancia tendrá su extremo en el vector de la reactancia inductiva (A) habiendo nula resistencia, como se muestra en el esquema de la figura 2.14, mientras que, al momento del contacto con la muestra, se tendrá una medición (B) con una mayor resistencia. Por lo que el efecto de separación genera la línea de los valores intermedios de la distancia que hay entre el punto A con el punto B [19].

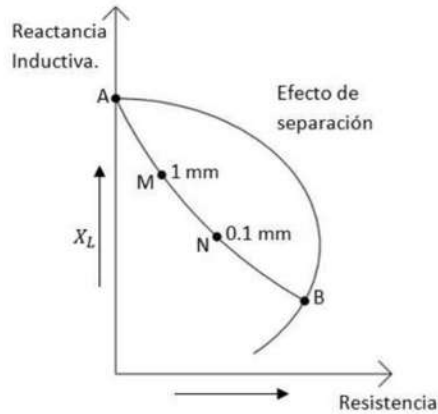


Figura 2.14 Esquema representativo del efecto de separación [19]

2.6.1.6. Efecto de borde

A la distorsión en el flujo de corrientes inducidas en el momento que se aproxima la bobina al borde de la pieza o a una unión entre materiales se le denomina efecto de borde, en la figura 2.15 se muestra un esquema de la colocación de la bobina. Esta distorsión en el flujo puede producir cambios perjudiciales en caso de ser muy grande al momento de la medición. Este tipo de efecto se puede minimizar por medio de tamaño y geometría de las bobinas a utilizar, sin embargo, no se puede eliminar completamente sin embargo se recomienda que las mediciones sobre el espécimen se hagan a una distancia alejada de los bordes o aristas de la pieza. La distancia mínima a la que la bobina se puede aproximar del borde es de 3,125 mm sin embargo también depende de la frecuencia y la relación del tamaño de la bobina con la muestra.

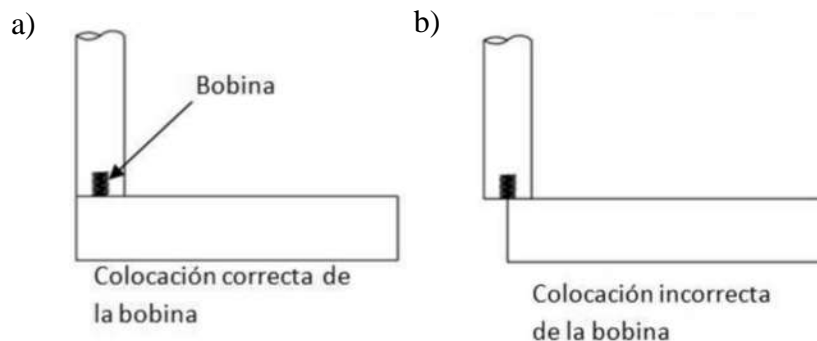


Figura 2.15 Esquema representativo de la colocación de la bobina a) Posición correcta b) Posición incorrecta [19]

2.6.2. Corrientes de Eddy en aceros endurecidos por envejecido

Se ha investigado las condiciones de dureza del acero grado M250 sometido a tratamientos térmicos de envejecimiento observando los cambios microestructurales en función de la resistividad eléctrica y permeabilidad magnética por medio de corrientes de Eddy [21].

Se uso una bobina tipo *transmit-receive* (T/R). La bobina es inducida con corriente alterna para generar las corrientes de Eddy en la muestra y el voltaje producido es recibido y medido.

Mediante estas mediciones fue posible determinar cambios de conductividad eléctrica y permeabilidad magnética. Los parámetros del ensayo permitieron distinguir el envejecimiento, identificando fases austeníticas y fases no magnéticas en la matriz magnética. La aniquilación de dislocaciones y la formación de precipitados metálicos fueron también detectados durante el proceso térmico al medir inicialmente un incremento de permeabilidad magnética además de un decremento en su resistividad.

2.7. Termoelectricidad

Es la generación directa de una fuerza electromotriz (f.e.m) por medios térmicos, en donde se sujeta el material y se expone a un gradiente de temperatura. Este fenómeno físico es debido al movimiento de los electrones de un extremo caliente del conductor hacia el otro extremo frío, donde hay estados de menor energía, como se muestra en la Figura 2.16. Esta migración de electrones es lo que produce una diferencia de potencial eléctrico entre los polos [22].

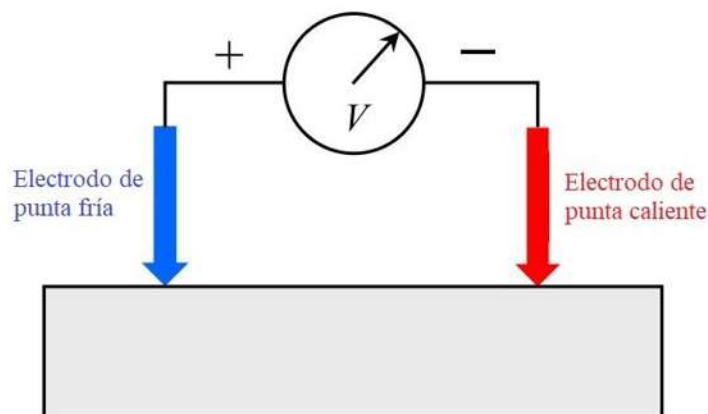


Figura 2.16 Esquema de medición termoelectrica tipo doble sonda [23].

Al aplicar energía calorífica los electrones son excitados y en la capa de valencia hay saltos hacia una capa vacía (banda de conducción), logrando un movimiento libre.

$$F_x = \frac{\partial E}{\partial x} \quad (2.10)$$

Donde E se considera la energía del electrón, x la distancia que existe y F_x la fuerza que actúa. La energía media de los electrones varía según el material y mediante el efecto termoeléctrico que hay al inducir una corriente eléctrica es posible medir la diferencia que hay entre dos metales distintos. El campo eléctrico generado por diferencia de potencial permanecerá hasta que térmicamente se llegue a un estado de equilibrio dinámico donde los electrones ya no pueden moverse un extremo a otro. Así mismo, a mayor diferencia de temperatura la velocidad de los electrones será mayor para moverse del extremo caliente hacia el frío.

En la migración de cargas existe una pérdida de energía cinética debido a la resistencia del mismo material, energía que se transforma en energía calorífica y produce calentamiento en el conductor.

2.7.1. Efecto Seebeck.

La medición del diferencial termoeléctrico se basa en el efecto Seebeck, que consta en la fuerza electromotriz o voltaje que ocurre cuando dos metales disímiles hacen contacto uno con otro y esto representa cambios de manera predecible con el cambio de temperatura [20].

Si se unen dos aleaciones metálicas A y B, forman un termopar. El voltaje generado al calentar está en función de los materiales en sí y de la temperatura que pueda alcanzar, la propiedad fundamental para una medición exacta es que el voltaje esté representado de manera lineal en función de la diferencia de temperaturas (T). Para la medición de termoelectricidad en materiales como ensayo no destructivo el voltaje se da expresa comúnmente como en la fórmula 2.11

$$V_{SR} = \int_{T_c}^{T_i} (S_S(T) - S_R(T)) dT \quad (2.11)$$

Donde S_S y S_R son los valores del potencial termoeléctrico del espécimen y del electrodo de referencia, respectivamente y T la temperatura. Considerando que el valor termoeléctrico del espécimen respecto al electrodo de referencia no cambia significativamente entre las temperaturas de la punta caliente (T_i) y punta fría (T_c), donde el factor proporcional es el coeficiente de Seebeck (S_{SR}), y el potencial termoeléctrico podría aproximarse como:

$$V_{SR} \approx S_{SR}(T_i - T_c)$$

Los efectos térmicos generados por el efecto Seebeck, son sensibles a pequeñas variaciones de la cinética de los electrones de conducción, las cuales pueden ser debidas a cambios en la microestructura local.

2.7.2. Potencial termoeléctrico.

El ensayo de medición del potencial termoeléctrico es una técnica en el campo de los ensayos no destructivos la cual permite simplificar tareas de trabajos específicos en cuanto a la aceptación de producción y calidad. Esta técnica permite determinar la presencia de descarbonización, el espesor de la capa de cementación, clasificar los productos terminados por grados de acero y tipo de aleaciones, control de calidad de tratamientos térmicos, control de calidad de soldadura por rayos de electrones (*electron beam welding*) así como también deformación plástica de los materiales [24].

Esta técnica se ha utilizado para determinar variaciones en el refinamiento de grano, endurecimiento por trabajo en frío, y esfuerzos residuales. Cuenta con la sensibilidad suficiente para detectar nuevas fases, defectos geométricos [25]. También es posible detectar ligeras variaciones de poder termoeléctrico debido a la dureza, textura y nivel de fatiga mecánica [26].

2.7.3. Factores que afectan al voltaje termoeléctrico absoluto

Existen tres fenómenos diferentes que afectan la medición del voltaje termoeléctrico:

2.7.3.1. Difusión de electrones a través de un material

Es un efecto volumétrico que depende de la disimilitud de la energía y velocidad de los electrones en el conductor según su resistencia. Este factor predomina cuando la interacción de electrones y fonones (vibración térmica en la red cristalina) es pequeña. En caso de que los termopares estén a la misma temperatura entonces se anula la diferencia de potencial. Si son distintas entonces sí habrá una diferencia de potencial. La composición química, el tratamiento térmico, el endurecimiento de metales y aleaciones son variables que también afectan a la difusión de electrones a través del volumen del material.

La influencia de la composición química sobre la energía del material significa que el contenido de impurezas o de elementos inestables en la red pueden afectar el voltaje termoeléctrico.

La influencia del trabajo mecánico como las tensiones, según su magnitud y dirección generan distorsiones en la red cristalina, de manera que afectan en general los valores termoeléctricos provocando cambios en el termovoltaje.

Los tratamientos térmicos alteran la red, modificando la orientación de los granos y generando segregación y precipitación de elementos adicionales e impurezas, cambiando los valores del termovoltaje absoluto [22]. Esta modificación microestructural permite modificar los parámetros fundamentales del transporte (movilidad de portadores de carga y conductividad térmica de la red). Por ejemplo, la movilidad de carga puede incrementar al aumentar el tamaño de grano, lo que reduce la densidad de los límites de grano resultando un aumento en la conductividad eléctrica, mientras que valores bajos de conductividad térmica se da por la dispersión debido a los límites de grano. Al optimizar el contenido volumétrico de los límites de grano se tendrán mayores valores de potencial termoeléctrico [27].

2.7.3.2. Dependencia según la temperatura del potencial

Es un efecto localizado y bajo ciertas circunstancias puede llegar a ser más significativo que el factor de difusión [22].

2.7.3.3. Efecto de arrastre de fonones

Las cargas eléctricas toman el camino menos resistivo, sin embargo, los fonones no lo hacen por lo que estas vibraciones térmicas de la red cristalina influyen en el termovoltaje [27] como se observa en la figura 2.17. Al haber un gradiente térmico que atraviesa un conductor existirá mayor movimiento de fonones del extremo caliente en dirección hacia el extremo, en donde la resistencia de la circulación de electrones se debe al efecto arrastre de fonones. Este efecto es considerable cuando las vibraciones efectuadas en la red están fuera de equilibrio. Si el voltaje térmico se realiza a temperaturas perceptiblemente superiores a la temperatura de Debye, este fenómeno tiene poca relevancia [22].

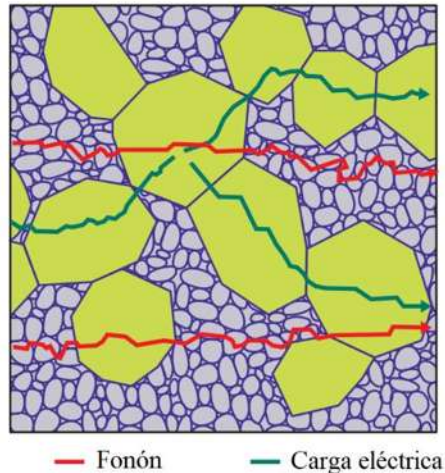


Figura 2.17 Movimiento del fonón y de la carga eléctrica en la microestructura [27]

2.7.4. Termoelectricidad en aceros endurecidos por envejecimiento

El principio de esta técnica utilizada es el efecto Seebeck, donde se mide el voltaje generado bajo condiciones de temperaturas fijas pero distintas. Las fuerzas electromotrices producidas dependen de la disposición atómica, permitiendo la detección de variación microestructural del material al ser expuesto a distintos grados de envejecimiento, lo que permite la identificación de estados de degradación [28].

La termoelectricidad puede ser empleada como método para determinar las condiciones de un tratamiento térmico en aceros y aleaciones para evaluar la calidad del endurecimiento, del revenido, del recocido, de los procesos de solución, precipitación, segregación y recristalización, cuando la composición de la fase esté vinculada al tratamiento térmico y exista diferencia de propiedades termoeléctricas en las distintas fases [29].

Ortiz y col. [30] investigaron la variación microestructural de distintas fases a altas temperaturas (650 – 900 °C) en un acero inoxidable duplex 2205. Mediante la técnica de termoelectricidad, al observar distintos valores del coeficiente TEP (*thermoelectric power*) determinaron la sensibilización de la transformación gradual de la microestructura.

Es posible detectar segregación y otras deshomogeneidades, como puntos suaves y presencia de descarbonización. Al comparar variación de fases y composición química respecto a otra muestra estándar. Sin embargo, no es adecuado para defectos volumétricos ni superficiales tales como grietas, poros y cavidades [31].

Mediante el uso del potencial termoelectrico ha sido posible analizar la cinetica de los efectos de la degradación y termoelectricos de los aceros inoxidable duplex que han sido envejecidos por tratamientos termicos.

La división de investigación y desarrollo “Electricité de France” (EDF) realizaron estudios donde demostraron que el voltaje termoelectrico tiene gran relación con el envejecimiento por tratamientos termicos en los materiales, lo que hace factible realizar correlaciones directas con las variaciones que se generan en la microestructura del material [22]. En la tabla 2.7 se hace una comparativa de las técnicas no destructivas de Corrientes de Eddy y potencial termoelectrico donde se muestran sus respectivas ventajas y desventajas.

Tabla 2.7 Ventajas y limitaciones de técnicas no destructivas [20].

| Técnica | Ventaja | Limitaciones |
|--------------------------|--|---|
| Potencial Termoelectrico | <ul style="list-style-type: none"> • Sensible a cambios microestructurales. • Análisis rápido. | <ul style="list-style-type: none"> • Aplicable solo en materiales conductores. • No brinda información de todo el volumen del material. • Baja repetibilidad |
| Corrientes de Eddy | <ul style="list-style-type: none"> • Mínima preparación de la muestra. • Sensible a cambios microestructurales superficiales y subsuperficiales. | <ul style="list-style-type: none"> • Aplicable solo en materiales conductores. • Requiere espacio accesible para la bobina. |

2.8. Estado del Arte

Siendo la sensibilización un mecanismo fundamental en los tratamientos termicos de envejecimiento, Devine [32] estudió la sensibilización de un acero inoxidable 308 en función de la concentración de cromo a lo largo de los límites de grano. Después de haber trabajado en frío el acero para obtener un grano elongado, realizó un tratamiento termico de 1 hora a 1200 °C para producir una estructura totalmente austenítica y el tratamiento de envejecimiento lo realizó a 600 °C en un rango de tiempos de 8 a 600 horas. Todos los especímenes fueron templados en agua. Utilizó técnicas potencioestáticas para la medición de corrosión intergranular y las muestras las

examinó mediante microscopía óptica y microscopía de barrido para observar la corrosión intergranular que se produjo.

Para una comparación del grado de sensibilización de aceros inoxidable, Almanza y col. [33] realizaron tratamientos de envejecimiento en los aceros 304 y 316, ambos fueron previamente deformados en frío y posteriormente envejecidos a 670 °C por 0.1, 0.4, 1, 2 y 10 horas templadas en agua y finalmente expuestas a ensayos electroquímicos de reactivación potenciodinámica. Las muestras fueron observadas por el microscopio óptico para observar el ataque intergranular y transgranular como se muestra en la Figura 2.18, observaron la formación de carburos mediante el microscopio electrónico de transmisión.

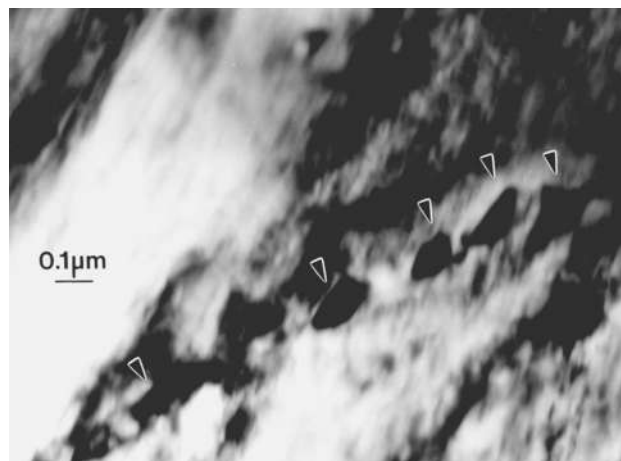


Figura 2.18 Precipitación de grano en un acero 316 por MET. Deformado en frío (20%) y envejecido por 10 horas a 670 °C [33].

Desarrollando una protección superficial para mayor aumento de resistencia a la corrosión intergranular debido a la sensibilización en un acero 316L, Lee y col. [34] realizaron tratamientos térmicos de envejecimiento por 1, 5 y 48 horas a 650 °C y observaron la relación que había de los tiempos de envejecimiento con los valores de potencial de corrosión, el cual a mayores tiempos de envejecimiento, menor sería la resistencia a la corrosión como se muestra en la Figura 2.19.

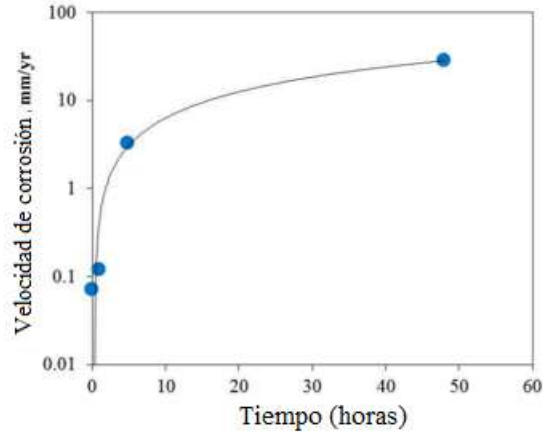


Figura 2.19 Efecto de envejecimiento a 650 °C en relación con la corrosión intergranular en un acero AISI 316L [34]

Las muestras se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido y encontraron que, aun habiendo menor resistencia a la corrosión a partir de tiempos relativamente cortos de permanencia, no hubo formación de carburos hasta las 48 horas de permeancia como se muestra en la Figura 2.20.

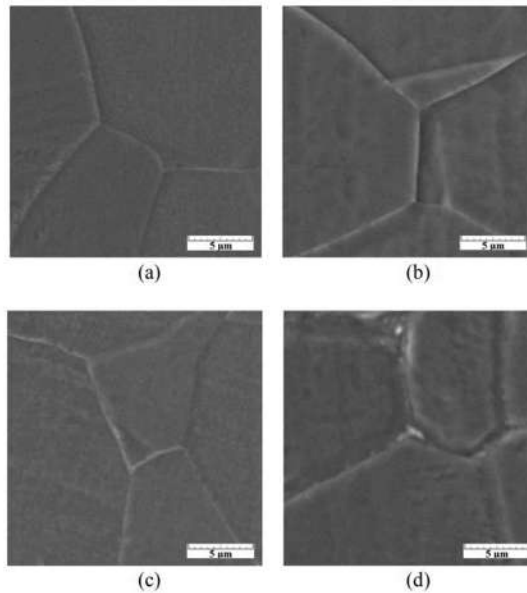


Figura 2.20 Imagen por MEB. Límites de grano del acero 316L envejecido a 650 °C (a) 0 horas, (b) 1 hora, (c) 5 horas y (d) 48 horas [34].

Concluyeron que aún sin haber precipitación de carburos de cromo, la corrosión intergranular del acero 316L aumenta drásticamente con el tiempo de envejecimiento. La corrosión se debió a la segregación de carbono a lo largo de los límites de grano.

Kelidari y col. [35] utilizó ensayos no destructivos mediante la técnica de corrientes de Eddy para evaluar el grado de sensibilización en el acero inoxidable AISI 304, debido a que los cambios de austenita resultan en cambios de conductividad eléctrica y permeabilidad magnética, la variación de la impedancia puede atribuirse a la modificación de la fase austenítica, esto cuando otros factores como el tipo de sonda y frecuencia se mantienen constantes [1]. Las muestras fueron solubilizadas a 1065 °C por 1 hora y templadas en agua. El tratamiento de envejecimiento se llevó a 650°C, 750 °C en distintos periodos de tiempo, a 1, 2, 4, 6, 10 y 20 horas y enfriadas al aire, donde el mayor porcentaje de sensibilización se dio a 650 °C en un tiempo de 4 horas, como se muestra en la tabla 2. Las pruebas de corrosión se llevaron a cabo mediante pruebas electroquímicas potenciodinámicas de doble ciclo. Utilizaron parámetros fijos y la frecuencia fue de 50 kHz, la cual mostró una mayor resolución para las mediciones de la amplitud de la señal de voltaje (V). Utilizando un arreglo polinomial, encontraron una relación inversamente proporcional de los valores de voltaje (mV) con los valores de sensibilización (%DOS), como se muestra en la figura 2.21.

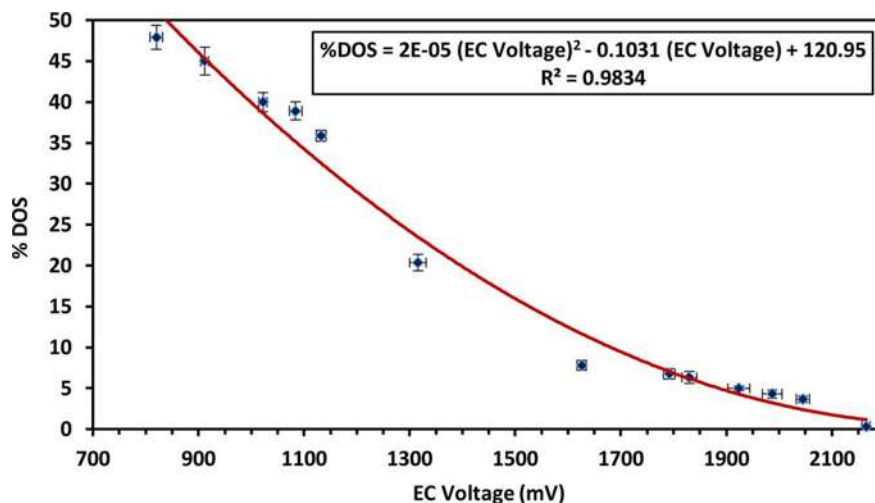


Figura 2.21. Relación entre mediciones de %DOS medido por curvas DL-EPR y voltaje medido por corrientes de Eddy [35].

Por otro lado, Shaikh y col. [17] evaluaron un acero AISI 316, cuyas muestras fueron envejecidas artificialmente a distintas temperaturas (600, 700 y 800 °C) y tiempos de permanencia desde 15 minutos hasta 25 horas, y se hicieron mediciones del grado de sensibilización y amplitud de señal de voltaje, de igual manera por técnicas electroquímicas y por corrientes de Eddy, respectivamente.

Utilizaron una frecuencia de 160 kHz y parámetros fijos de ángulo y ganancia. Se determinó la afectación térmica en la microestructura observada a través de microscopía óptica posterior a la prueba de Strauss, denominada así a la práctica E de la norma ASTM A262. Observaron que las mediciones de voltaje no había diferencia significativa, cuyos valores fueron entre 0 y 0.62 V, posteriormente a la prueba de Strauss las mediciones mostraron una diferencia mayor, que fueron de 0 hasta valores de 7.85 V. Esto debido al cambio en la microestructura debido a la prueba de Strauss, donde hay una disolución en las regiones empobrecidas de Cr así como la severidad de las ranuras en los límites de grano produce una mayor perturbación en las corriente y por lo tanto un cambio de amplitud de impedancia registrado por el equipo ya que dicha amplitud es una señal generada por el efecto compuesto de todas las variaciones localizadas dentro de la región. De igual manera que Kelidari y col. mediante un arreglo polinomial relacionaron los valores de la amplitud de señal de voltaje de corrientes de Eddy con el grado de sensibilización y su categoría según su afectación microestructural, como se muestra en la Figura 2.22.

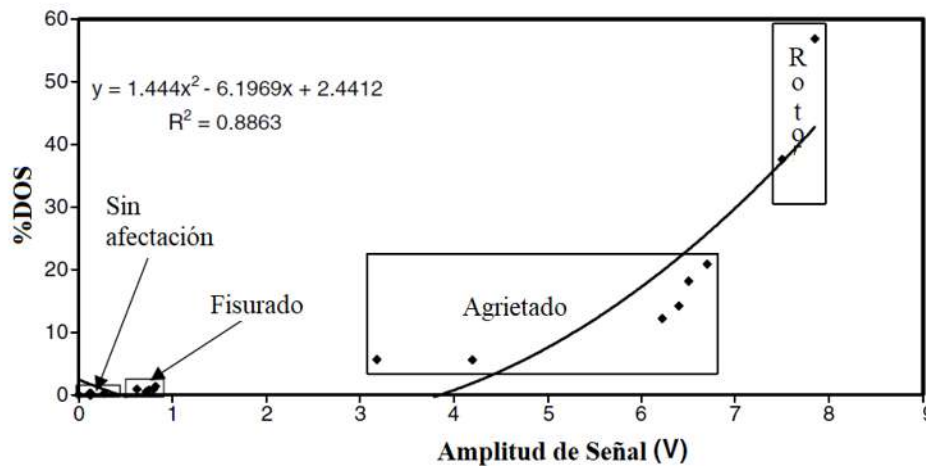


Figura 2.22. Relación entre la amplitud de señal por corrientes de Eddy y grado de sensibilización [17].

En cuanto a la técnica de potencial termoeléctrico, Ortiz y col. [30] utilizaron esta técnica para la evaluación de envejecimiento y midieron los cambios microestructurales de un acero 2205 duplex durante el envejecimiento térmico. Las muestras fueron expuestas a 650, 700, 800 y 900 °C con rangos de tiempos de 1 min hasta 240 horas y templadas en agua. Las mediciones de voltaje se realizaron mediante electrodos de punta fría y caliente de cobre y oro, respectivamente. En donde

exponen un decrecimiento de potencial termoeléctrico ($\mu\text{V}/^\circ\text{C}$) a mayores tiempos de envejecimiento como se muestra en la Figura 2.23.

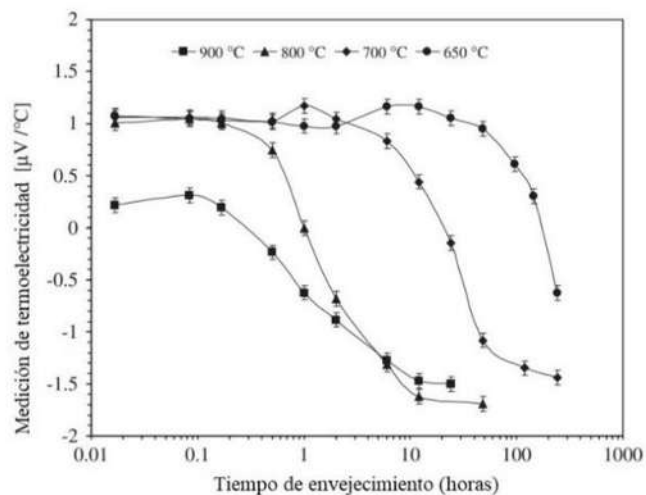


Figura 2.23 Medición del coeficiente termoeléctrico en función del tiempo de envejecimiento [30].

Capdevila y col. [36] analizaron la recristalización de un acero AISI 304 y midieron los valores del potencial termoeléctrico resultante al someterlo a distintos grados de deformación en frío que fue desde 30 hasta un 80 %, a temperaturas de recocido de 1000 e intervalos hasta llegar a 1200 $^\circ\text{C}$. Encontraron una relación de tendencia muy similar en las mediciones de tamaño de grano con los valores de potencial termoeléctrico como se observa en la Figura 2.24.

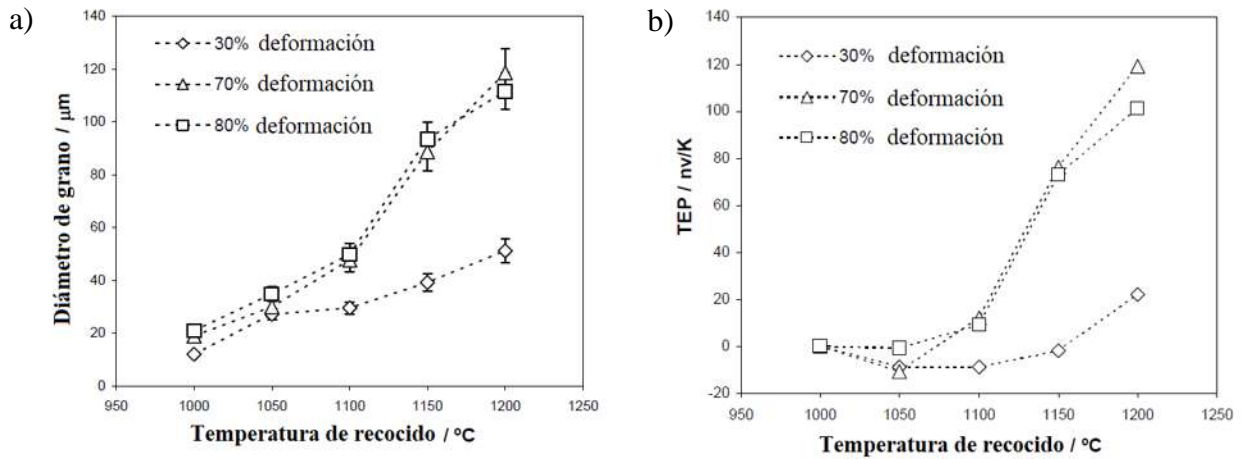


Figura 2.24 Evolución de a) recrystalización de grano y b) potencial termoelectrico para tres condiciones de rolado en frío [36].

En donde observaron que, a bajas temperaturas de recocido los valores del potencial están dominados por la disolución de partículas, a partir de un mayor nivel de recrystalización hay mayor contraste de manera proporcional. Siendo la recrystalización uno de los cambios más sensibles por parte de del ensayo no destructivo de potencial termoelectrico.

CAPÍTULO 3: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En la Figura 3.1 se muestra el diagrama de flujo sobre el desarrollo experimental

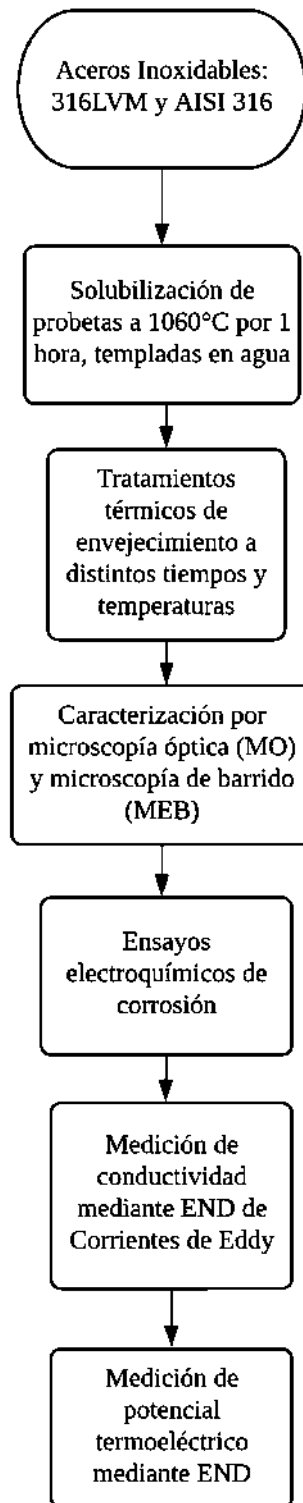


Figura 3.1 Diagrama de flujo del desarrollo experimental

3.1 Materiales

Los materiales de estudio de este proyecto fueron aceros inoxidable de tipo 316LVM y AISI 316, las composiciones químicas de los respectivos materiales se muestran en la tabla 3.1, las cuales se analizaron por medio de la técnica de espectrometría de chispa. Las dimensiones de las probetas en forma de disco son de 38 mm de diámetro por 4.5 mm de espesor.

Tabla 3.1 Composición química del acero 316 LVM y AISI 316 (% en peso).

| Acero | C | Cr | Ni | Mo | Mn | Si | Cu | Co | N |
|-----------------|-------|-------|-------|------|------|------|------|------|------|
| 316LVM | 0.02 | 18.43 | 8.35 | 0.49 | 1.62 | 0.33 | 0.53 | 0.15 | 0.09 |
| AISI 316 | 0.065 | 16.37 | 10.51 | 2.23 | 1.73 | 0.82 | 0.19 | 0.07 | 0.06 |

3.2 Solubilizado y envejecimiento (tratamientos térmicos)

Se realizó un tratamiento de solubilizado para eliminar cualquier segregación previa en el material a todas las probetas a una temperatura de 1060 °C con un tiempo de permanencia de 1 hora con un temple en agua a temperatura ambiente. Posteriormente, el envejecido artificial sometido a las piezas se realizó para obtener distintos grados de sensibilización y fueron enfriadas en agua. Se utilizaron 10 condiciones distintas de temperatura y tiempo para los aceros 316LVM y AISI 316 las cuales se describen a continuación: a 650 °C, tiempos de 1, 4, 10 y 40 horas, a 750 °C, tiempos de 1, 4, 10, 20, 60 y 100 horas. El esquema de las rampas de calentamiento se muestra en la Figura 3.2.

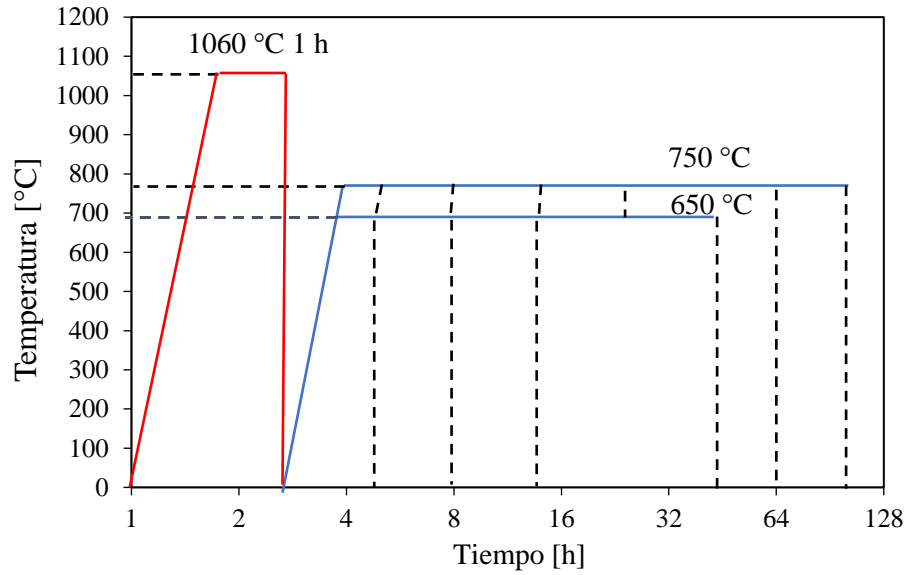
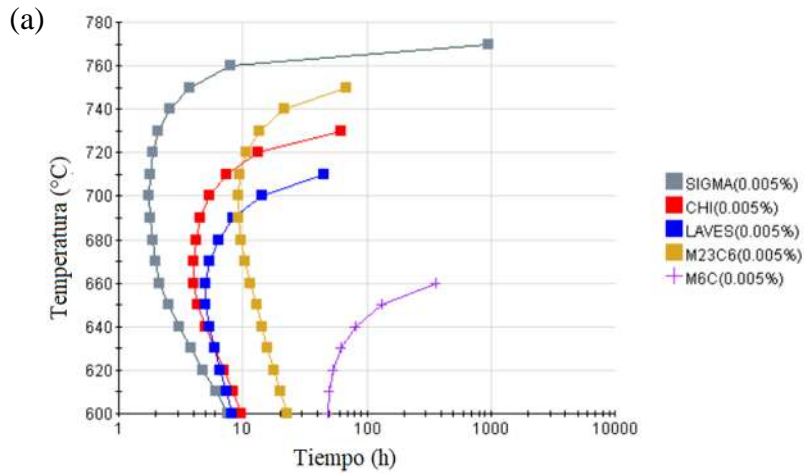


Figura 3.2 Esquema de rampas de calentamiento

Estos tratamientos se llevaron a cabo en una mufla marca Felisa, los tiempos designados se basaron en los diagramas CTT y TTT de dichas composiciones para cada acero con el software JMatPro que se muestran en la Figura 3.3 y 3.4, así como también de bibliografía consultada [13, 14].



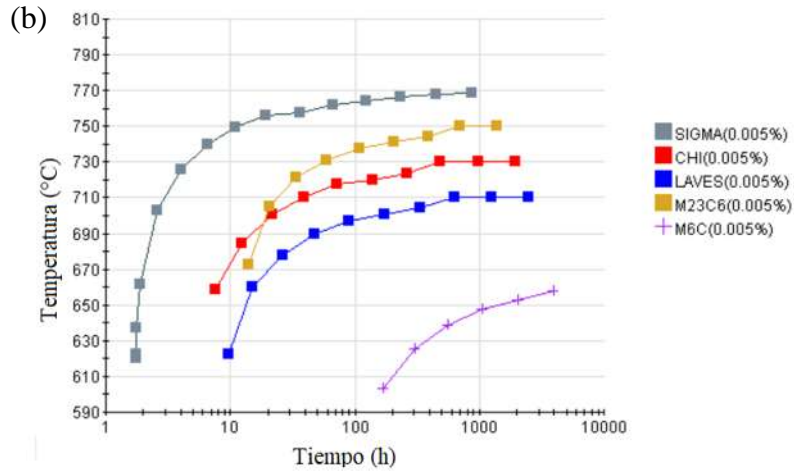


Figura 3.3 a) Diagrama CTT - 316LVM b) Diagrama TTT - 316LVM

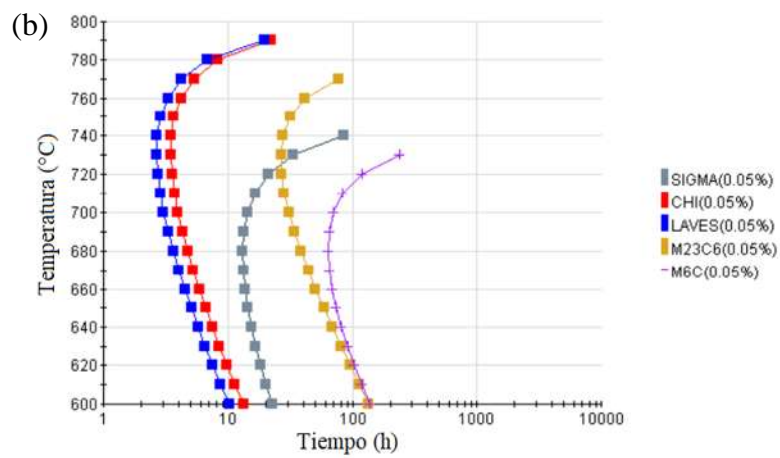
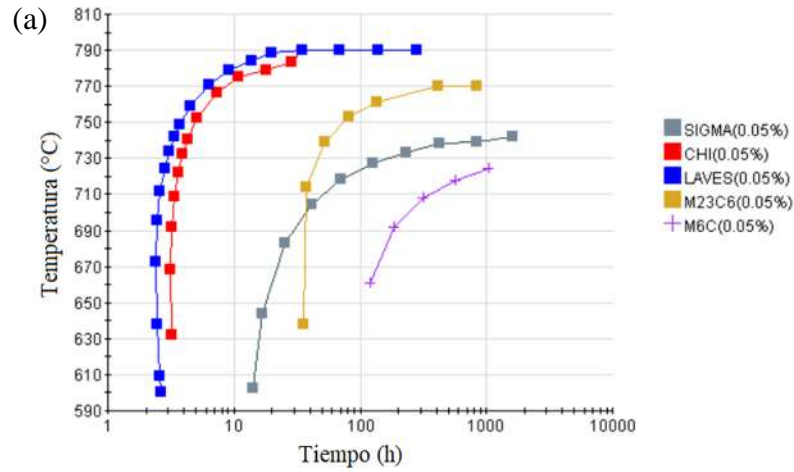


Figura 3.4 a) Diagrama CTT - 316 b) Diagrama TTT - 316

3.3 Caracterización microestructural

La caracterización microestructural se llevó mediante microscopía óptica de luz (MO) y microscopía electrónica de barrido (MEB) después de que las probetas fueron desbastadas mecánicamente con papel abrasivo, pulidas para obtener un acabado espejo y atacadas químicamente para revelar su microestructura.

Para una evaluación y clasificación cualitativa por microscopía óptica se usaron las condiciones de la práctica A de la norma ASTM A262, en donde se sustituyó el ácido oxálico por persulfato de amonio a una concentración del 10% y un ataque de 10 minutos a 1 A/m².

Se utilizó un microscopio óptico marca ZEISS, y un microscopio electrónico de barrido modelo JEOL JSM-6400. Así también se usó la técnica de espectroscopía de rayos X (EDS) y mapeo químico para hacer un análisis químico de la composición de los precipitados y conformación de los límites de grano en la microestructura.

3.4 Ensayos electroquímicos de corrosión (Ensayos potenciodinámicos)

Para la caracterización electroquímica se utilizó dos distintos tipos de evaluaciones respecto a la resistencia a la corrosión de ambos aceros (316LVM y AISI 316). El equipo utilizado fue un potencióstato de marca SOLARTRON, usando la técnica de polarización potenciodinámica de reactivación de doble ciclo (DL-EPR, por sus siglas en inglés) y el software para la visualización de las gráficas fue CorrView2. El equipo de soporte de las piezas fue una celda de acrílico en donde se expuso solo un área circular de 16.63 mm² de cada probeta al electrolito correspondiente de cada evaluación y usando un electrodo de calomel saturado con cuerpo de vidrio como electrodo de referencia y uno de grafito como electrodo auxiliar, el área del material funge como electrodo de trabajo, el montaje de la celda para la prueba se muestra en la Figura 3.5. Posterior a ambas pruebas, las muestras se llevaron al microscopio de barrido JEOL JSM-6400.

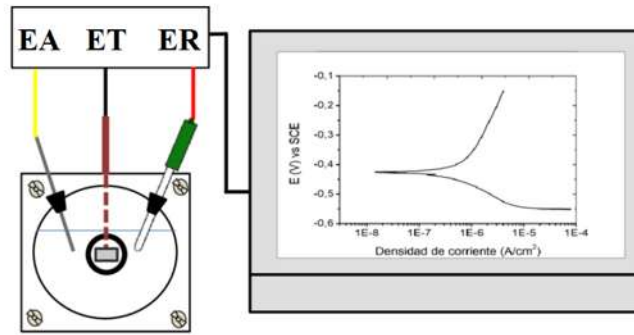


Figura 3.5 Esquema de montaje de celda para pruebas electroquímicas.

3.5 Resistencia a la polarización

Con esta prueba es posible medir el potencial de picado, a través del diferencial de potencial (E_{pitt}) y (E_{corr}). Las muestras fueron limpiadas previamente antes de iniciar y se deja un tiempo de estabilización del potencial a circuito abierto (E_{OCP}) de la muestra con el electrolito en un tiempo de 15 minutos, posteriormente se inician las pruebas que se corrieron a una velocidad de barrido de 1 mV/s con un rango de potencial catódico desde -500 mV vs E_{OCP} hasta un potencial anódico de 500 mV vs E_{OCP} . La composición química del electrolito para la simulación de agua de mar se basó en la norma ASTM D1141 [37] y dicha composición se muestra en la tabla 3.2.

Tabla 3.2 Composición química de sustituto de agua de mar de la norma ASTM D1141 [37]

| Compuesto | Concentración (g/L) |
|---------------------------------|---------------------|
| NaCl | 24.54 |
| MgCl ₂ | 5.2 |
| Na ₂ SO ₄ | 4.09 |
| CaCl ₂ | 1.16 |
| KCl | 0.695 |
| NaHCO ₃ | 0.201 |
| KBr | 0.101 |
| H ₃ BO ₃ | 0.027 |
| SrCl ₂ | 0.025 |
| NaF | 0.003 |

3.6 Grado de sensibilidad

Mediante las curvas generadas por esta técnica se midió el grado de sensibilización de los aceros debido a los tratamientos térmicos efectuados, para la preparación de las muestras se realiza un desbaste con papel abrasivo de grano hasta 1200 y el electrolito fue una solución de 0.5 M H₂SO₄ (ácido sulfúrico) + 0.01 KSCN (tiocianato de potasio). Se estabilizó el potencial de circuito abierto (E_{ocp}) con el medio por 30 minutos y posteriormente se llevaron a cabo las pruebas a una velocidad de barrido de 1 mV/s con un rango de potencial catódico desde -100 mV vs E_{ocp} hasta un potencial anódico de 600 mV vs E_{ocp} . En esta técnica cabe mencionar que lo que se mide es el diferencial de densidades de corriente de activación (I_a) y reactivación (I_r), ubicadas en el eje de las X como se muestra en la Figura 3.6.

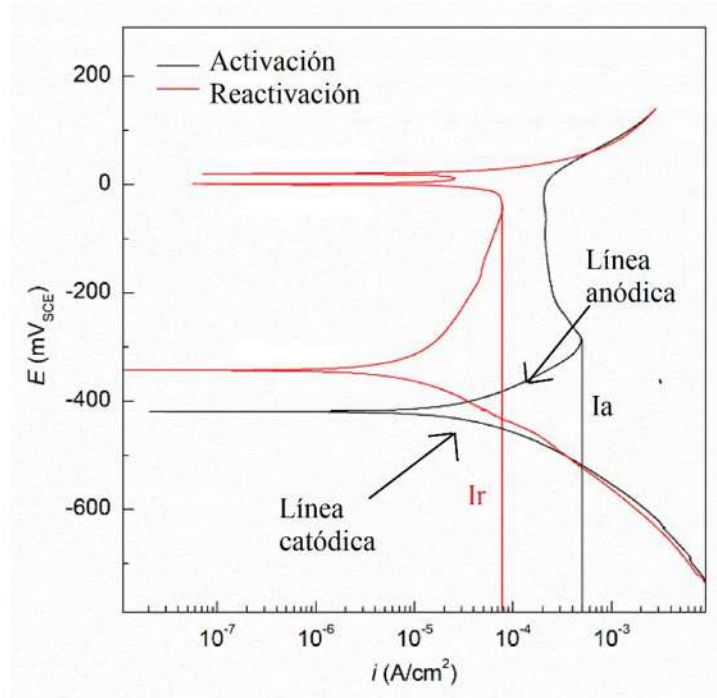


Figura 3.6 Diagrama representativo de la técnica DL-EPR para determinar el diferencial de corriente.

3.7 Corrientes de Eddy

Con la finalidad de detectar el cambio de conductividad eléctrica en cada una de las diferentes microestructuras, se obtuvo en las muestras envejecidas el valor de la conductividad eléctrica. Esta caracterización mediante corrientes de Eddy, se hizo utilizando un equipo NORTEC 500 serie D marca OLYMPUS, utilizando sondas tipo lápiz y tipo volumétrica, como se muestran en la Figura 3.7.

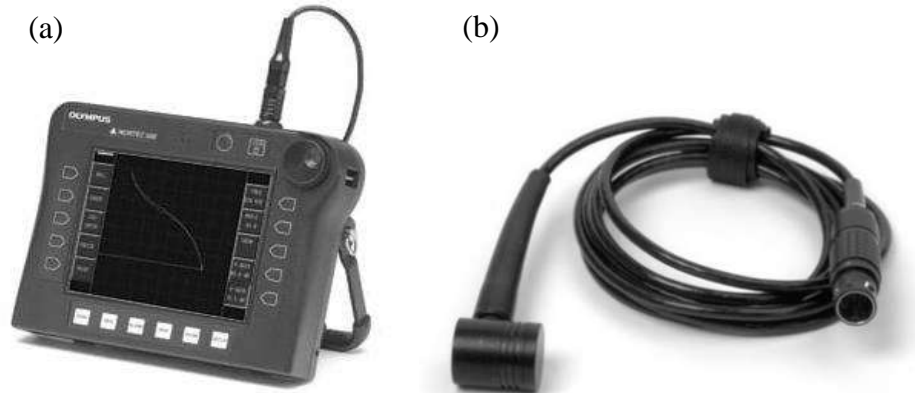


Figura 3.7 a) Equipo NORTEC 500 D marca OLYMPUS con una sonda tipo lápiz, b) sonda tipo volumétrica.

La medición de conductividad con la asistencia de la sonda tipo volumétrica se realiza una vez que se calibra el equipo con materiales con valores de conductividad mayor y menor al valor del acero inoxidable austenítico. Las frecuencias de este tipo de sondas son fijas, de 60 kHz y 480 kHz. En la figura 3.8 se muestra la colocación de la bobina sobre la muestra, en donde se coloca paralelamente la superficie de la bobina con la superficie de la muestra y se hace una ligera presión por unos segundos hasta que el equipo muestra el valor en la pantalla.



Figura 3.8 Esquema de colocación correcta de la bobina volumétrica del equipo de corrientes de Eddy sobre la muestra a inspeccionar

3.8 Potencial termoelectrico

La propiedad de termoelectricidad fue medida con la técnica de potencial termoelectrico, empleando el método de punta caliente con punta de oro y de cobre en un equipo Thermo-Sorter Walker Scientific Inc como se muestra en la Figura 3.9.



Figura 3.9 Equipo Thermo-Sorter Walker Scientific Inc. con electrodo de punta de oro

El equipo cuenta con dos puntas, una caliente que alcanza una temperatura de aproximadamente 60 °C y punta fría se encuentra a temperatura ambiente por lo que el diferencial de temperatura es aproximadamente de 35 °C. El procedimiento consta en dejar unos segundos a que el valor adimensional asignado a la temperatura de la punta caliente se establezca, se hace contacto con la punta fría hacia la muestra y posteriormente se impacta ligeramente la punta caliente hacia la muestra sin despegar la punta fría, como se muestra en la Figura 3.10 y así obtener el voltaje relativo el cual mediante una curva de calibración es posible obtener el valor absoluto.

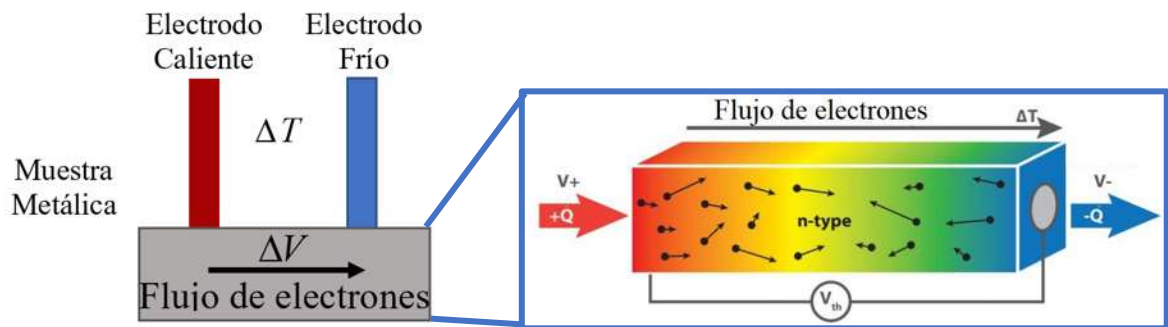


Figura 3.10 Esquema del funcionamiento del flujo de electrones en la técnica de medición de potencial termoeléctrico

Esta curva se realiza para cada punta al conocer los valores absolutos y relativos de otros materiales como cromel, alumel, cobre, Ti-6Al-4V, Inconel 825 que se muestran en la tabla 3.3.

Tabla 3.3 Valores de medición de los potenciales termoeléctricos para calibración de punta de cobre.

| Material | μV | $\mu\text{V/K}$ |
|----------------------------------|---------------|-----------------|
| Alumel | 319.13 | -18.2 |
| Cobre | 20.4 | 2.25 |
| Acero inoxidable AISI 316 | 48.6 | -0.614 |
| Acero 316LVM | 53.6 | -0.93 |
| Cromel | -318.83 | 22.4 |
| Ti-6Al-4V | 110.7 | -4.9 |
| API 5L X65 | -58.58 | 6.22 |
| Inconel 822 | 36.72 | 0.14 |

Por regresión lineal se obtuvo la ecuación 3.1 como se muestra en la Figura 3.11 para la punta de cobre, con la que al despejarla se obtuvieron los valores absolutos de las mediciones de los aceros 316LVM y AISI 316, del mismo modo se repitió el procedimiento para la punta de oro, cuya recta se muestra en la Figura 3.12 y en seguida su respectiva ecuación (Ec. 3.4). Se realizaron veinticinco mediciones a cada una de las probetas a los diferentes tiempos y temperaturas de envejecido y se promedió sus valores.

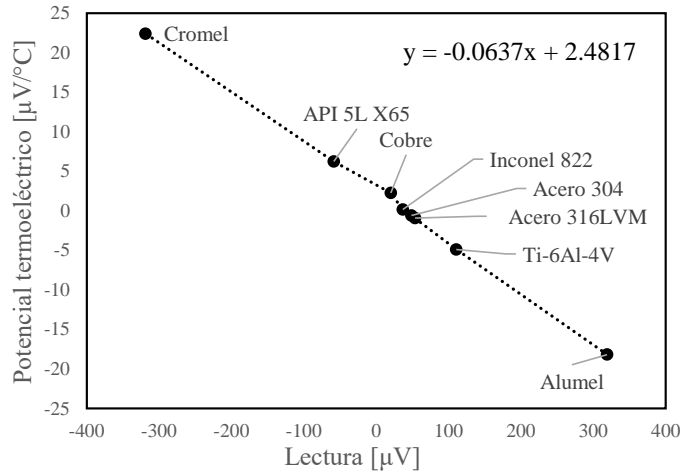


Figura 3.11 Recta de calibración para punta de cobre para aceros inoxidables

$$y = -0.0637x + 2.4815 \quad (3.1)$$

En donde x tomó el valor de las mediciones de los aceros.

$$\text{Valor absoluto } \left(\frac{\mu V}{^{\circ}C}\right) = -0.0637 * \text{Valor relativo } (\mu V) + 2.4815 \quad (3.2)$$

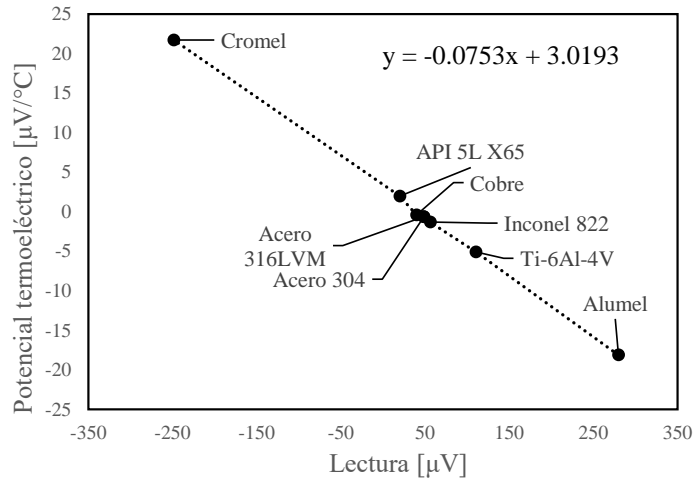


Figura 3.12 Tabla de calibración para punta de oro para aceros inoxidables

$$y = -0.0753x + 3.0193 \quad (3.3)$$

En donde x tomó el valor de las mediciones de los aceros.

$$\text{Valor absoluto } \left(\frac{\mu V}{^{\circ}C}\right) = -0.0753 * \text{Valor relativo } (\mu V) + 3.0193 \quad (3.4)$$

CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Caracterización microestructural

Los cambios microestructurales del acero 316LVM y AISI 316 se realizaron por medio de tratamientos térmicos y se caracterizaron por microscopía los tiempos de envejecimiento más representativos para cada acero. En la primera etapa del tratamiento térmico se realizó el proceso de solubilización, con el fin de eliminar esfuerzos residuales que se pudieron haber generado anteriormente sobre el material y principalmente para disolver fases perjudiciales que se hubieran podido generar en caso de haber sido expuestos a trabajo previo a altas temperaturas. En la segunda etapa, el envejecimiento es la parte del proceso en donde se dieron los mayores cambios de microestructura y propiedades del material.

Por la naturaleza de los aceros AISI 316 y 316LVM, la fase austenítica es la predominante y la que se logró apreciar al momento de hacer la caracterización, la predicción de las fases mediante el software JMat Pro indica que para la temperatura de 1060 °C, como se muestra en la Figura 4.1 para el acero 316LVM y en la Figura 4.2 para el acero AISI 316, se tiene aproximadamente 99% de austenita, los elementos que potencialmente son generadores de precipitados como Cr, W, Mo y V se encuentran en solución sólida dentro de la austenita [38].

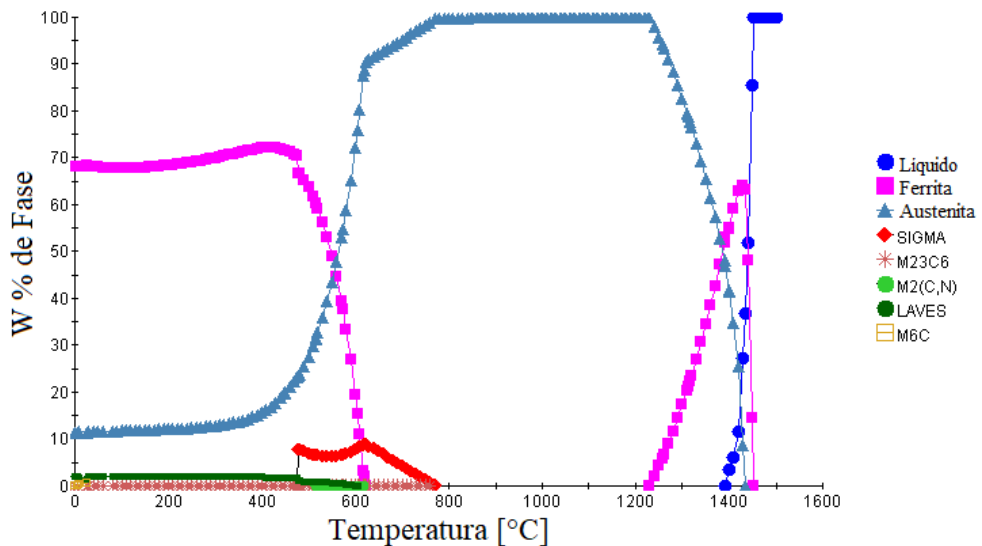


Figura 4.1 Simulación termodinámica de las fases (% en peso) de un acero 316LVM.

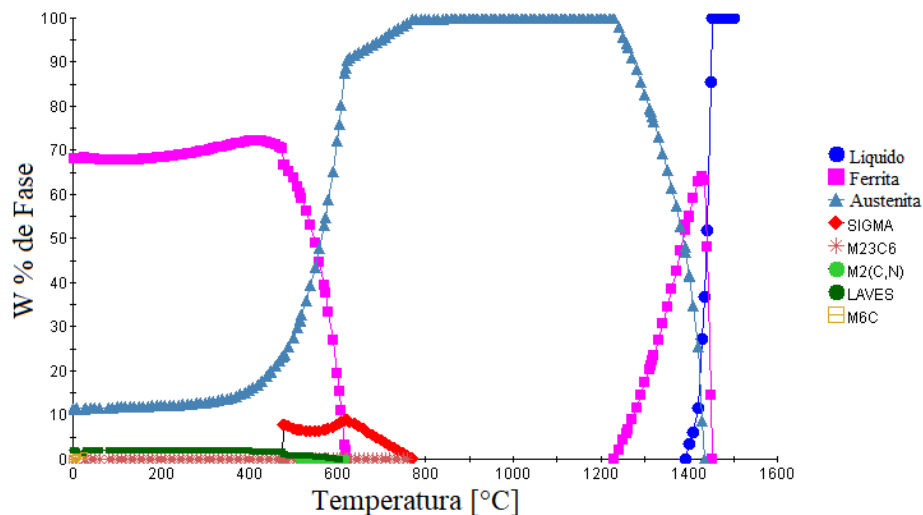


Figura 4.2 Simulación termodinámica de las fases (% en peso) de un acero AISI 316.

4.1.1. Microscopía óptica

4.1.1.1. Acero 316LVM

Se evaluó la afectación en la microestructura por los tratamientos térmicos y se clasificó de manera cualitativa, analizando el grosor de los límites de grano, así como las maclas. En las Figuras 4.3 (a), (c) y (e) se muestra las etapas representativas de desarrollo de afectación a una temperatura de 650 °C, por lo que se observa una estructura tipo paso (*step*) a una hora de permanencia, estructura tipo dobe (*dual*) para diez horas y una estructura tipo zanja (*ditch*) para cuarenta horas. En las Figuras 4.3 (b), (d) y (f) se muestran los tiempos representativos a una temperatura de 750 °C, en donde a una hora se observa una estructura *dual* y una estructura *ditch* para diez y cien horas de permanencia. Los puntos negros que se observan dispersos en toda el área se debe a la corrosión localizada preferencial (*end grain*), la cual está influenciada por la orientación de la microestructura y se presenta comúnmente en tubos, placas y superficies perpendiculares a la dirección de maquinado en caliente [39].

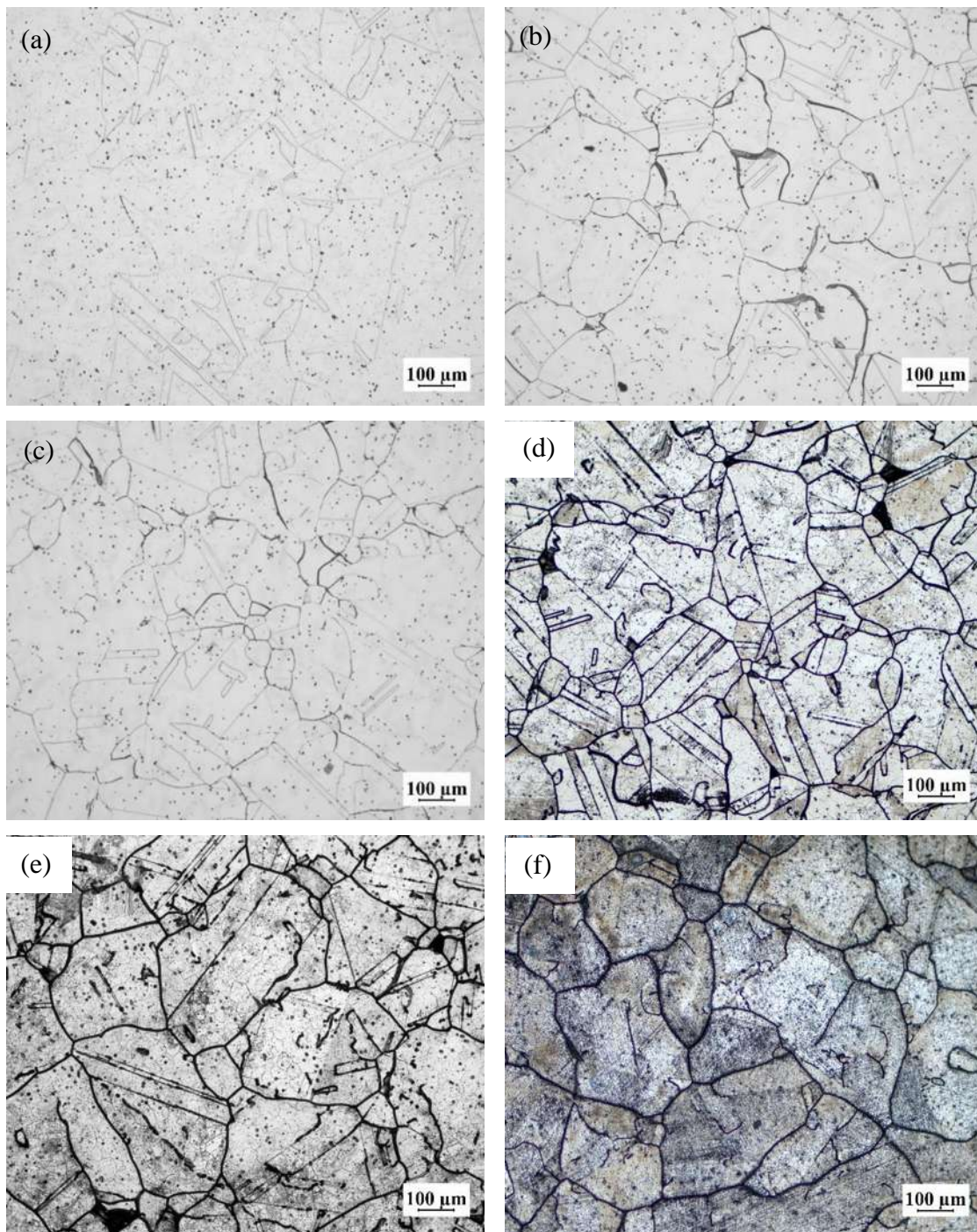
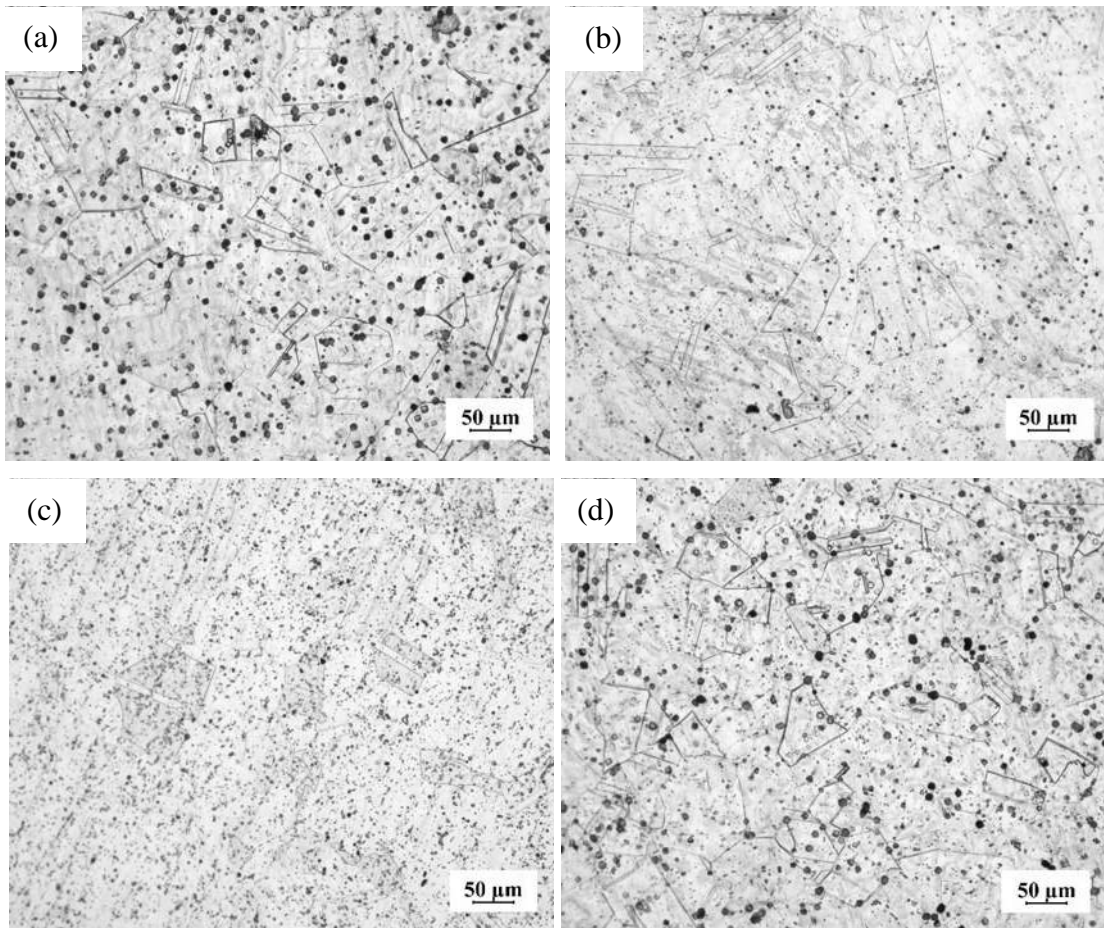


Figura 4.3 Microestructura del acero 316LVM para diferentes tiempos y temperaturas de envejecido por microscopía óptica a) 650 °C – 1 h, b) 750 °C – 1 h, c) 650 °C – 1 h, d) 750 °C – 10 h, e) 650 °C – 40 h y f) 750 °C – 100 h.

4.1.1.2. Acero inoxidable AISI 316

Mediante microscopía óptica y de la misma manera que con el acero 316LVM, se clasificó cualitativamente la severidad de la afectación en base a la microestructura. En las Figuras 4.4 (a), (c) y (e) se muestra las etapas representativas de desarrollo de afectación a una temperatura de 650 °C, se observó una estructura tipo *step* para las horas representativas de una, diez y cuarenta horas de permanencia una hora de permanencia. En las Figuras 4.4 (b), (d) y (f) se muestran los tiempos representativos a una temperatura de 750 °C, en donde a una hora se observa una estructura *step* y una estructura tipo *dual* para diez y cien horas de permanencia. A diferencia del acero 316LVM, no fue encontrar estructuras del tipo *ditch* aunque si abundantes picaduras por corrosión localizada preferencial (*end grain*).



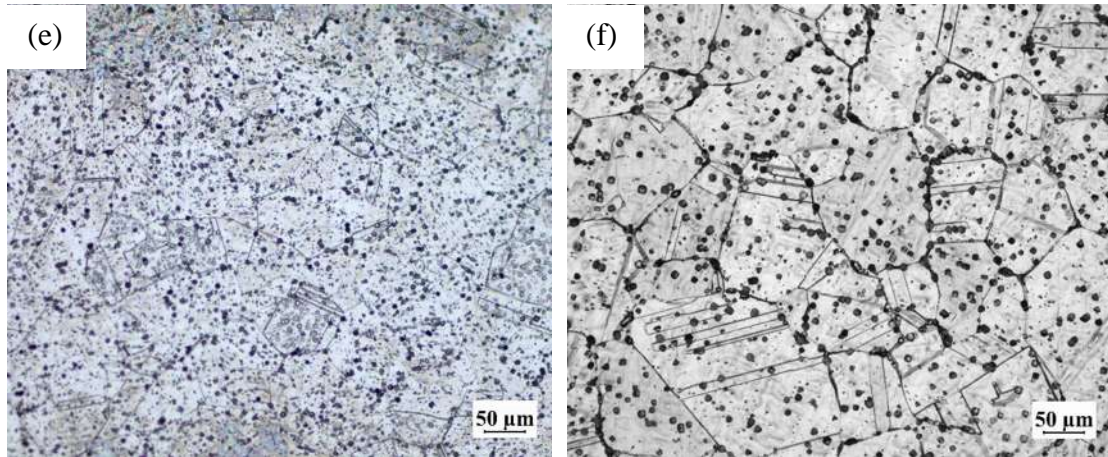


Figura 4.4 Microestructura del acero AISI 316 para diferentes tiempos y temperaturas de envejecido por microscopía óptica a) 650 °C – 1 h, b) 750 °C – 1 h, c) 650 °C – 10 h, d) 750 °C – 10 h, e) 650 °C – 40 h y f) 750 °C – 100 h.

Por lo tanto, haciendo un concentrado de todas las microestructuras de las diez condiciones para el acero 316LVM y AISI 316, respectivamente, se muestra a continuación en la tabla 4.1.

Tabla 4.1 Clasificación de microestructuras en base a la norma ASTM A262 Práctica A

| Condición | Clasificación | |
|----------------|---------------|----------|
| | 316LVM | AISI 316 |
| 650 °C – 1 h | Step | Step |
| 650 °C – 4 h | Dual | Step |
| 650 °C – 10 h | Dual | Step |
| 650 °C – 40 h | Ditch | Step |
| 750 °C – 1 h | Ditch | Step |
| 750 °C – 4 h | Ditch | Dual |
| 750 °C – 10 h | Ditch | Dual |
| 750 °C – 20 h | Ditch | Dual |
| 750 °C – 60 h | Ditch | Dual |
| 750 °C – 100 h | Ditch | Dual |

4.1.2. Microscopía electrónica de Barrido

La fase predominante en el estudio de los aceros es la austenita, sin embargo, debido a los tratamientos de envejecimiento, hay formación de fases en cantidades porcentuales muy bajas tienden a segregarse hacia los límites de grano, mismos que propiciaron los precipitados. Con la finalidad de tener mayor información microestructural como de composición química se analizaron las muestras mediante microscopía electrónica de barrido. Con imágenes a 250 X magnificaciones se apreció de manera general la evolución de los límites y crecimiento de precipitados a tiempos y temperaturas más representativos

4.1.2.1. Acero inoxidable 316LVM

A magnificaciones de 250 X se observa la evolución de la microestructura a las temperaturas de 650 y 750 °C. Las micrografías obtenidas mediante MEB para las condiciones envejecidas térmicamente se muestran en la Figura 4.5 (a-f). Se puede apreciar para todas las condiciones una matriz austenítica con granos equiaxiales, adicionalmente se pueden observar algunas maclas las cuales pueden haberse producido por deformación o por recocido, estas suelen formarse típicamente en materiales con estructura cristalina FCC que han sido tratados térmicamente, además de tener una energía de falla de apilamiento baja a intermedia [40]. La formación de estas es el resultado del acomodamiento atómico ya sea durante el crecimiento de grano o por la recristalización, sin embargo, también pueden surgir por la liberación de energía de la deformación residual. Se observa que conforme incrementa el tiempo de envejecido el contraste en los límites de grano aumenta. Esto se puede atribuir a una afectación en esta zona, la cual queda más vulnerable a la corrosión por picadura debido a la formación de precipitados tipo $M_{23}C_6$.

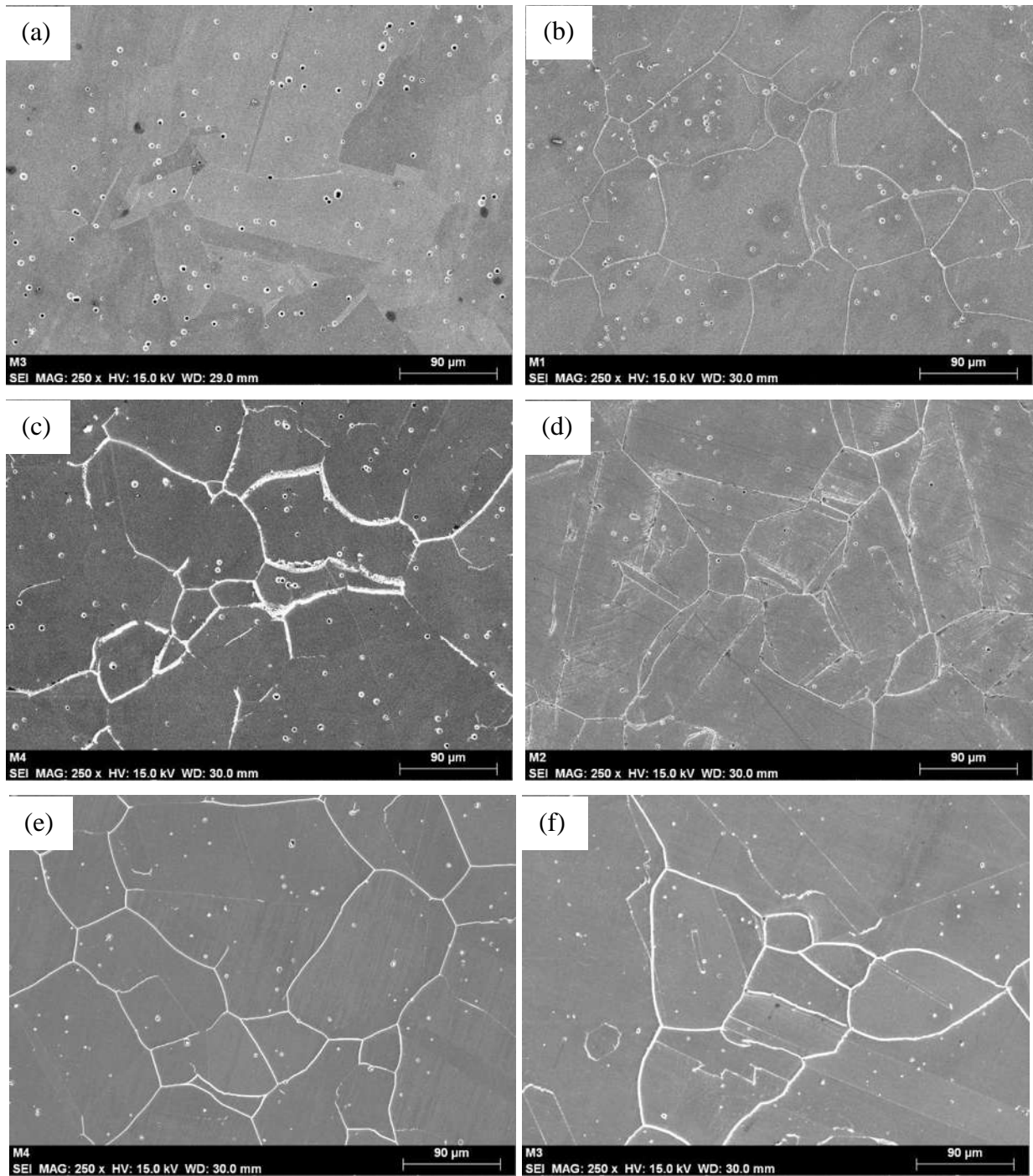


Figura 4.5 Microestructura del acero 316LVM para diferentes tiempos y temperaturas de envejecido por microscopía de barrido a) 650 °C – 1 h, b) 750 °C – 1 h, c) 650 °C – 10 h, d) 750 °C – 10 h, e) 650 °C – 40 h y f) 750 °C – 100 h.

A magnificaciones de 1000 X se analizó por medición lineal de composición química en zonas de interés, para este caso el barrido del escaneo fue en los límites de grano y precipitados distribuidos

en la microestructura. Para tiempos de una hora a ambas temperaturas, los valores permanecieron muy regular como se muestra en la Figura 4.6, sin encontrar variaciones significativas en los límites de grano, los valores se muestran en la tabla 4.2.

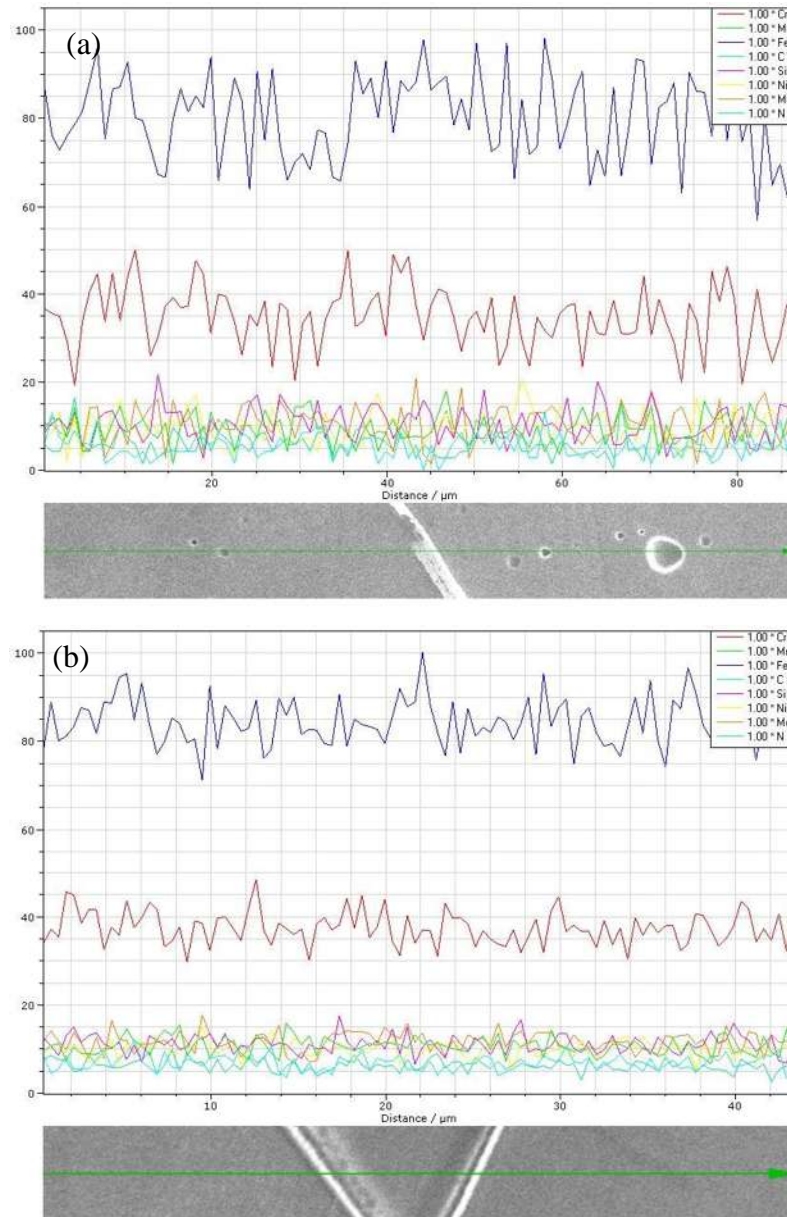
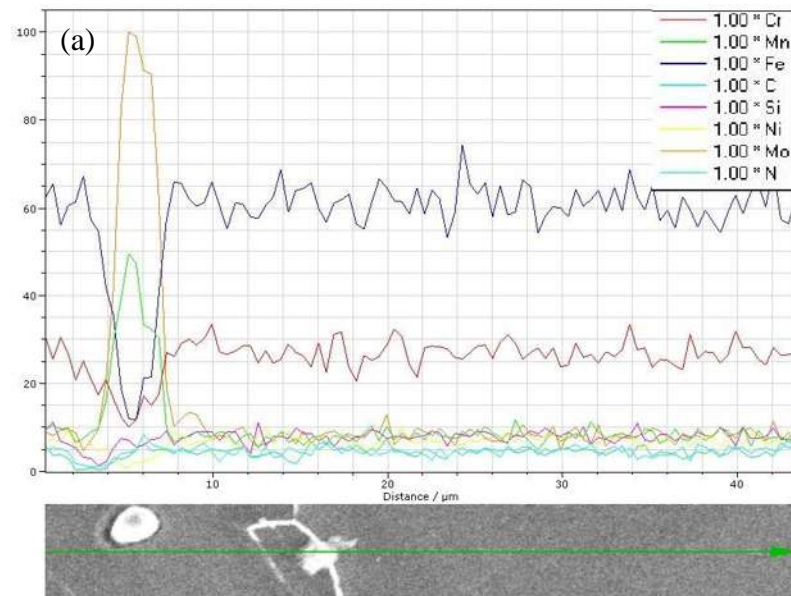


Figura 4.6 Escaneo lineal del acero 316LVM a distintas temperaturas por 1 h a) 650 °C, b) 750 °C.

Tabla 4.2 Valores promedio y de desviación muestral de composición química (%) en escaneo lineal del acero 316LVM a distintas temperaturas por 1 h.

| Muestra | | Cr | Mn | Fe | C | Si | Ni | Mo | N |
|---------|---------------|------|------|------|------|------|------|------|-----|
| 650 °C | Promedio | 34.8 | 9.4 | 80.0 | 5.5 | 10.5 | 9.7 | 10.5 | 6.0 |
| | Desviación M. | 7.0 | 3.4 | 9.8 | 2.7 | 3.9 | 3.6 | 4.0 | 2.8 |
| 750 °C | Promedio | 38.1 | 10.7 | 86.2 | 10.3 | 11.3 | 10.8 | 11.9 | 7.5 |
| | Desviación M. | 2.7 | 1.3 | 5.1 | 1.4 | 1.4 | 1.5 | 1.8 | 1.2 |

En el escaño lineal sobre los precipitados, la tendencia fue similar a la de los límites de grano, sin embargo, para la temperatura de 750 °C a una hora de permanencia se observa que en la Figura 4.7 (a) los valores de los picos de Mo y de Mn aumentan a 100 % y 45 % de intensidad respectivamente, y un decrecimiento de Cr y Fe a 12 %. El Mo es comúnmente añadido en aceros 316 y 316L ya que favorece la resistencia a la corrosión por picadura [6]. Esto indica que posiblemente se trate de un precipitado con la estequiometría $M_{23}C_6$. A pesar de que es más común encontrarlo de Cr, el Mo es un elemento que también tiene afinidad para la formación de este tipo de precipitado [11].



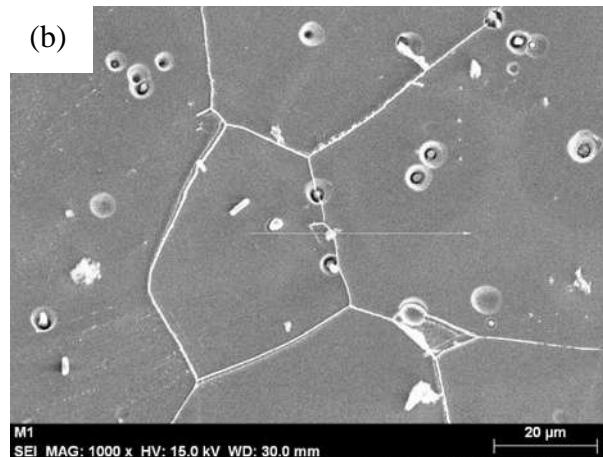


Figura 4.7 Escaneo lineal sobre un precipitado en el acero 316LVM con temperatura de envejecimiento a 750 °C a una hora de permanencia a) Gráfica de valores b) Micrografía de la zona del escaneo.

Para tiempos más prolongados a partir de diez horas, los picos de Mo y Mn se mostraron en grandes proporciones, así como la disminución de Fe y Cr fue una situación constante en los demás escaneos sobre los precipitados. En la Figura 4.8 (a) el escaneo sobre los límites de grano se mostraron condiciones en donde el perfil del cromo disminuye drásticamente conforme se va acercando al límite, teniendo un valor modal de 42% hasta un valor mínimo de 5% de cromo, mismo valor mínimo de cromo que en el escaneo de la Figura 4.8 (b) en donde el valor modal es de 25%. Sahlaoui y col. [12] determinó que las zonas donde ocurre la segregación de cromo llegan a valores por debajo de 13 – 12 % en peso. Los valores de los picos de molibdeno fueron de gran intensidad, llegando hasta valores de 66% y 100% como se muestran en la Figura 4.8 (b) respectivamente, en cuanto a su valor modal fue de 8%. Cabe resaltar que los porcentajes de los escaneos lineales no son en peso, sino una representación semicuantitativa de la presencia de los elementos en cuestión.

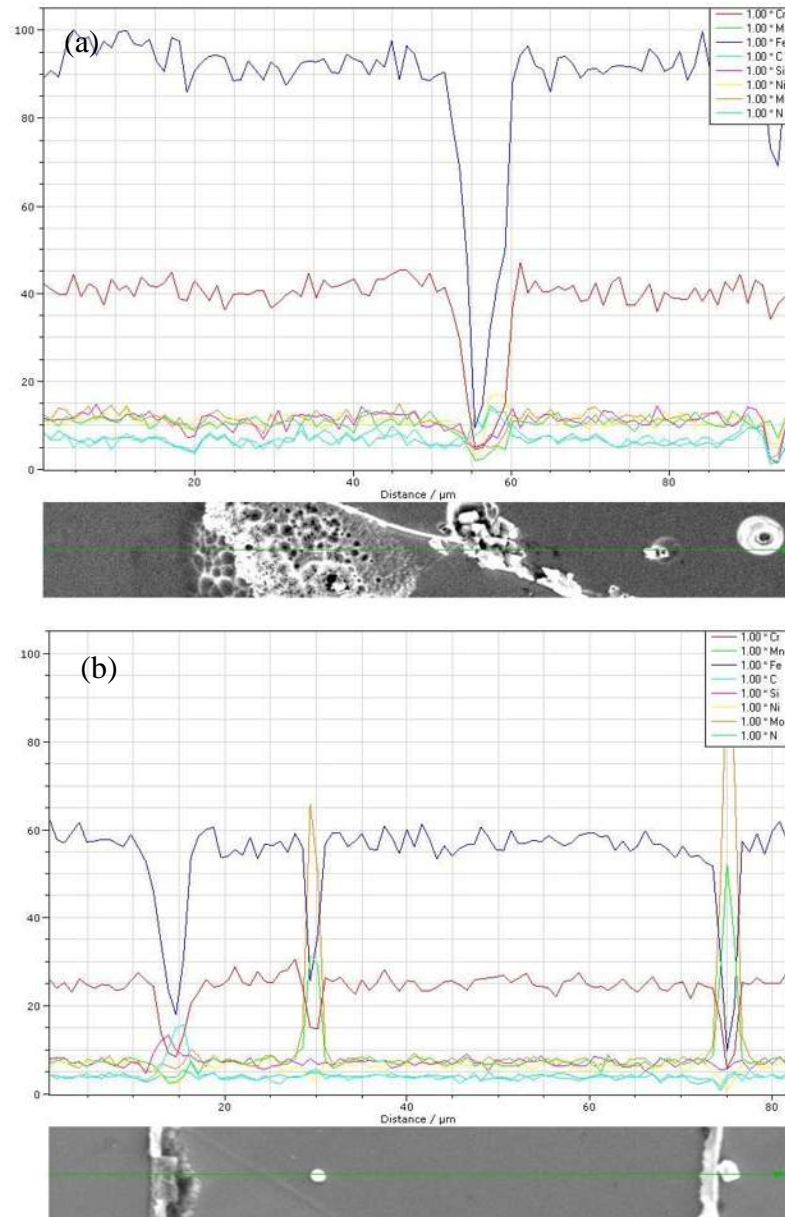


Figura 4.8 Escaneo lineal del acero 316LVM a distintos tiempos y temperaturas a) 650 °C – 10 h, b) 750 °C – 60 h.

En base a análisis por mapeo elemental no se encontró concentración significativa de Mo o Cr en donde diera indicio de la presencia de precipitados de esta naturaleza, como se muestra en la Figura 4.9, sin embargo, se detectó intensidades mayores para elementos como C y Si. El Si no es un elemento formador de carburos, pero favorece la sensibilización ya que favorece la precipitación de la fase sigma (σ) [41], provocando la formación de una zona empobrecida de cromo. El C, así como el Si, es también altamente segregante en el límite de grano.

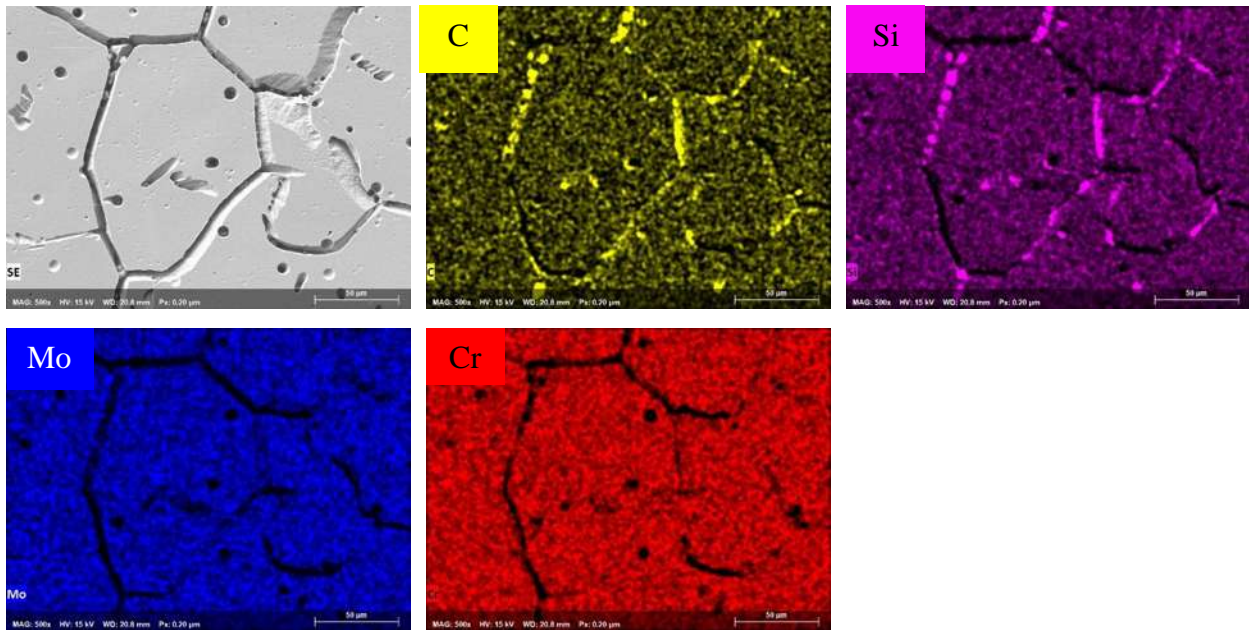
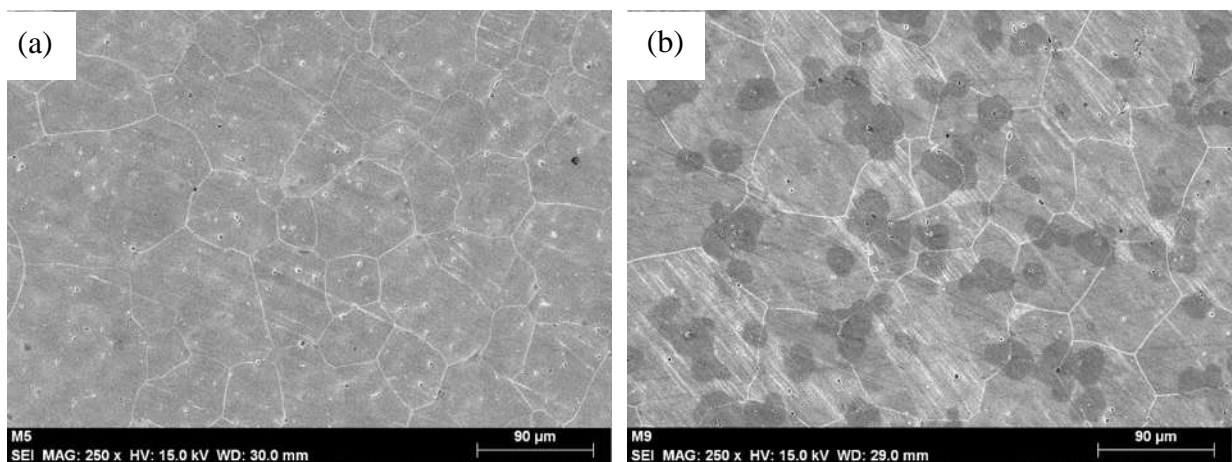


Figura 4.9 Mapeo elemental de un acero 316LVM envejecida durante 20 h a 750 °C.

4.1.2.2. Acero inoxidable AISI 316

Para observaciones a 250 X aumentos, para temperaturas de 650 y 750 °C a tiempos de exposición iguales que en el acero 316LVM, se muestra en la Figura 4.9 que microestructuralmente se ve una mayor afectación, tanto por la prominencia de los precipitados como por los límites de grano. El mayor contenido de carbono en el acero AISI 316 (0.065 % en peso) que en el acero 316LVM (0.02 % en peso) es un factor que facilita la interacción con otros elementos (Mo, Mn, Cr) para la formación de carburos.



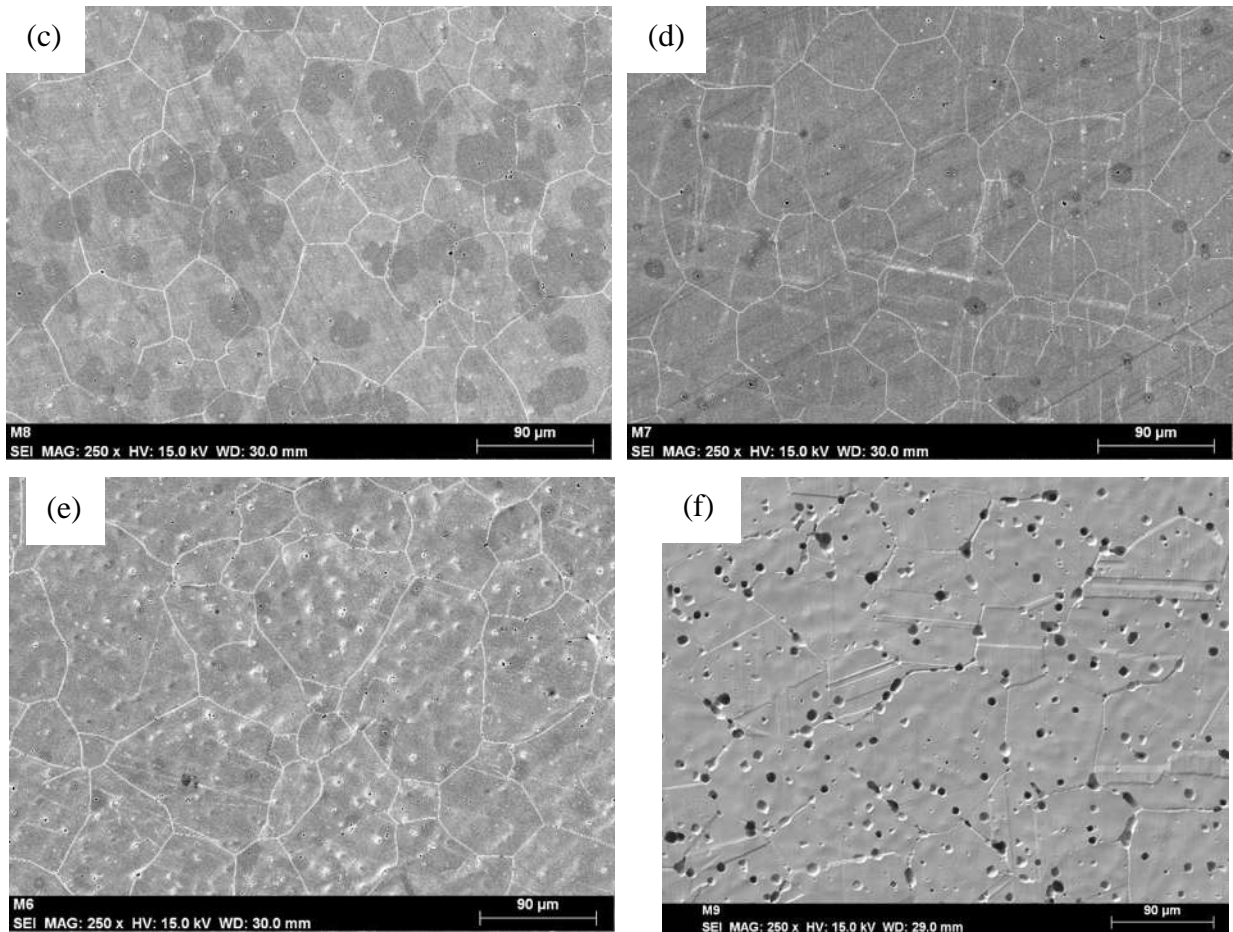
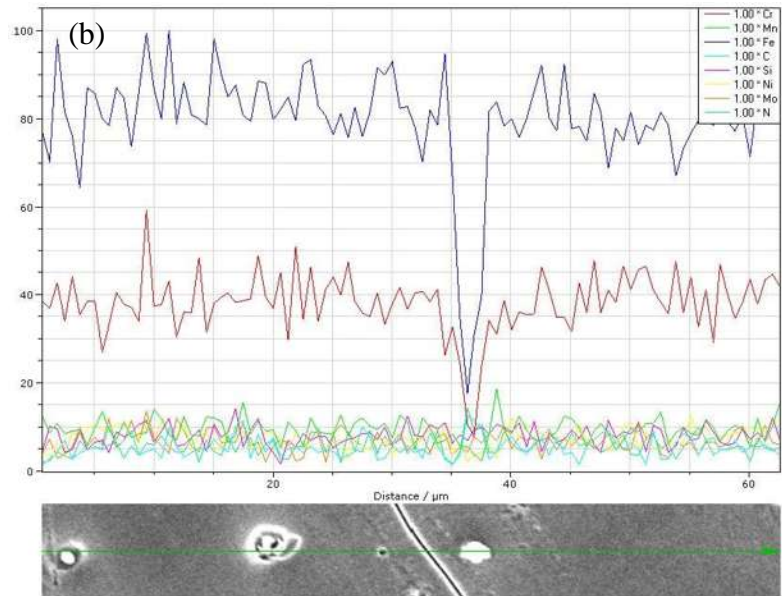
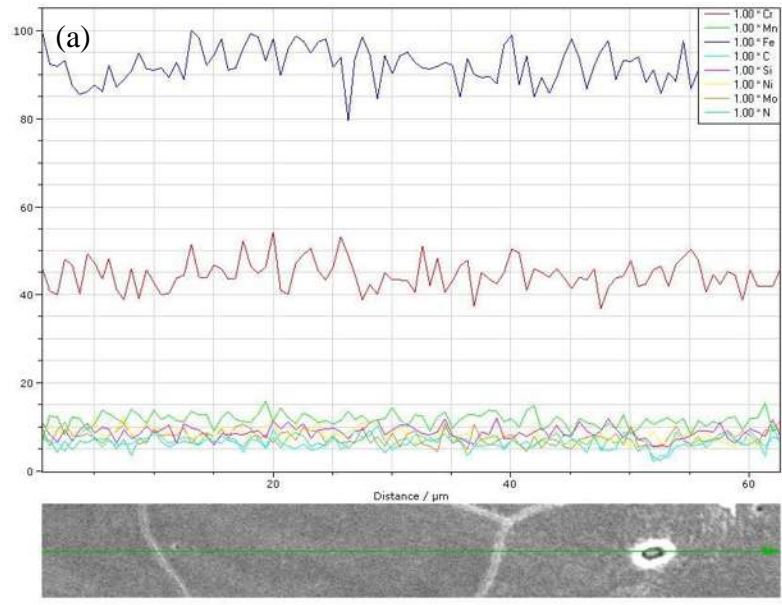


Figura 4.10 Microestructura del acero AISI 316 para diferentes tiempos y temperaturas de envejecido por microscopía de barrido a) 650 °C – 1 h, b) 750 °C – 1 h, c) 650 °C – 10 h, d) 750 °C – 10 h, e) 650 °C – 40 h y f) 750 °C – 100 h.

Los análisis de composición lineales por MEB que se muestran en la Figura 4.11 (a-c), tienen un comportamiento regular para tiempos de una hora de envejecimiento en donde los valores de los elementos se presentan de manera regular, a partir de tiempos más prolongados se detecta variación en los valores de los elementos, en la Figura 11 (b) se tiene un valor modal de 38 % de cromo y en el pico que desciende llega a un valor de 8 %. Para los valores de molibdeno, que se muestra en la Figura 11 (c) se tiene un valor modal de 8 % y el pico que se genera llega hasta un valor de 54 %.



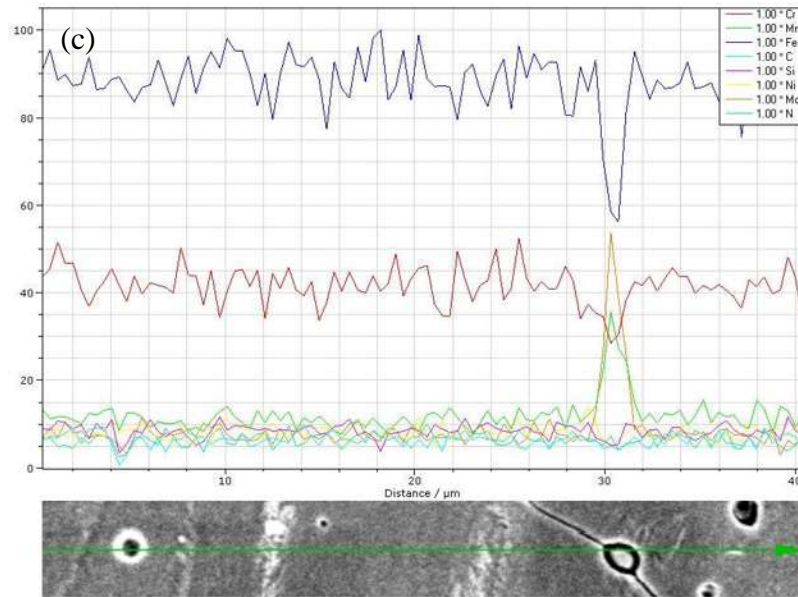


Figura 4.11 Escaneo lineal del AISI 316 a distintos tiempos y temperaturas a) 650 °C – 1 h, b) 650 °C – 40 h, c) 750 °C – 10 h.

Los valores del escaneo lineal en zonas de límites de grano se muestran en la tabla 4.3, en donde los valores se mantienen constantes y tienen un comportamiento regular. Cabe resaltar que comparando elementos formadores de fases secundarias en el acero inoxidable (Cr, Mn, C, Mo) se cumple excepto para el Mo una disminución de ellos a partir de la primera hora. Esto puede deberse a la tendencia de difusión de dichos elementos hacia los límites de grano principalmente.

Tabla 4.3 Valores promedio y de desviación estándar de composición química (%) en escaneo lineal del acero inoxidable AISI 316 a distintas temperaturas y tiempos.

| Muestra | | Cr | Mn | Fe | C | Si | Ni | Mo | N |
|---------------|---------------|------|------|------|-----|-----|-----|-----|-----|
| 650 °C – 1 h | Promedio | 44.5 | 11.7 | 92.2 | 6.7 | 8.8 | 8.3 | 7.7 | 6.6 |
| | Desviación M. | 3.5 | 1.6 | 4.2 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.6 | 1.4 |
| 650 °C – 10 h | Promedio | 41.7 | 11.2 | 87.1 | 6.4 | 8.5 | 8.0 | 7.9 | 6.0 |
| | Desviación M. | 3.1 | 1.9 | 5.9 | 1.5 | 2.0 | 1.9 | 2.0 | 1.9 |
| 650 °C – 40 h | Promedio | 41.8 | 11.0 | 88.3 | 6.3 | 8.6 | 8.2 | 7.5 | 6.3 |
| | Desviación M. | 2.9 | 1.5 | 4.4 | 1.4 | 1.8 | 1.4 | 1.4 | 1.5 |

Durante las primeras horas ya son apreciables los precipitados y conforme el tiempo de envejecimiento aumenta así también su fracción volumétrica incrementa conservando la misma morfología esférica, esto se corroboró con fases ricas en Mo en donde la Figura 4.12 (b) muestra como la evolución del precipitado se generó de mayor dimensión a mayor tiempo de envejecimiento, para una hora el tamaño rondó entre 1.3 y 2.1 μm , mientras que para cuarenta horas los valores del tamaño estuvieron entre 2.2 y 3.4 μm . Para el caso de otros precipitados mediante este análisis se mostraron distribuidos de manera homogénea.

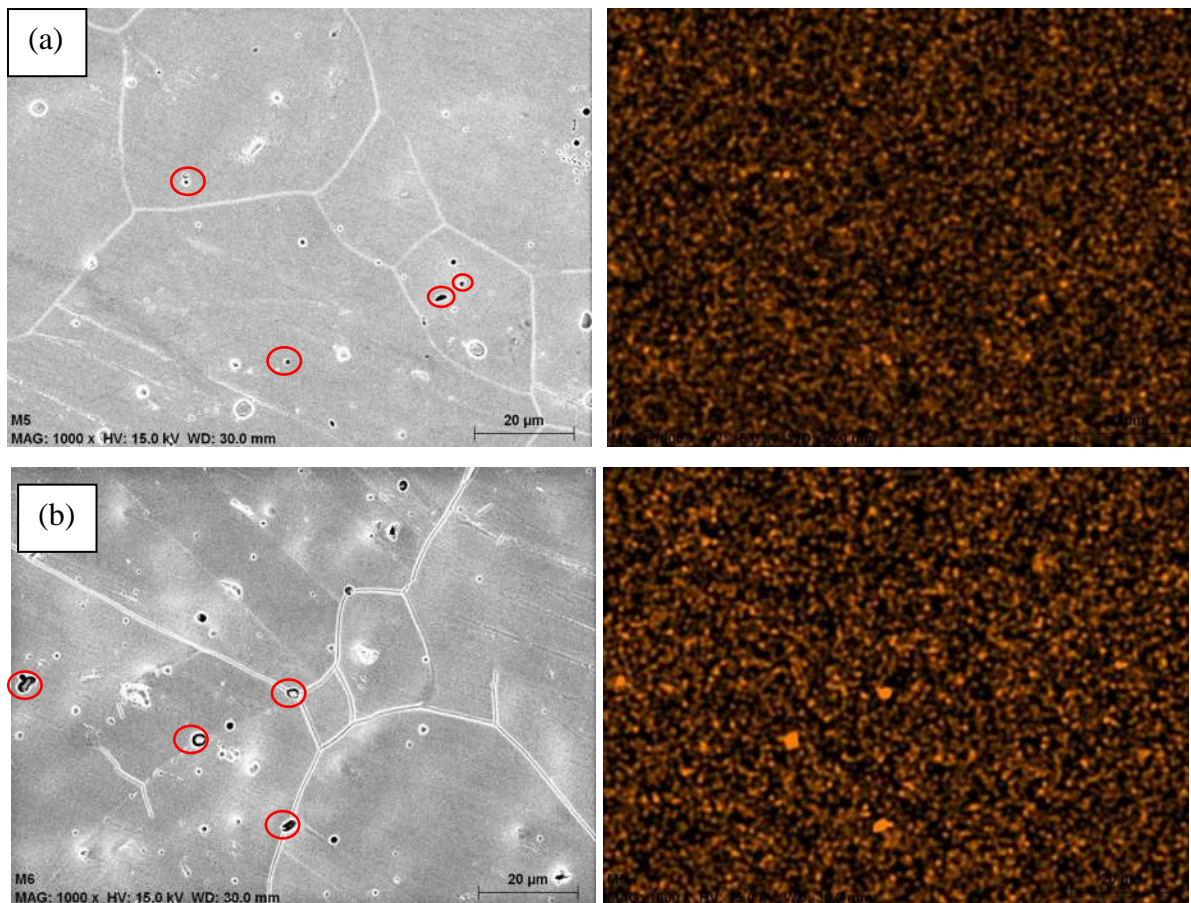


Figura 4.12 Patrón de mapeo químico del molibdeno del acero AISI 316 a) 650 °C – 1 h, b) 650°C – 40 h.

4.2. Ensayo no destructivo de potencial termoeléctrico

Utilizando el equipo de potencial termoeléctrico se obtuvieron los valores relativos de Seebeck. Estos valores relativos fueron convertidos a valores absolutos utilizando la ecuación 3.2 y 3.4, las cuales se obtuvieron tanto para la punta de cobre como de oro.

En la Figura 4.13 se muestran los valores del acero 316LVM a temperaturas de 650 y 750 °C medidos con la variación de punta de cobre. En la Figura 4.13 ambas temperaturas toman una tendencia hacia valores negativos hasta llegar a su mínimo valor a un tiempo de 10 h, para la temperatura de 650 °C llega hasta un valor mínimo de $\sim -1.18 \mu\text{V/K}$ y posteriormente se estabiliza el valor de potencial hasta las 40 h. A 750 °C el valor mínimo es de $\sim -1.24 \mu\text{V/K}$, posteriormente a un tiempo de 20 h tiene un repentino aumento de valor hasta alcanzar un valor de $\sim -1.17 \mu\text{V/K}$ manteniéndose estable hasta llegar a las 100 h de envejecido.

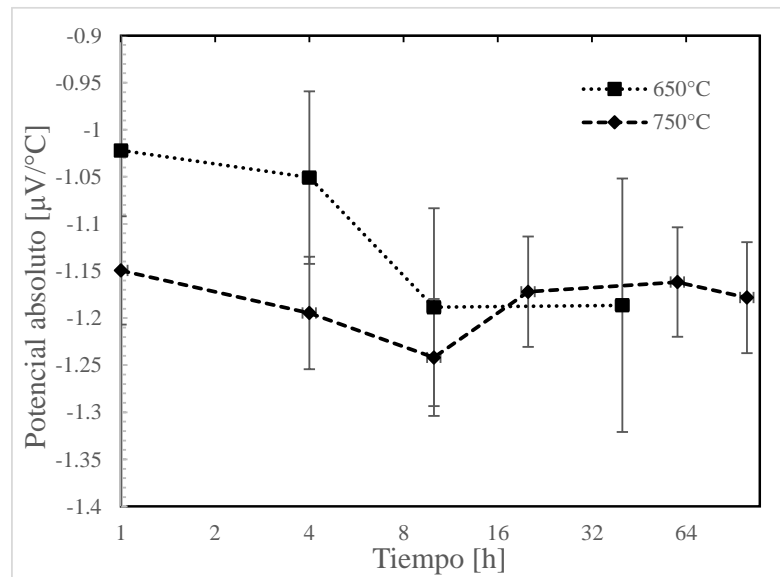


Figura 4.13 Valores del coeficiente absoluto de Seebeck en el acero 316LVM a distintas temperaturas y tiempo medidos con punta de cobre.

En la Figura 4.14 se muestran los valores del potencial termoeléctrico del acero 316LVM con la variación de la punta de oro, se puede observar que similar a la punta de cobre, los valores mínimos coinciden en el tiempo de 10 h de envejecido, sin embargo, el valor mínimo a 650 °C es de $\sim -1.14 \mu\text{V/K}$ y $\sim -1.18 \mu\text{V/K}$ a 750 °C. Posterior a estos valores también hay un cambio de tendencia hacia valores menos negativos y de igual manera se estabilizan los valores de 100 h de permanencia a 750 °C.

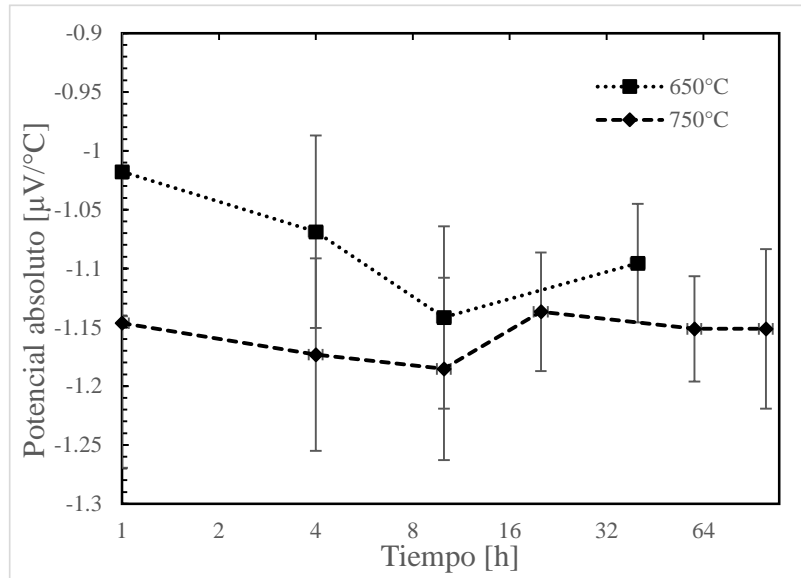


Figura 4.14 Valores del coeficiente absoluto de Seebeck en el acero 316LVM a distintas temperaturas y tiempo medidos con punta de oro.

En la Figura 4.15 se observa que los valores del potencial del acero AISI 316 en las primeras horas de envejecimiento a ambas temperaturas se mantienen con valores muy similares que oscilan en aproximadamente $-0.77 \mu\text{V}/\text{K}$. Se observa que en ambas temperaturas alcanzan su valor mínimo a su mayor tiempo de envejecido, respectivamente. Sin embargo, para el caso de la temperatura 750°C , tiene un cambio de tendencia en el tiempo de 60 h y vuelve a disminuir.

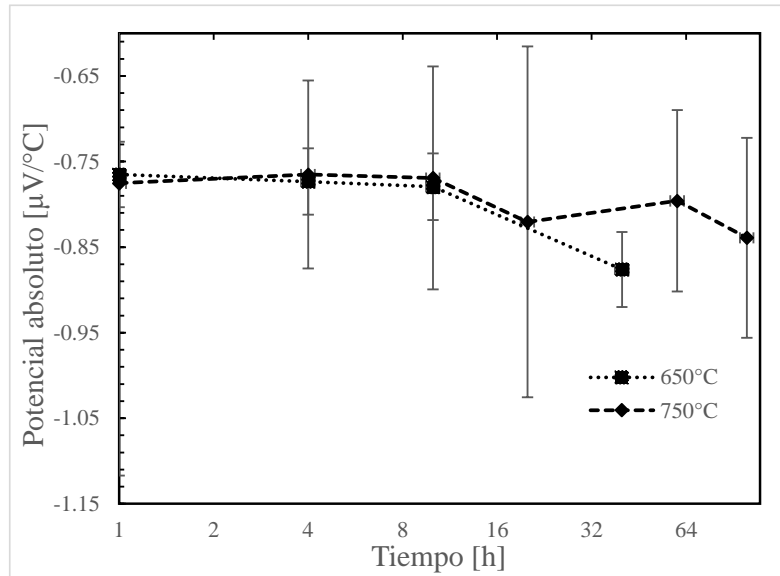


Figura 4.15 Valores del coeficiente absoluto de Seebeck en el acero AISI 316 a distintas temperaturas y tiempo medidos con punta de cobre.

En la Figura 4.16 se muestran los valores del potencial termoeléctrico medido con punta de oro. La tendencia es similar a la de la Figura 4.13 y 4.14 correspondientes al del acero 316LVM, en donde se tiene una disminución del valor del potencial hasta llegar a valores mínimos a un tiempo de 4 h de permanencia para la temperatura de 650 °C y a 10 h para 750 °C. De igual manera se observa un cambio de tendencia positiva hasta terminar con un potencial estable a las 100 h. A las 60 h se observa una ligera disminución del potencial, pero posteriormente vuelve a aumentar a un valor de $-0.75 \mu\text{V}/\text{K}$.

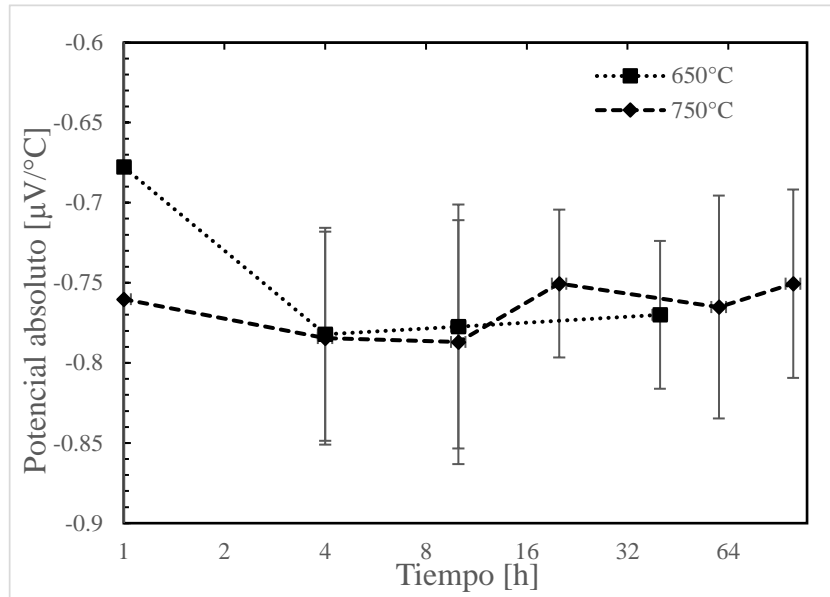


Figura 4.16 Valores del coeficiente absoluto de Seebeck en el acero AISI 316 a distintas temperaturas y tiempo medidos con punta de oro.

Benkirat y col. [42] encontraron que para tiempos prolongados de envejecimiento el potencial termoeléctrico tendrá una tendencia a subir y estabilizarse esto debido a la formación de precipitados y la disminución de potencial se debe a que el carbono se mantiene como soluto, átomo intersticial en el hierro, en solución sólida. Por lo que observamos en ambos aceros en tiempos de envejecimiento a partir de diez horas hay un mínimo de precipitados y a partir de ese tiempo la formación de ellos dará inicio. Bhadeshia [43] menciona que los carburos de la naturaleza $M_{23}C_6$, precipitados principales en los aceros inoxidables, a altas temperaturas pueden descomponerse en precipitados M_6C por lo que la cinética de los precipitados a esta temperatura puede ser que modifique los valores del potencial termoeléctrico. Debido a que los valores de potencial termoeléctrico son de carácter multifactorial, se entiende que esta técnica es semicuantitativa. La orientación cristalográfica, la cantidad de átomos en solución sólida, así como su preferencia por zonas de alta energía, procesos de disolución, cinética de formación de precipitados, dislocaciones y recristalización son factores que comprenden la señal [36, 44, 45], lo que dificulta diferenciar el efecto de cada fenómeno metalúrgico individualmente.

4.3. Ensayo no destructivo de corrientes de Eddy

4.3.1. Medición de conductividad

A continuación, se muestran las gráficas correspondientes de las mediciones de conductividad eléctrica para ambos aceros inoxidable en función al tiempo de envejecimiento.

4.3.1.1. Acero 316LVM

En la Figura 4.17 se muestra la evolución de la conductividad en el acero 316LVM medido a una frecuencia de 480 kHz. Se observa un comportamiento plano sin alguna tendencia en particular, es hasta a partir de las 60 h en adelante que se aprecia una ligera disminución. Para ambas temperaturas el valor mínimo de conductividad resultó a las 4 h de permanencia con un valor de ~ 2.32 %IACS.

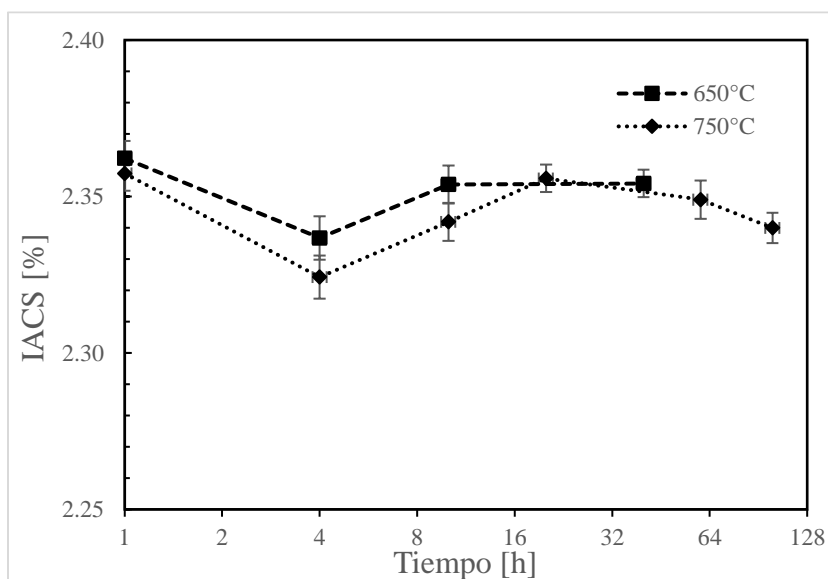


Figura 4.17 Valores de conductividad en el acero 316LVM a distintas temperaturas medido por una sonda volumétrica de 480 kHz.

Para las mediciones a una frecuencia de 60 kHz los valores entre ambas temperaturas tienen una tendencia peculiar, como se muestra en la Figura 4.18. A 650 °C, 4 h de permanencia es en donde se encontró el menor valor (3.51 %IACS), mientras que, para 750 °C a ese mismo tiempo, resultó el valor máximo (3.54 %IACS).

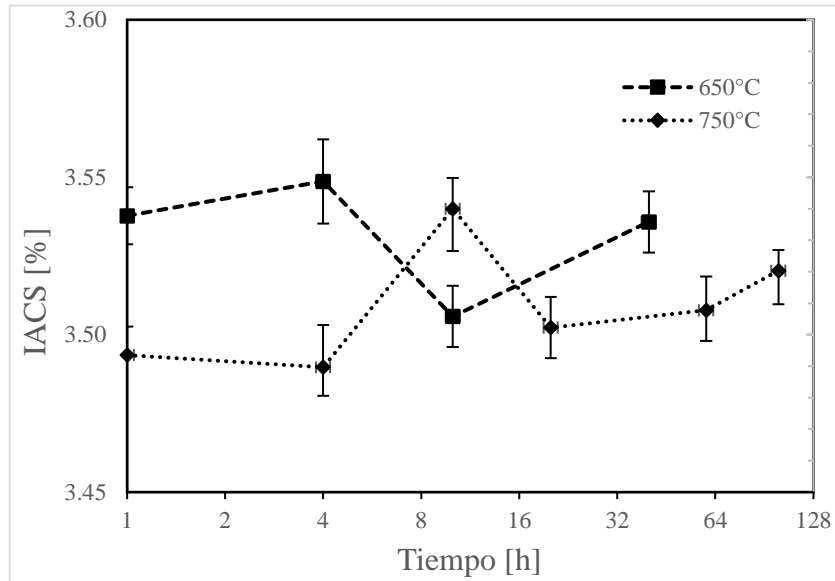


Figura 4.18 Valores de conductividad en el acero 316LVM a distintas temperaturas medido por una sonda volumétrica de 60 kHz.

4.3.1.2. Acero AISI 316

Los valores de conductividad en el acero AISI 316 se muestra en la Figura 4.19 en donde las tendencias son similares para ambas temperaturas, se aprecia que hay un aumento en función del tiempo de envejecimiento. A 650 °C el valor mínimo fue a 4 h (2.51 %IACS) mientras que el valor máximo para 750 °C fue a 10 h (2.56 %IACS). Cabe resaltar que la tendencia es inversa a la del acero 316LVM en la misma frecuencia de 480 kHz.

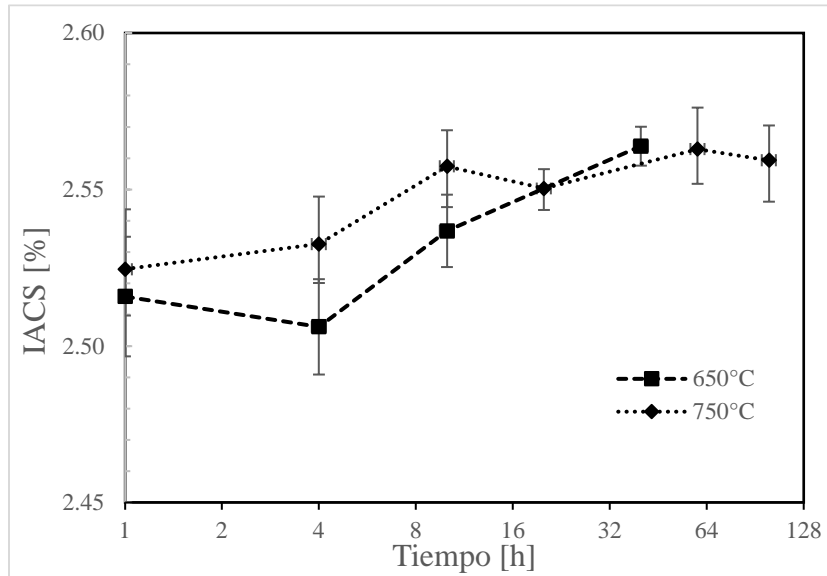


Figura 4.18 Valores de conductividad en el acero AISI 316 a distintas temperaturas medido por una sonda volumétrica de 480 kHz.

Las mediciones a la frecuencia de 60 kHz se muestran en la Figura 4.19. En donde, al igual que en el acero 316LVM para esta frecuencia, no se aprecia una tendencia clara, sino un comportamiento alternado. A 650 °C, el valor mínimo fue a 1 h (3.64 %IACS) y el máximo a 40 h (3.73 %IACS). A 750 °C, a 20 h se encuentra el valor mínimo (3.7 %IACS) y para los demás tiempos son valores muy similares, teniendo un comportamiento plano.

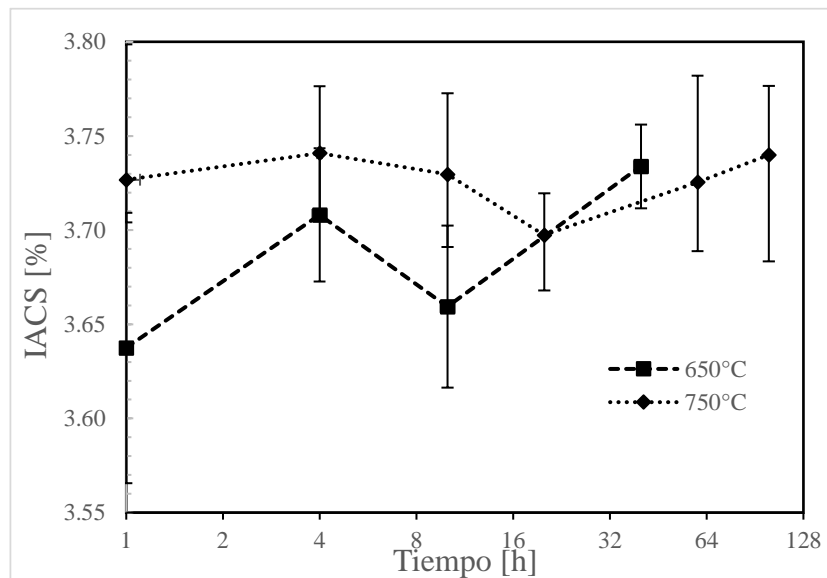


Figura 4.19 Valores de conductividad en el acero AISI 316 a distintas temperaturas medido por una sonda volumétrica de 60 kHz.

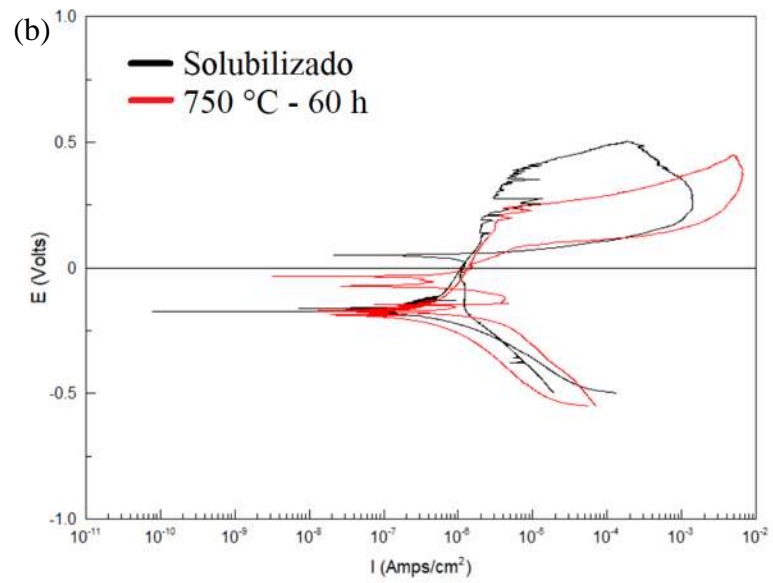
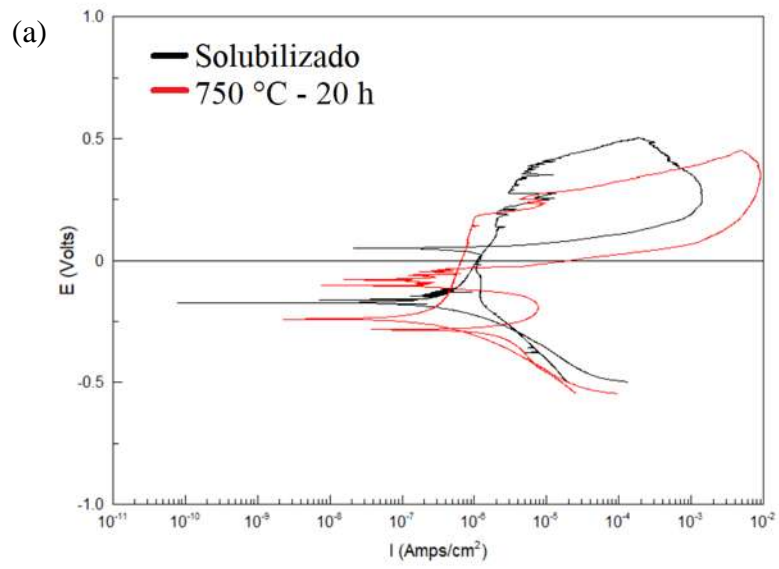
Cabe resaltar que las diferencias entre mediciones están en ordenes de décimas y centésimas de % IACS, siendo cambios ligeros entre distintas condiciones. A 480 kHz, en ambos aceros, se encontró tendencias más claras y con menos variabilidad en base a las barras de error que para 60 kHz, debido a que la frecuencia está directamente relacionada con la sensibilidad, se tiene un monitoreo más superficial de las muestras.

4.4. Ensayos Potenciodinámicos

4.4.1. Resistencia a la polarización

4.4.1.1. Acero 316LVM

Se realizaron las pruebas en una solución de agua marina sintética, previamente de iniciar las pruebas potenciodinámicas se estabilizó las muestras con el electrolito, generando un valor de potencial de corrosión de circuito abierto que se mantuvo entre -0.05 y -0.18 V al transcurrir diez minutos. Al formarse las curvas de polarización, las cuales se muestran condiciones representativas de envejecimiento en comparación con la curva de la condición de solubilizado en la Figura 4.20. Se observa, en la condición de solubilizado, la ruptura localizada de la película pasiva, haciendo que se genere un crecimiento de la picadura metaestable, este fenómeno se lee en la curva en donde se aprecia un aumento en la densidad de corriente y después disminuye hasta retomar los valores anteriores, la disminución de la densidad de corriente se debe a la repasivación de la picadura metaestable [41], es hasta llegar un potencial de picadura (E_{pit}) de ~ 0.3866 V en donde la ruptura de película se da por una picadura estable. Para las muestras envejecidas en la Figura 4.20 (a), (b) y (c), se observa que la película pasiva es estable con muy ligeras variaciones por picaduras metaestables y en cuanto se rompe ya no vuelve a haber una disminución de corriente.



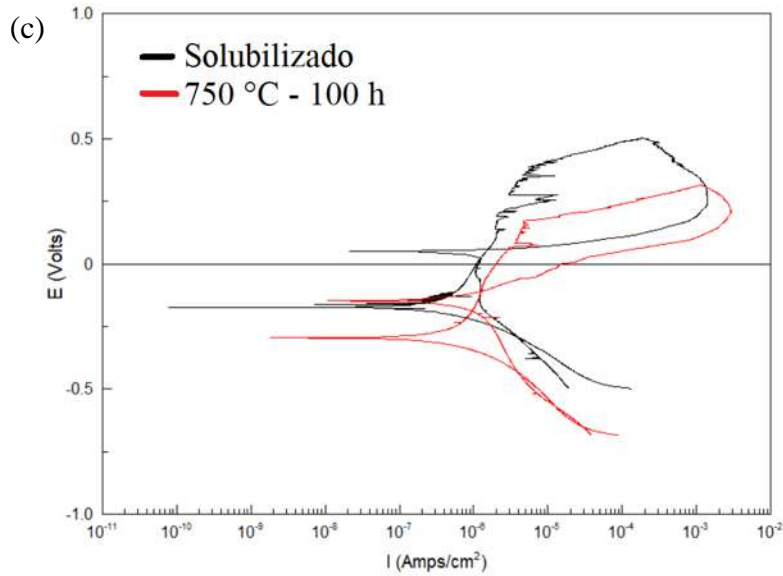


Figura 4.20 Curvas de resistencia anódica por la técnica de potencial de doble ciclo de un acero 316LVM a distintas condiciones a) 750 °C – 20 h, b) 750 °C – 60 h, c) 750 °C – 100 h.

Se muestra en la tabla 4.4 los valores del potencial de corrosión (E_{corr}) y los valores del potencial de picadura (E_{pit}) para ambas temperaturas, el diferencial de estos valores (ΔE) se muestran en la Figura 4.21, mostrándose en función al tiempo de envejecimiento. Iniciando con valores similares a 1 h de envejecimiento, ambas temperaturas llegan a sus valores mínimos respectivamente para cada temperatura. A 750 °C se tiene el valor máximo a las 10 h, mientras que a 650 °C hay un aumento de resistencia, sin embargo, no sobrepasa los valores del tiempo inicial. Cabe mencionar que a 650 °C todas las condiciones tuvieron valores menores de resistencia.

Tabla 4.4 Valores de potencial de picado en el acero 316LVM.

| Muestra | E_{pit} (V) | E_{corr} (V) | ΔE (V) |
|----------------|---------------|----------------|----------------|
| 650 °C a 1 h | 0.2195 | -0.1871 | 0.4070 |
| 650 °C a 4 h | 0.0857 | -0.1871 | 0.2728 |
| 650 °C a 10 h | 0.1290 | -0.1951 | 0.3241 |
| 650 °C a 40 h | 0.0579 | -0.2909 | 0.3488 |
| 750 °C a 1 h | 0.2074 | -0.21593 | 0.4234 |
| 750 °C a 4 h | 0.340 | -0.3362 | 0.3702 |
| 750 °C a 10 h | 0.299 | -0.2013 | 0.5007 |
| 750 °C a 20 h | 0.251 | -0.2396 | 0.4906 |
| 750 °C a 60 h | 0.237 | -0.1867 | 0.4243 |
| 750 °C a 100 h | 0.1719 | -0.2953 | 0.4672 |

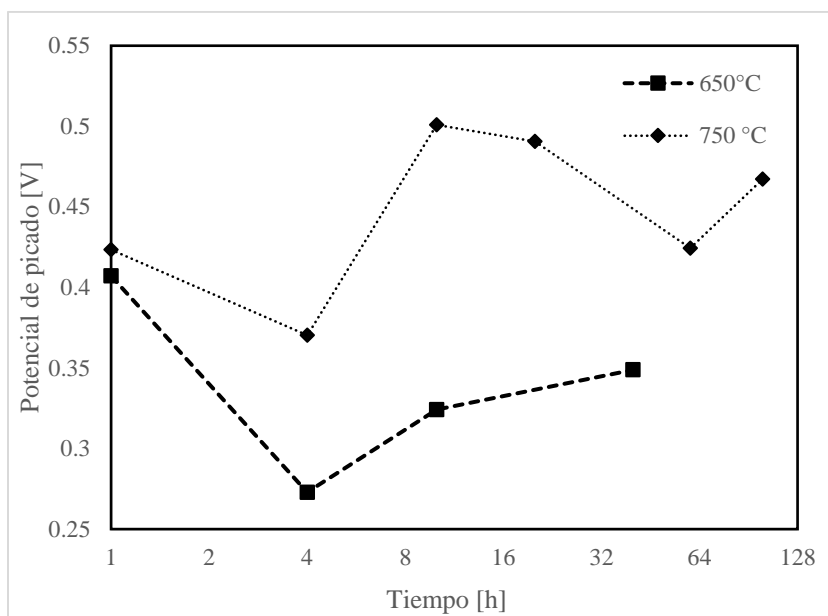


Figura 4.21 Valores de resistencia a la corrosión por picadura en un acero 316LVM en función del tiempo de envejecido.

En la Figura 4.22 se aprecian las picaduras a tiempos representativos en la prueba de resistencia anódica, se observa cómo a partir de una hora la picadura da inicio en las zonas muy próximas al límite de grano y a temperaturas de cuarenta horas la evolución de la picadura avanza hacia zonas

centrales del grano, esto podría entenderse a que las zonas cercanas al límite de grano fueron más susceptibles a la corrosión ya que en esta zona dio inicio, lo cual tiene sentido con lo reportado en que el envejecimiento produce carburos los cuales remueven el cromo de dichas zonas afectadas, en la Figura 4.22 (c) se muestra un EDS representativo de los análisis que se realizaron en los límites de grano, los cuales se observan picos de los elementos como C y Cr, posiblemente presentes como carburos $M_{23}C_6$.

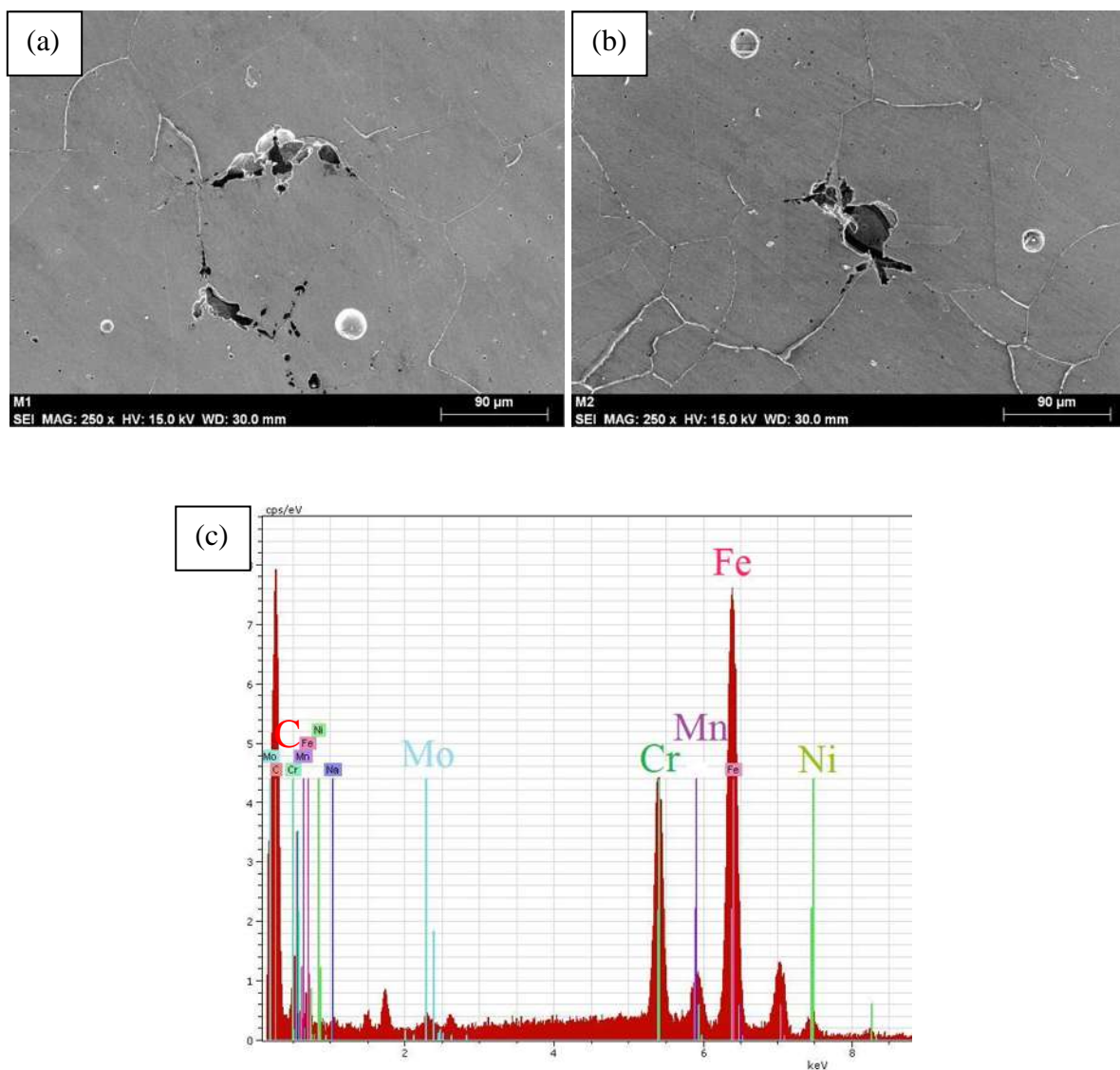
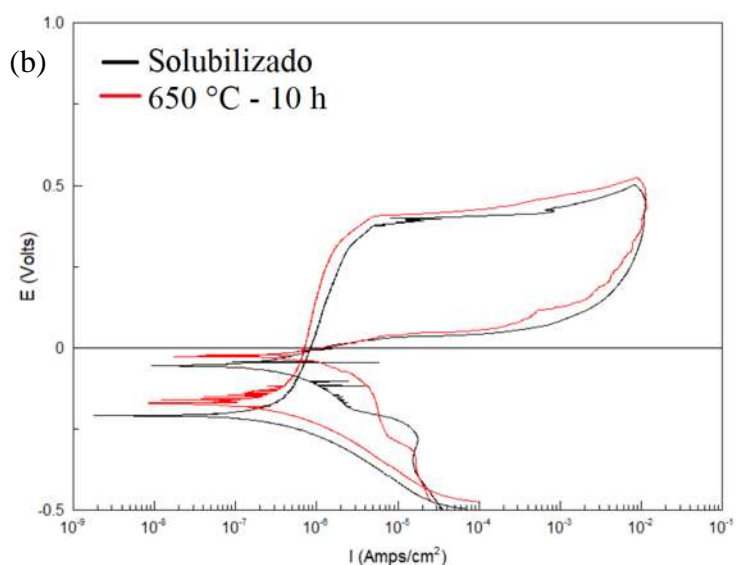
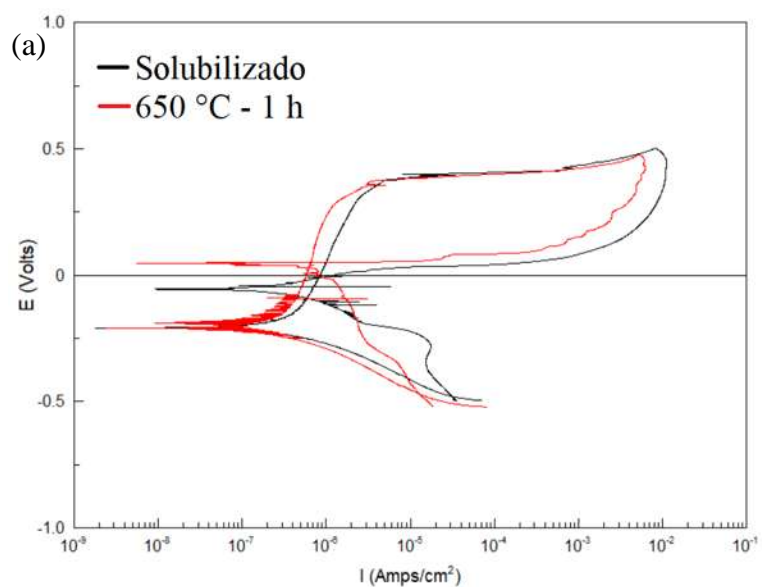


Figura 4.22 Micrografías de picaduras generadas por pruebas de resistencia anódica en el acero 316LVM a distintos tiempos de envejecimiento a 750 °C a) 20 horas b) 60 horas y c) EDS representativo en límites de grano.

4.4.1.2. Acero inoxidable AISI 316

Las curvas obtenidas a tiempos representativos del acero AISI 316 se observan en la Figura 4.23 (a), (b) y (c) condiciones representativas de envejecimiento con la de solubilizado en donde el comportamiento es gráficamente similar, en donde el potencial de picado no hay mucha diferencia, los valores para todas las condiciones se muestra en la tabla 4.5. Las curvas se comportan con mucha estabilidad a diferencia de lo que se pudo encontrar en las curvas del acero 316LVM, para el AISI 316 no se generaron picaduras metaestables que posteriormente se repasivaran sino que la película se mantuvo constante y una vez que alcanzó el potencial de picadura fue continuo, esto debido a que las picaduras fueron estables.



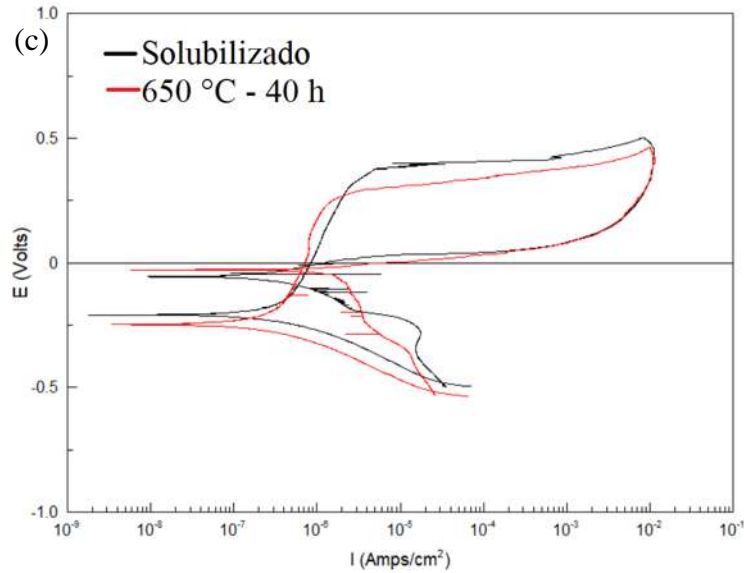


Figura 4.23 Curvas de resistencia anódica por la técnica de potencial de doble ciclo de un acero AISI 316.

En la Figura 4.24 se muestra el diferencial de potencial para las condiciones en función del tiempo de envejecido, similar al acero 316LVM, a tiempos de 4 h y 10 h fueron en donde se encontraron los valores mínimos para cada temperatura, 0.2900 V en 650 °C y 0.2613 V en 750 °C. Posteriormente hay un aumento de resistencia para ambas temperaturas llegando a un máximo 0.521 V en 650 °C a 10 h y en 750 °C a 60 h. Finalmente terminan con valores que van disminuyendo a tiempos más prolongados. A diferencia del acero 316LVM, los valores de resistencia del AISI 316 en ambas temperaturas presentaron mucha similitud, tanto en sus valores máximos como en los mínimos.

Tabla 4.5 Valores de potencial de picado en el acero AISI 316.

| Muestra | E_{pit} (V) | E_{corr} (V) | ΔE (V) |
|----------------|---------------|----------------|----------------|
| 650 °C a 1 h | 0.3724 | -0.2103 | 0.5827 |
| 650 °C a 4 h | 0.9474 | -0.1952 | 0.2900 |
| 650 °C a 10 h | 0.4041 | -0.1715 | 0.5756 |
| 650 °C a 40 h | 0.2374 | -0.2456 | 0.4830 |
| 750 °C a 1 h | 0.2522 | -0.1676 | 0.4199 |
| 750 °C a 4 h | 0.0738 | -0.2071 | 0.2810 |
| 750 °C a 10 h | 0.1337 | -0.1275 | 0.2613 |
| 750 °C a 20 h | 0.1891 | -0.3323 | 0.5215 |
| 750 °C a 60 h | 0.3028 | -0.2725 | 0.5753 |
| 750 °C a 100 h | 0.1398 | -0.2453 | 0.3851 |

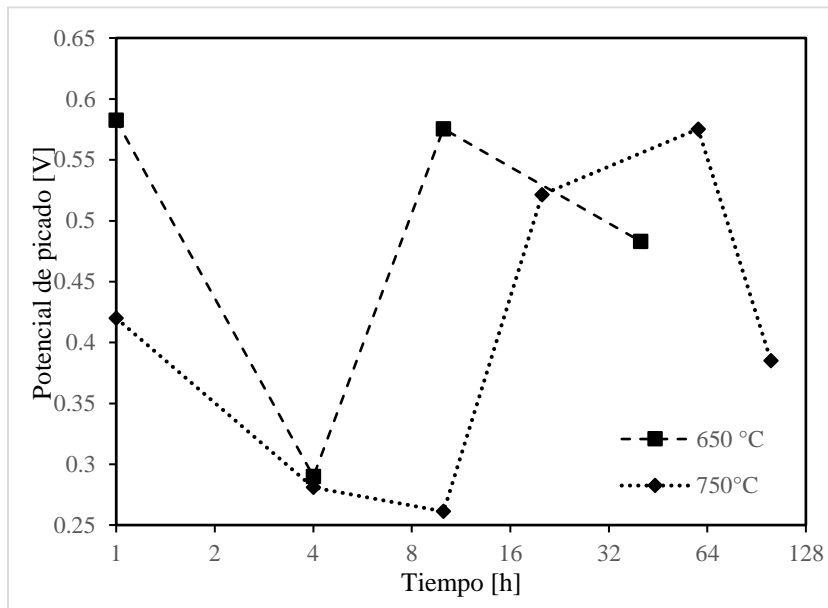


Figura 4.24 Valores de resistencia a la corrosión por picadura en un acero 316LVM en función del tiempo de envejecido

En la Figura 4.25 se observan las picaduras generadas posterior a las pruebas de corrosión, en donde no se aprecia en el tiempo menor de envejecimiento un claro inicio del lugar donde se dio

la picadura, ya que a diferencia del acero 316LVM, estas cuentan con un tamaño que llega a sobrepasar las dimensiones del mismo grano por lo que no se puede garantizar que hayan iniciado en los límites de grano. La severidad de las picaduras se puede deber a que en el AISI 316 no se observaron picaduras metaestables en las curvas potenciodinámicas por lo que, al no existir esa película pasiva, las picaduras evolucionaron mayormente. Mediante un análisis de EDS se hicieron mediciones cuantitativas del valor del carbono y tal como se representa en la Figura 4.23 (c) hay valores altos relativos en estas zonas afectadas, así como del elemento Cr.

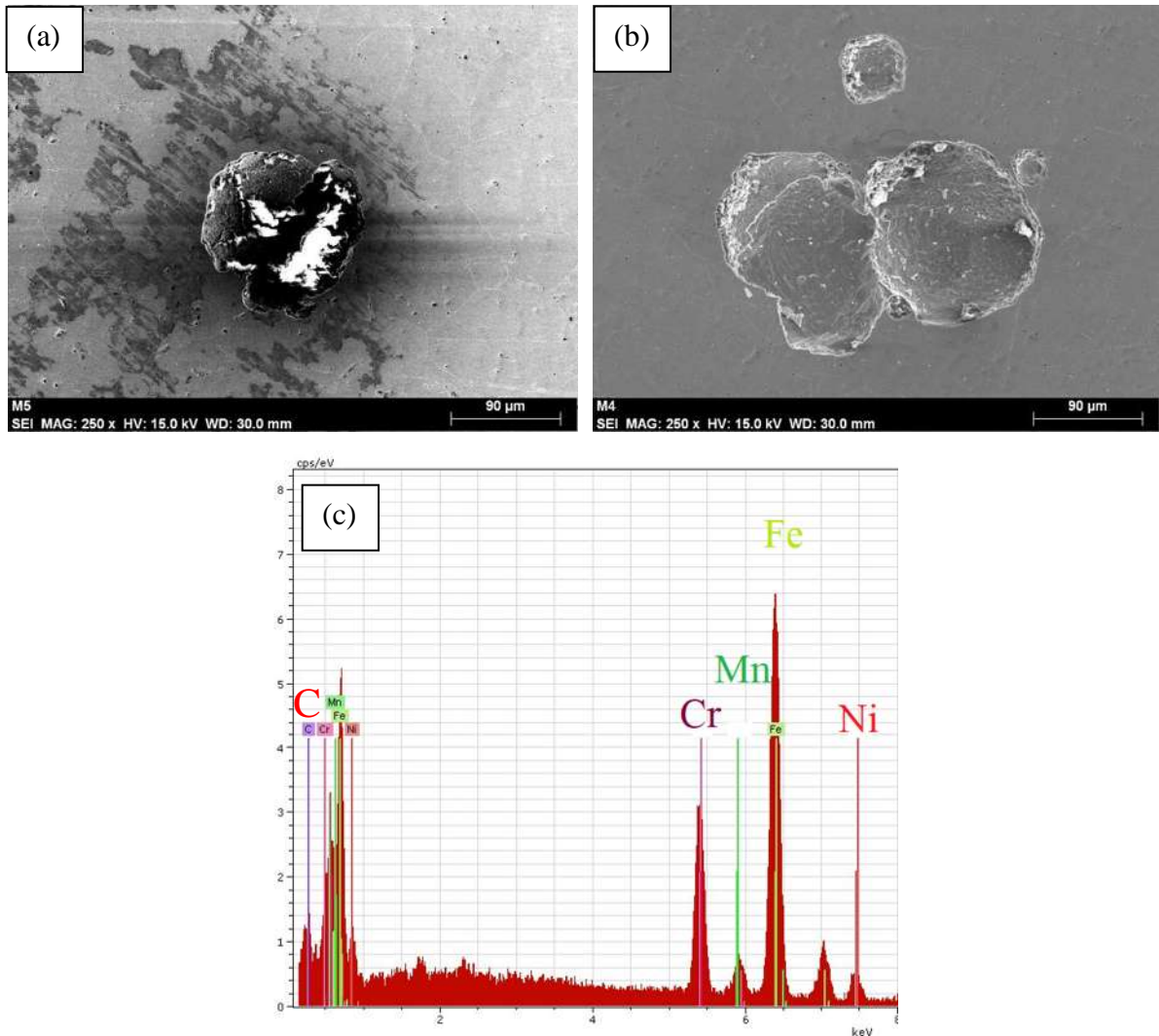


Figura 4.25 Micrografías de picaduras generadas por pruebas de resistencia anódica en el acero AISI 316 a 650 °C de envejecimiento a) 1 hora b) 40 horas y c) EDS representativo en zonas de picadura.

4.4.2. Grado de sensibilización

Mediante la técnica de polarización potenciodinámica de reactivación de doble ciclo (DL-EPR, por sus siglas en inglés) se obtuvieron los porcentajes de sensibilización (DOS, por sus siglas en inglés) para las distintas condiciones mediante la relación de densidades de corriente I_r/I_a (corriente de reactivación / corriente de activación). En la Figura 4.26 se muestran diagramas DL-EPR para condiciones representativas en el acero 316LVM, a medida que las densidades de corriente de la curva de reactivación se aproximen más a la de activación, el porcentaje del grado de sensibilización será mayor. Los valores de las condiciones de ambos aceros se muestran en la tabla 4.6.

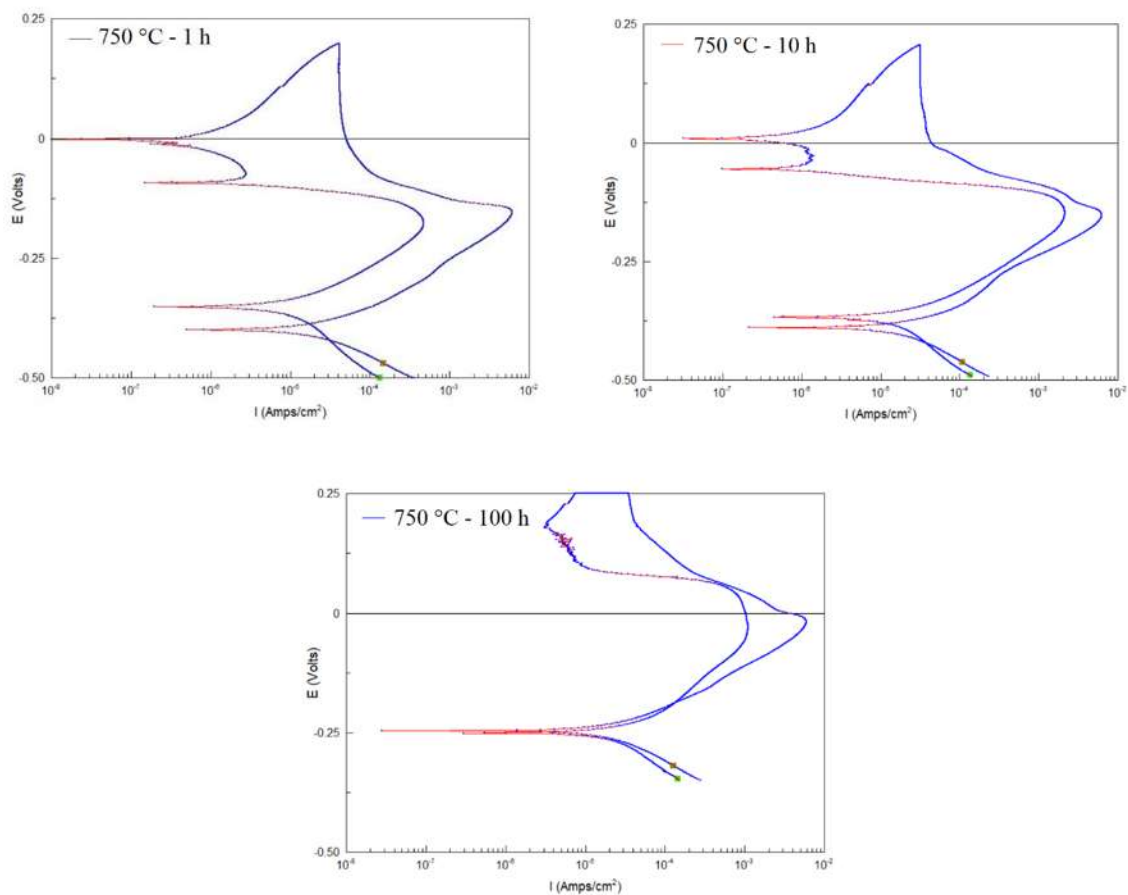


Figura 4.26 Gráficas de DL-EPR para distintas condiciones de envejecido en un acero 316LVM

Tabla 4.6 Valores de porcentaje de sensibilización en el acero 316LVM y AISI 316 a distintas condiciones de envejecido.

| Condición | % DOS | |
|----------------|--------|----------|
| | 316LVM | AISI 316 |
| 650 °C – 1 h | 1.7 | 0.012 |
| 650 °C – 4 h | 5.09 | 0.048 |
| 650 °C – 10 h | 8.8 | 0.294 |
| 650 °C – 40 h | 10.69 | 2.07 |
| 750 °C – 1 h | 7.73 | 0.012 |
| 750 °C – 4 h | 25.97 | 0.081 |
| 750 °C – 10 h | 34.13 | 0.343 |
| 750 °C – 20 h | 8.1 | 0.431 |
| 750 °C – 60 h | 13.45 | 0.370 |
| 750 °C – 100 h | 18.52 | 0.486 |

Para el acero 316LVM, para ambas temperaturas, el grado de sensibilización tiende a incrementar de manera regular para la temperatura de 650 °C en donde se observa un aumento muy pronunciado hasta llegar las 10 h en donde ya el aumento no es tan severo a 40 h, como se observa en la Figura 4.27. A 750 °C se obtuvieron los valores mayores, se aprecia un aumento sumamente pronunciado hasta llegar a un máximo al tiempo de 10 h con un valor de 34 %, posteriormente hay una disminución que le precede un aumento más discreto, incrementando de manera lineal hasta el tiempo de 100 h.

En la Figura 4.28 se muestra la evolución del porcentaje de sensibilización en el acero AISI 316, los valores se mantienen igual para ambas temperaturas, a 750 °C los valores se mantienen, a partir de 20 h, valores no mayores a 0.5 %. A 650 °C es totalmente lineal el comportamiento, llegando a un valor máximo de porcentaje a las 40 h de envejecimiento.

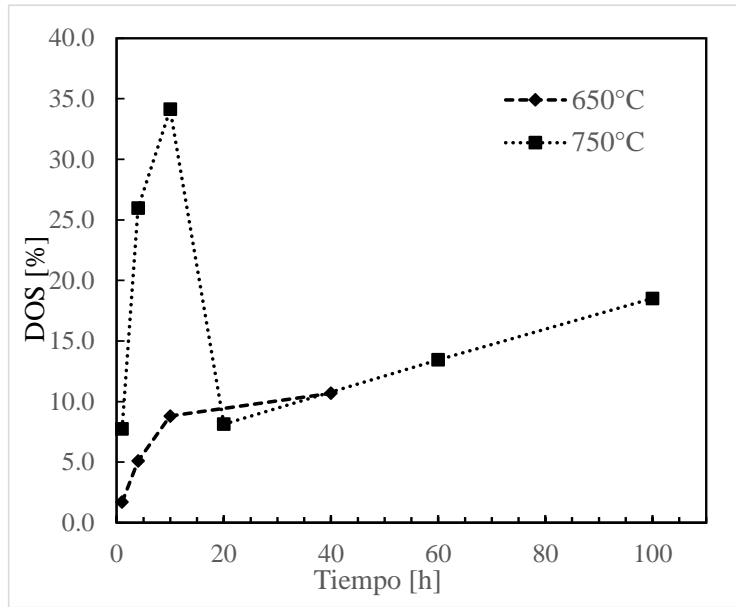


Figura 4.27 Grado de sensibilización en función del tiempo en un acero 316LVM

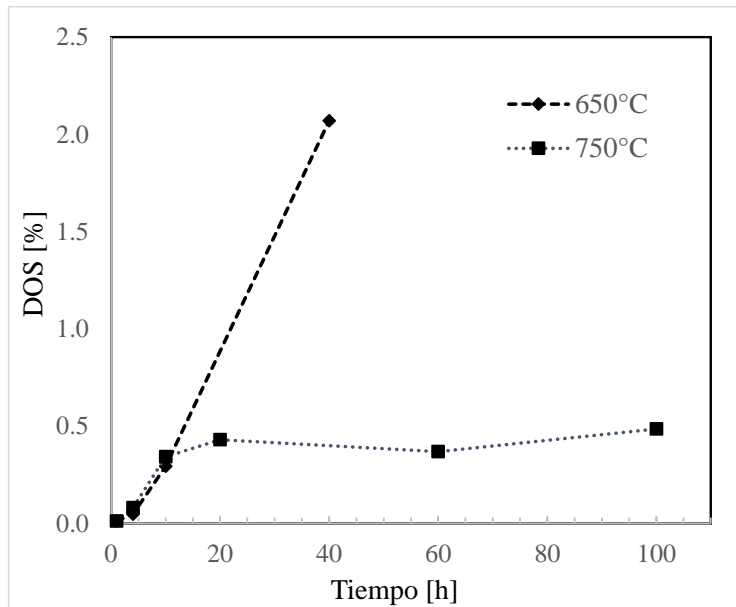
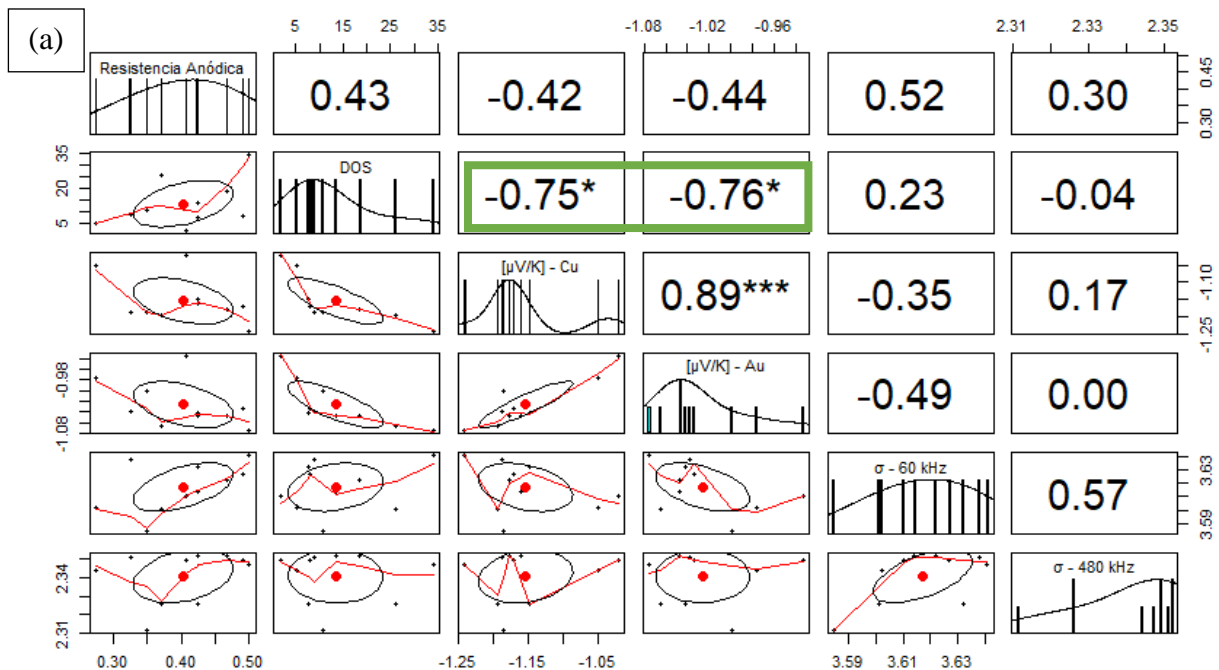


Figura 4.28 Grado de sensibilización en función del tiempo en un acero AISI 316

4.4.3. Correlación de mediciones

Mediante un análisis estadístico se calculó la dependencia lineal mediante el coeficiente de correlación de Pearson para los distintos experimentos. Los valores de correlación de las variables de las muestras a distintas condiciones de envejecimiento se resumieron en una matriz para cada acero. Los asteriscos categorizan el grado de relación que hay entre dos experimentos, a mayor número de asteriscos, mayor será el índice de correlación.

En la Figura 4.29 (a), se muestran los valores de los índices de relación directa entre cada variable, el grado de sensibilidad tuvo coeficiente de -0.76 y -0.75 para la medición del potencial termoelectrico con punta de oro y cobre, respectivamente, y la gráfica de la relación en el acero 316LVM se muestra en la Figura 4.29 (b), se aprecia que la tendencia de ambos valores de potencial es similar, para valores menores de 8 % DOS, las rectas se traslapan, a medida que aumenta el valor las rectas se separan pero mantienen la misma tendencia. Mediante la técnica de corrientes de Eddy indica una relación débil, con valores de 0.23 y -0.04 con la sonda de 60 kHz y 480 kHz, respectivamente, debido. El índice alto de 0.89 indica una fuerte relación entre ambas puntas para el potencial termoelectrico. Ninguna técnica no destructiva tuvo un coeficiente que superara ± 0.5 .



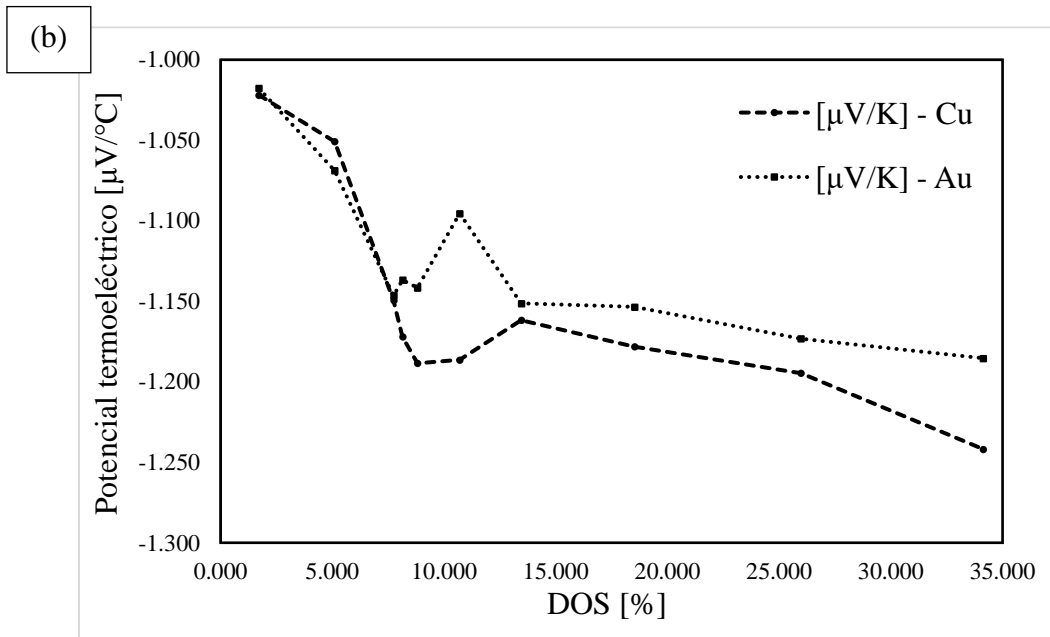


Figura 4.29 a) Matriz de coeficientes de correlación de Pearson, b) Relación de grado de sensibilidad con potencial termoeléctrico en un acero 316LVM

Para el acero AISI 316, el índice con mayor correlación para el grado de sensibilidad fue con la técnica de potencial termoeléctrico con la punta de cobre, con un valor de -0.87 , mientras que el valor con la punta de oro fue de -0.16 . Al igual que el acero 316LVM, la resistencia anódica no tuvo algún índice de correlación fuerte con algún otro ensayo no destructivo. La relación de ensayos no destructivos tuvo una fuerte relación entre las mediciones de conductividad a una frecuencia de 60 kHz y 480 kHz, como se observa en la Figura 4.30.

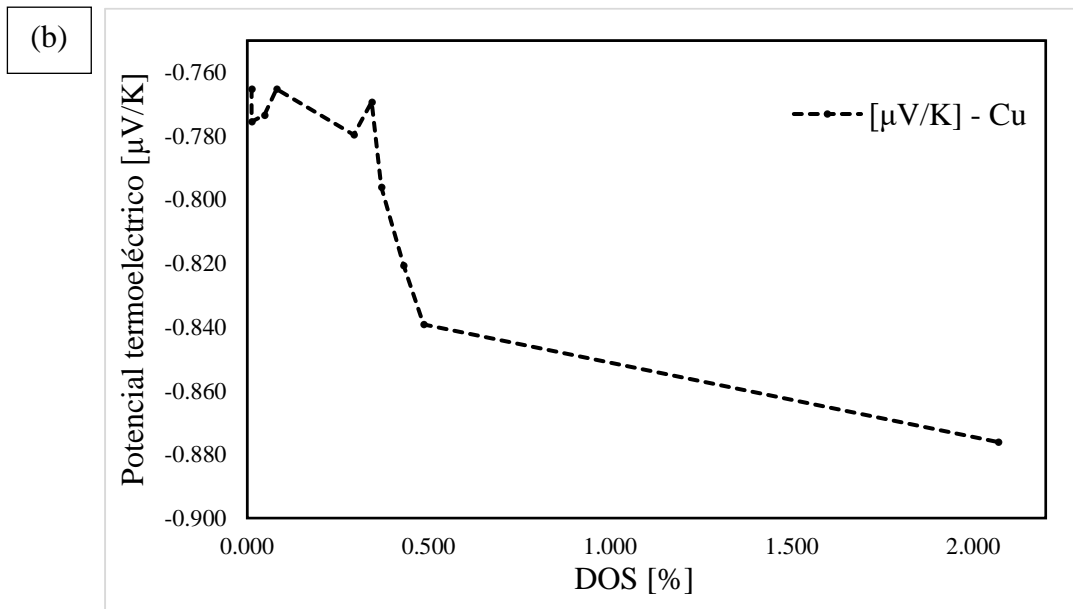
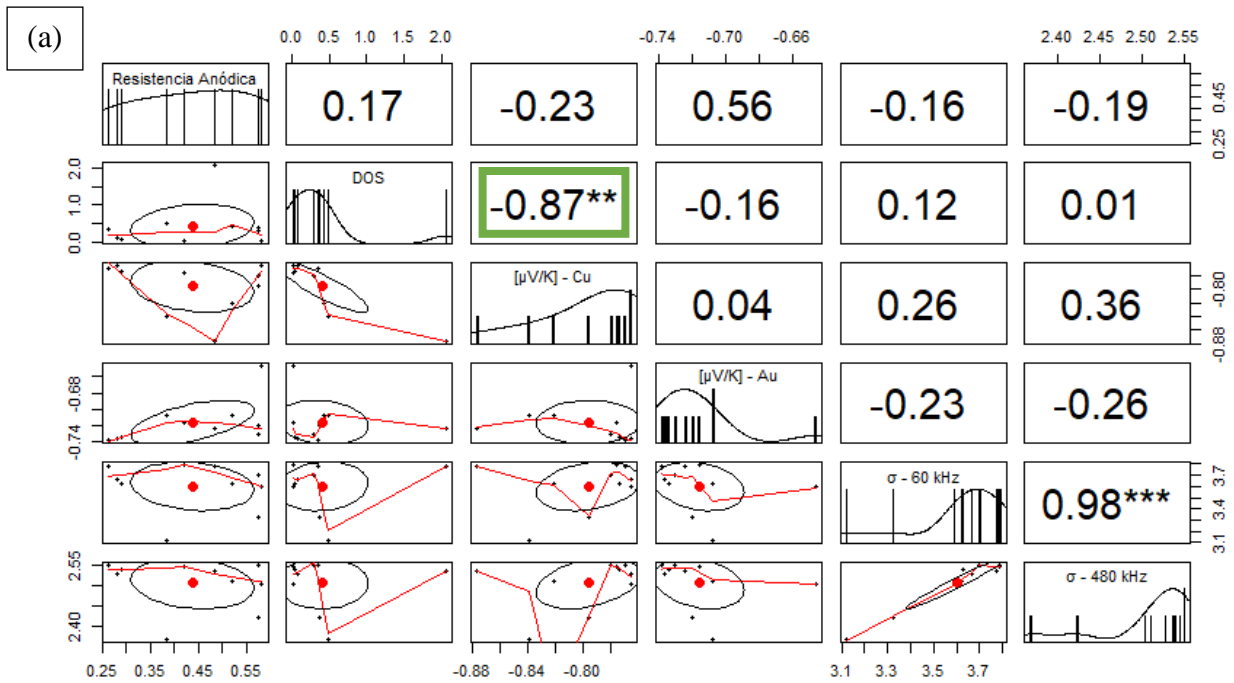
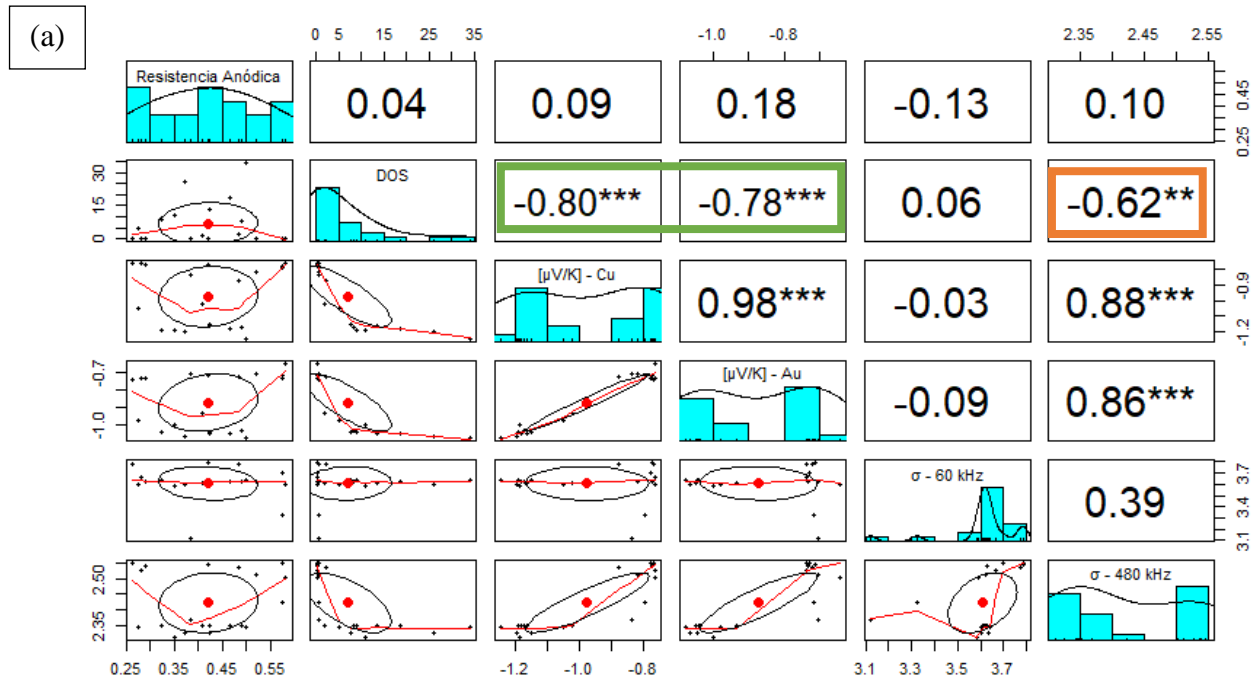


Figura 4.30 a) Matriz de coeficientes de correlación de Pearson, b) Relación de grado de sensibilidad con potencial termoelectrico en un acero AISI 316

Haciendo la suma de las condiciones de ambos aceros, se obtuvieron los coeficientes de correlación de las 20 variables. Se muestra la matriz de correlación en la Figura 4.31 (a) en la parte superior los valores de la resistencia anódica, cuyos coeficientes no sobrepasan la magnitud de 0.18, y por lo tanto no guarda linealidad con alguna otra técnica. Sin embargo, el grado de sensibilidad mostró

una relación alta con el potencial termoelectrico de punta de cobre (-0.80), seguido de la punta de oro (-0.78), y una relación media con la medición de conductividad por corrientes de Eddy a una frecuencia de 480 kHz (-0.62). Los coeficientes de correlación entre técnicas no destructivas tuvieron valores entre 0.86 y 0.98. En la Figura 4.31 (b) y (c) se muestra gráficamente la tendencia de las tres técnicas no destructivas con mayor coeficiente de correlación de ambos aceros contra el grado de sensibilidad. Adjuntando la categorización por inspección visual basada en la norma ASTM A262, a través del microscopio óptico. Se colocó los tres recuadros correspondientes de cada categoría en el que abarcan los puntos a los que pertenece cada condición, respectivamente. Se aprecia que hay zonas donde intersectan las categorías y el orden categórico corresponde al grado de afectación microestructural junto con el grado de sensibilidad.



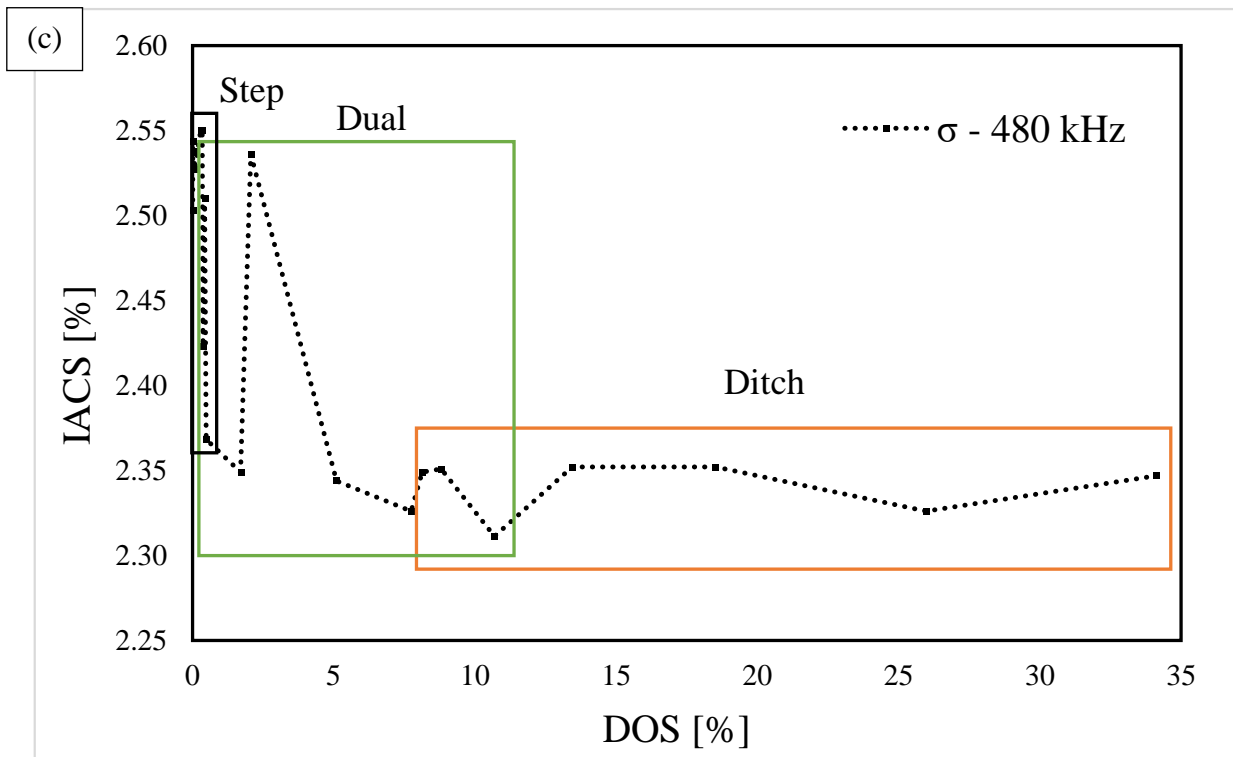
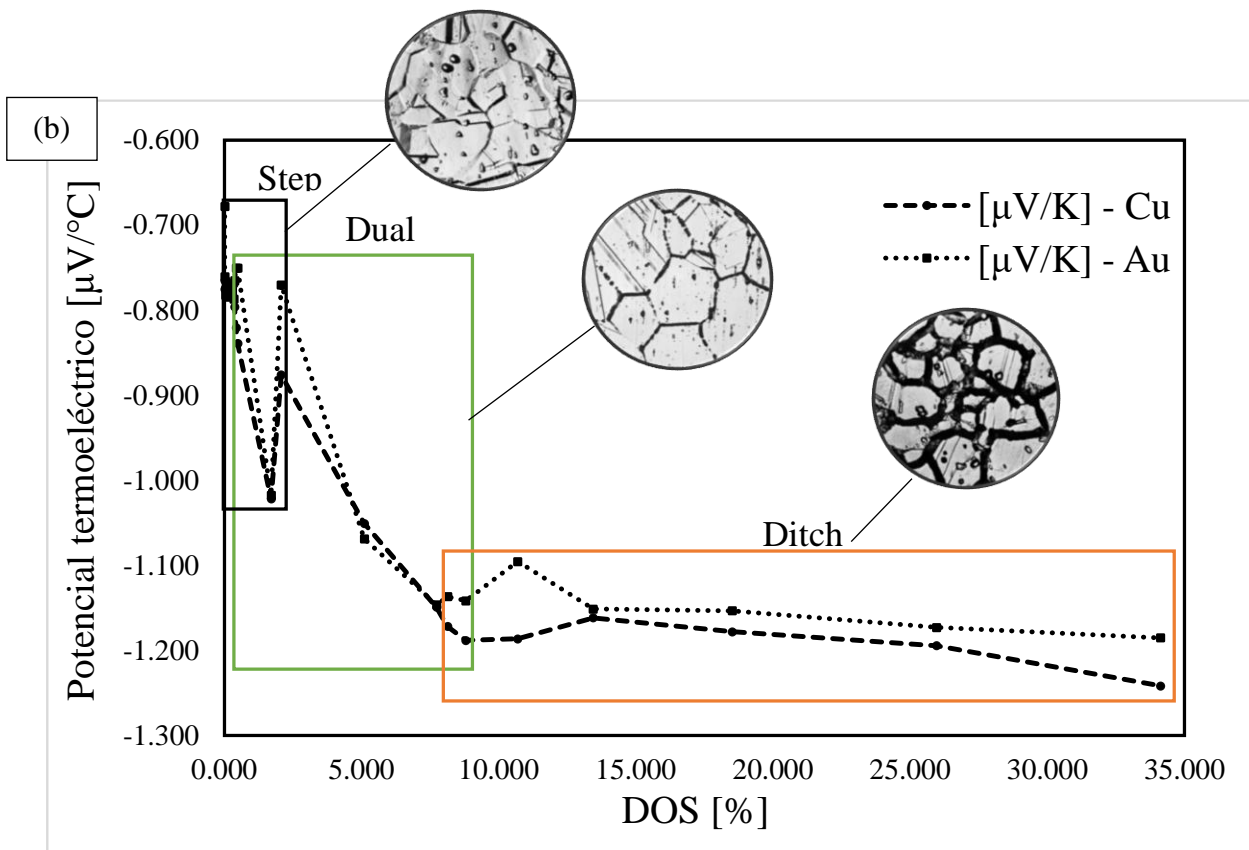


Figura 4.31 a) Matriz de coeficientes de correlación de Pearson, b) Grado de sensibilidad en función del potencial termoelectrico, c) Grado de sensibilidad en función del porcentaje de IACS para los aceros 316LVM y AISI 316.

En la tabla 4.7 se muestra de manera resumida las técnicas de ensayos no destructivos que tuvieron mayor coeficiente de correlación con el grado de sensibilidad de ambos aceros, así como en conjunto. Se omiten los coeficientes de resistencia anódica ya que tuvieron un índice entre moderado y débil. Para el acero 316LVM, la medición de potencial termoeléctrico ambas puntas tuvieron una correlación fuerte con el grado de sensibilidad, no así las mediciones de conductividad a ambas frecuencias, para el acero AISI 316 tan solo el potencial con punta de cobre tuvo un índice fuerte. Se aprecia un aumento significativo del coeficiente de correlación para la medición de conductividad a la frecuencia de 480 kHz en ambos aceros, esto se debe a que las condiciones fueron complementarias en el modelo estadístico ya que en el acero 316LVM contó con los valores mayores de DOS, mientras que los menores fueron para el acero AISI 316. La frecuencia es directamente proporcional con la sensibilidad a inspeccionar e inversamente con la profundidad de penetración, por lo que, en la periferia de la muestra, que está más expuesto a los cambios microestructurales por los tratamientos térmicos, la frecuencia de 480 kHz tendrá mejor sensibilidad que a 60 kHz.

Tabla 4.7 Resumen de coeficientes de correlación de Pearson para el grado de sensibilidad (DOS)

| Ensayo no destructivo | 316LVM | AISI 316 | Ambos aceros |
|--|--------|----------|--------------|
| $[\mu\text{V}/^\circ\text{C}] - \text{Cu}$ | -0.75 | -0.87 | -0.8 |
| $[\mu\text{V}/^\circ\text{C}] - \text{Au}$ | -0.76 | -0.16 | -0.78 |
| $\sigma - 60 \text{ kHz}$ | 0.23 | 0.12 | 0.06 |
| $\sigma - 480 \text{ kHz}$ | -0.04 | 0.01 | -0.62 |

CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES

En base a los resultados obtenidos se puede concluir lo siguiente:

- Mediante un análisis cualitativo por microscopía óptica, el acero 316LVM es más susceptible a la corrosión intergranular que el acero AISI 316.
- Mediante análisis microestructural por MEB se observa segregación de silicio cerca de los límites de grano favoreciendo la sensibilidad por la formación de fase sigma, siendo el precipitado $M_{23}C_6$ que le precede.
- El molibdeno, al ser gran formador de carburos, es el elemento principal en la naturaleza de los precipitados de los aceros austeníticos detectado por MEB.
- Las mediciones de potencial termoeléctrico con punta de cobre y de oro no mantienen una relación lineal con el tiempo de tratamiento térmico de envejecido.
- Las mediciones de conductividad eléctrica a frecuencias de 480 kHz y 60 kHz no mantienen una relación lineal con el tiempo de envejecimiento por tratamiento térmico.
- El grado de sensibilidad fue mayor en el acero 316LVM que en el AISI 316, la condición con mayor valor fue a temperatura de 750 °C a 10 horas de envejecido.
- Los valores de la resistencia a la corrosión por picadura tuvieron índices de correlación débiles con las mediciones por ensayos no destructivos.
- La técnica de potencial termoeléctrico con punta de cobre tuvo la mayor correlación con el grado de sensibilidad en los aceros inoxidable austeníticos AISI 316 y 316LVM.
- Los valores de mediciones de potencial termoeléctrico en la punta de cobre y oro disminuyen a medida que aumenta el grado de sensibilidad.

RECOMENDACIONES Y TRABAJO A FUTURO

- Realizar caracterización microestructural mediante técnicas de TEM para complementar el estudio del efecto del envejecimiento por tratamiento térmico de los aceros inoxidables, así como identificación estequiométrica de los carburos y fases presentes.
- Realizar mediciones de potencial termoeléctrico a distintos diferenciales de temperatura para lograr una mejor resolución para la detección del grado de sensibilidad.
- Realizar ensayos mecánicos de dureza con el fin de observar la relación del potencial termoeléctrico en conjunto con el grado de sensibilización

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Khan S H, Ali F, Nusair Khan A and Iqbal M A. *Eddy current detection of changes in stainless steel after cold reduction*. **Computational Materials Science**. 43, 4, 2008.
- [2] Askeland D R, Wright W J, Bhattacharya D K and Chhabra R P. *Ciencia E Ingeniería de Los Materiales*. CENGAGE Learning. 2016.
- [3] Revie R W. *Corrosion and Corrosion Control: An Introduction to Corrosion Science and Engineering*. Wiley. 2008.
- [4] Association I M. *Practical Guidelines for the Fabrication of Austenitic Stainless Steel*. Segunda edición. Londres. Nickel Institute. 2020.
- [5] Britannica T E O E. (2021, 26 Septiembre). *Stainless Steel*. Available: <https://www.britannica.com/technology/stainless-steel>
- [6] Campbell F C. *Elements of Metallurgy and Engineering Alloys*. ASM International. 2008.
- [7] States S S I O T U, America S S I O N, Institute N D, Iron A and Institute S. *Design Guidelines for the Selection and Use of Stainless Steel*. Specialty Steel Industry of the United States. 1993.
- [8] Pourbaix M. *Electrochemical corrosion of metallic biomaterials*. **Biomaterials**. 5, 3, 1984.
- [9] Mcguire M F. *Stainless Steels for Design Engineers*. ASM International. 2008.
- [10] Abbaschian R and Reed-Hill R E. *Physical Metallurgy Principles*. Cengage Learning. 2009.
- [11] Padilha A F and Rios P R. *Decomposition of Austenite in Austenitic Stainless Steels*. **ISIJ International**. 42, 4, 2002.
- [12] Sahlaoui H and Sidhom H. *Experimental Investigation and Analytical Prediction of σ -Phase Precipitation in AISI 316L Austenitic Stainless Steel*. **Metallurgical and Materials Transactions A**. 44, 7, 2013.
- [13] Vander Voort G F. *Atlas of Time-temperature Diagrams for Irons and Steels*. ASM International. 1991.
- [14] Tsouli S, Lekatou A G, Kleftakis S, Matikas T E and Dalla P T. *Corrosion behavior of 304L stainless steel concrete reinforcement in acid rain using fly ash as corrosion inhibitor*. **Procedia Structural Integrity**. 10, 2018.
- [15] Pistorius P and Burstein G. *Metastable Pitting Corrosion of Stainless Steel and the Transition to Stability*. **Philosophical Transactions of The Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**. 341, 1992.
- [16] Ławrynowicz Z. *Effect of The Degree of Cold Work and Sensitization Time on Intergranular Corrosion Behavior in Austenitic Stainless Steel*. **Advances in Materials Science**. 19, 2019.
- [17] Shaikh H, Sivaibharasi N, Sasi B, Anita T, Amirthalingam R, Rao B P C, Jayakumar T, Khatak H S and Raj B. *Use of eddy current testing method in detection and evaluation of sensitisation and intergranular corrosion in austenitic stainless steels*. **Corrosion Science**. 48, 6, 2006.
- [18] Sidhom H, Amadou T, Sahlaoui H and Braham C. *Quantitative Evaluation of Aged AISI 316L Stainless Steel Sensitization to Intergranular Corrosion: Comparison Between Microstructural Electrochemical and Analytical Methods*. **Metallurgical and Materials Transactions A**. 38, 6, 2007.

- [19] *Eddy Current Testing at Level 2: Manual for the Syllabi Contained in IAEA-TECDOC-628.Rev. 2 "Training Guidelines for Non Destructive Testing Techniques"*. Vienna. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. 2011.
- [20] Hellier C. *Handbook of Nondestructive Evaluation, Second Edition*. McGraw-Hill Education. 2013.
- [21] Rajkumar K V, Rao B P C, Sasi B, Kumar A, Jayakumar T, Raj B and Ray K K. *Characterization of aging behaviour in M250 grade maraging steel using eddy current non-destructive methodology*. **Materials Science and Engineering: A**. 464, 1, 2007.
- [22] Acosta Iborra B, "Desarrollo y validación de una nueva técnica de ensayo no destructivo basada en el potencial termoeléctrico para el conocimiento del envejecimiento de los aceros de vasija de reactores nucleares," Tesis Doctoral, Ingeniería Nuclear, E.T.S.I Industriales, Madrid, 2001.
- [23] Gutiérrez-Vargas G, Ruiz A, Kim J-Y, López-Morelos V H and Ambriz R R. *Evaluation of thermal embrittlement in 2507 super duplex stainless steel using thermoelectric power*. **Nuclear Engineering and Technology**. 51, 7, 2019.
- [24] Abouellail A A, Chang J, Soldatov A I, Soldatov A A, Kostina M A, Bortalevich S I and Soldatov D A. *Influence of Destabilizing Factors on Results of Thermoelectric Testing*. **Russian Journal of Nondestructive Testing**. 58, 7, 2022.
- [25] Carreón H, Barriuso S, Barrera G, González-Carrasco J L and Caballero F G, "Assessment of blasting induced effects on medical 316 LVM stainless steel by contacting and non-contacting thermoelectric power techniques," ed: Elsevier, 2012.
- [26] Hu J and Nagy P. *On the role of interface imperfections in thermoelectric nondestructive materials characterization*. **Applied Physics Letters**. 73, 1998.
- [27] Li J-F, Liu W-S, Zhao L-D and Zhou M. *High-performance nanostructured thermoelectric materials*. **NPG Asia Materials**. 2, 4, 2010.
- [28] Swiderski W and Hlosta P. *Non-Destructive Evaluation of Impacted CFRP by IR Thermography*. **Materials**. 12, 6, 2019.
- [29] Fulton J P, Wincheski B and Namkung M. *Automated Weld Characterization Using The Thermoelectric Method*. 1993.
- [30] Lara N O, Ruiz A, Rubio C, Ambriz R R and Medina A. *Nondestructive assessing of the aging effects in 2205 duplex stainless steel using thermoelectric power*. **NDT & E International**. 44, 5, 2011.
- [31] Borrelly R, Merle P and Adami L. *Study of the solubility of iron in zirconium by thermoelectric power measurements*. **Journal of Nuclear Materials**. 170, 2, 1990.
- [32] Devine T M. *The mechanism of sensitization of austenitic stainless steel*. **Corrosion Science**. 30, 2, 1990.
- [33] Almanza E and Murr L. *Comparison of sensitization kinetics in 304 and 316 stainless steels*. **Journal of Materials Science**. 35, 2000.
- [34] Lee J H, Kim K, Pyun Y and Kim Y. *Intergranular Corrosion Mechanism of Slightly-sensitized and UNSM-treated 316L Stainless Steel*. **Corrosion Science and Technology**. 15, 2016.
- [35] Kelidari Y, Kashefi M, Mirjalili M, Seyedi M and Krause T W. *Eddy current technique as a nondestructive method for evaluating the degree of sensitization of 304 stainless steel*. **Corrosion Science**. 173, 2020.
- [36] Capdevila C, De Cock T, Caballero F G, San Martin D and De Andres C G. *Application of thermoelectric power measurements to the study of cold rolled austenitic stainless steels*. **Journal of Materials Science**. 44, 16, 2009.

- [37] *Standard Practice for Preparation of Substitute Ocean Water*, 2021.
- [38] Barreiro J A and Publicaciones E T S D I I P D. *Tratamientos térmicos de los aceros*. 9 Edición. CIE Dossat 2000. 2003.
- [39] Whillock G O H, Dunnett B F and Takeuchi M. *Techniques for Measuring the End-Grain Corrosion Resistance of Austenitic Stainless Steels*. **Corrosion**. 61, 1, 2005.
- [40] Mahajan S, Pande C S, Imam M A and Rath B B. *Formation of annealing twins in f.c.c. crystals*. **Acta Materialia**. 45, 6, 1997.
- [41] Coy Echeverria A. *Evaluación de la modificación de elementos aleantes(Mo,Mn,Ti)en el comportamiento frente a la corrosión de aceros inoxidable austeníticos*. 2011.
- [42] Benkirat D, Merle P and Borrelly R. *Effects of precipitation on the thermoelectric power of iron-carbon alloys*. **Acta Metallurgica**. 36, 3, 1988.
- [43] Bhadeshia H K D H. *Theory of Transformations in Steels*. CRC Press. 2021.
- [44] Carreon M. *Effects of Texture on Thermoelectric Power in Ti-6Al-4V*. 2006.
- [45] Ferrer J P, De Cock T, Capdevila C, García Caballero F and García De Andrés C. *Comparison of the annealing behaviour between cold and warm rolled ELC steels by thermoelectric power measurements*. **Acta Materialia**. 55, 6, 2007.