



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN METALURGIA Y MATERIALES

PROGRAMA DE MAESTRIA EN METALURGIA Y CIENCIAS DE LOS
MATERIALES

“CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE UNA SOLDADURA
CON INTERACCIÓN ELECTROMAGNÉTICA DE BAJA INTENSIDAD
DE UN ACERO INOXIDABLE AUSTENÍTICO 321”

Tesis para optar al grado de:
Maestro en Metalurgia y Ciencias de los Materiales

Presenta:
Ing. Paulina López Eligio

Asesor:
Dr. Rafael García Hernández

Morelia, Michoacán, febrero del 2018

Agradecimientos

Primeramente, quiero agradecer a dios por permitirme llegar a este momento.

Son muchas las personas que han contribuido al proceso y conclusión de este proyecto; en especial quiero agradecer a mis padres Emiliano López de la Cruz y Rosa Eligio Antonio por su incondicional apoyo y esfuerzo, a mis hermanas quienes siempre han creído en mi y me han animado a seguir adelante.

Quiero hacer un agradecimiento al Dr. Rafael García Hernández, al Dr. Víctor Hugo López Morelos, y también al Dr. Jorge A. González porque fueron parte esencial en el desarrollo de este proyecto.

Gracias a mi mesa de profesores sinodales.

Gracias a cada uno de mis amigos.

El que puede cambiar sus pensamientos, puede cambiar su destino.

Stephen Crane.

Contenido

Lista de Figuras	i
Lista de tablas	iv
Lista de símbolos y abreviaciones	v
RESUMEN	vii
Abstract.....	viii
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN	1
OBJETIVOS	2
JUSTIFICACIÓN	3
HIPÓTESIS.....	3
CAPÍTULO II. DISCUSIÓN DEL ESTADO DEL ARTE	4
2. ASPECTOS GENERALES EN LOS ACEROS INOXIDABLES	19
2.1. Introducción	19
2.2. Corrosión	20
2.3. Corrosión en aceros inoxidables.	22
<i>2.3.1 Pasivación</i>	24
<i>2.3.2. Corrosión Intergranular</i>	26
<i>2.3.3. Corrosión por picaduras.</i>	28
2.4. Técnicas electroquímicas	30
<i>2.4.1. Introducción a las técnicas electroquímicas</i>	30
2.5. Soldabilidad de los aceros inoxidables austeníticos	35
CAPITULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	39
3.1. Descripción del material de llegada	40
3.3. Soldadura de las placas	41
<i>3.3.2. Soldadura con interacción electromagnética con baja intensidad y tratamiento térmico de envejecimiento</i>	42
3.4. Corte de las probetas	44
<i>3.4.1. Caracterización microestructural</i>	45
3.5. Caracterización Electroquímica	45
3.6. Pruebas de microdureza	48
CAPITULO 4. ANÁLISIS DE RESULTADOS	49
4.1. Caracterización microestructura del metal base	49
<i>4.1.1. Metalografías del metal base.</i>	49
4.2. Perfiles de los cordones de soldadura.	50
4.3. Caracterización microestructural de la zona afectada térmicamente.	53
4.4. Caracterización electroquímica.	57
<i>4.4.1. Evaluación de la resistencia a la corrosión intergranular por la técnica REPDC.</i>	57
<i>4.4.2. Evaluación de la resistencia a la corrosión por picaduras por medio de la técnica REP.</i>	61

4.4.3. <i>Temperatura critica de picado</i>	66
4.5. Perfiles de microdureza	68
CAPITULO 5. CONCLUSIONES.	72
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	74

Lista de Figuras

Figura 1.1. Microestructuras del AISI 304LL a), AISI 316L b), AISI 321 c), AISI 347 d)	7
Figura 1.2. Micrografía de MEB del corte de la sección del tubo mostrando corrosión intergranular en la superficie a) externa y b) superficie después de la técnica EPR en 0.5M H ₂ SO ₄ + 0.01M KSCN [11].....	11
Figura 2.1. Esquema de la reacción anódica y reacción catódica [29].....	20
Figura 2.2. Reacciones electroquímicas acopladas que ocurren en diferentes sitios en la misma superficie metálica para el hierro en un ácido. Los electrones perdidos por la oxidación de los átomos de Fe se consumen en la reducción de dos iones H ⁺ para formar gas hidrógeno (H ₂) [29].....	20
Figura 2.3. Heterogeneidad de la superficie de un metal mostrando varios tipos de imperfecciones [29]	21
Figura 2.4. Clasificación de los procesos de corrosión [31].....	23
Figura 2.5. Curvas de polarización anódica de un acero inoxidable 304 en una solución 2N H ₂ SO ₄ a 90°C después del sensibilizado a 650°C por varios tiempos [32].....	30
Figura 2.6. Curva de polarización ilustrando las condiciones bajo las cuales el picado puede o no puede ocurrir [32].....	31
Figura 2.7. Diagrama esquemático que describe el proceso de la técnica polarización potenciodinámica de reactivación de un solo ciclo (EPR test) para aceros inoxidable del tipo 304 y 304L [32].....	32
Figura 2.8. Diagrama esquemático describiendo el proceso de la técnica la polarización potenciodinámica de reactivación de doble ciclo (REP) [32].....	33
Figura 3.1. Esquema de actividades experimentales realizadas en el proyecto de investigación.....	38
Figura 3.2. Tratamiento térmico de envejecimiento a) t ₁ (40 h) y b) t ₂ (80h).....	40
Figura 3.3. Representación de la forma de la preparación de la junta en V simple con talón de 2 mm.....	41
Figura 3.4. Representación de la forma de la preparación de la junta en V simple con talón de junta de 4mm.....	41
Figura 3.5. Dirección perpendicular del campo magnético aplicado durante el proceso de soldadura.....	42

Figura 3. 6. Representación del corte de probetas de la ZAT a 3 mm de la línea de fusión de los cordones de soldadura.....	43
Figura 3.7. Probeta encapsulada con resina epóxica.....	45
Figura 3.8. Esquema de la celda electroquímica para la técnica DL-EPR y EPR....	46
Figura 3.9. Arreglo de la celda electroquímica para la técnica TCP.....	47
Figura 4.1.a) Micrografía del acero inoxidable austenítico AISI 321 a 500x y b) inclusión de nitruro de Titanio (1) en la microestructura.....	48
Figura 4.2. Microestructura a) acero inoxidable austenítico 321 sometido a envejecimiento con permanencia de 40 horas y b) 80 horas.....	49
Figura 4.3 Macrografías a) de la unión de acero inoxidable austenítico 321 soldadura convencional con tipo de junta V simple talón de 2mm y b) talón de 4mm.....	50
Figura 4.4. Macrografías de las uniones de acero inoxidable austenítico 321 con soldadura convencional después de haber sido tratado térmicamente por envejecimiento con permanencia y talón en simple V de a) 40h y 2mm, b)40 h y 4mm, c) 80 h y 2mm, y d) 80 h y 4mm.....	50
Figura 4.5. Macrografía de la unión de acero inoxidable austenítico 321 con aplicación de interacción electromagnética después de haber sido tratado térmicamente por envejecimiento a) 40h, 2mm y 1mT, b) 40 h, 4mm y 1mT, c) 80 h, 2mm y 2mT, d) 80h, 4mm 2 mT.....	51
Figura 4.6. Micrografías representativas de las uniones soldadas convencionalmente a) talón de junta de 2mm y b) talón de junta de 4mm.....	52
Figura 4.7. Micrografías de las uniones soldadas posteriormente al tratamiento térmico con permanencia de 40 h, a) ZAT402, b) ZAT402CM, c) ZAT404 y d) ZAT404CM.....	54
Figura 4.8. Micrografías de las uniones del acero inoxidable austenítico 321 con previo tratamiento térmico de envejecimiento de 80 h, a) ZAT802, b) ZAT802CM, c) ZAT804, y d) ZAT804CM.....	55
Figura 4.9. Curvas de doble ciclo para la determinación del GDS en el metal base (MB).....	56
Figura 4.10. Curvas de doble ciclo para la determinación del GDS en las diferentes condiciones de la ZAT de este proyecto.....	57
Figura 4.11. Valores del GDS obtenidos para cada condición.....	57
Figura 4.12. Imágenes de SEM a 500x. a) ZAT802. b) ZAT802CM.....	59
Figura 4.13. a) ZAT802 con presencia de Cr ₂₃ C ₆ y b) EDS de la zona 1 de la micrografía tomada a la condición ZAT 802.....	60
Figura 4.14. Gráficas de la técnica EPR del MB, MB40 y MB80.....	61

Figura 4.15. Gráficas de la técnica EPR de las diferentes condiciones de la ZAT...	62
Figura 4.16. Diferencia de Epit- Ecorr para cada condición.....	63
Figura 4.17.a) TiN con picadura inicial a 4000x, b) TiN evolución de una picadura dentro del TiN a 4000x c) TiN con picaduras iniciales [14].....	63
Figura 4.18. Imágenes de SEM a 500x. a) ZAT404. b) ZAT404CM.....	64
Figura 4.19. a) Imagen de inclusiones de nitruro de titanio rodeadas por disolución anódica, b) EDS de la zona 1.....	65
Figura 4.20. Perfiles de la técnica TCP para cada condición.....	66
Figura 4.21. Valores de TCP para cada condición.....	66
Figura 4.22. Perfiles de microdureza de las condiciones MB4, 804 y 804CM.....	68
Figura 4.23. Perfiles de microdureza de las soldaduras MB2, 802 y 802CM.....	68
Figura 4.24. Perfiles de microdureza de las soldaduras MB4, 404 y 404CM.....	69
Figura 4.25. Perfiles de microdureza de las soldaduras MB2, 402 y 402CM.....	70

Lista de tablas

Tabla 3.1. Composición química del acero inoxidable 321 y del electrodo ER310 (%peso).....	39
Tabla 3.2. Variables operativas de ambos procesos de soldadura con y sin interacción electromagnética.....	42
Tabla 3.3. Características y designación de las probetas utilizadas en este proyecto.....	44
Tabla 3.4. Composición química de las soluciones utilizadas para evaluar el grado de sensibilidad.....	45
Tabla 4.1. Microanálisis puntual de la zona 1.....	48
Tabla 4.2. Valores obtenidos de la relación I_r/I_a (GDS) para cada condición.....	58
Tabla 4.3. Microanálisis de las zonas 1 y 2 de la figura 4.17.....	64
Tabla 4.4. Valores de microdureza HV del MB, MB40 y MB80.....	67

Lista de símbolos y abreviaciones

A	Ampere
AISI	Instituto americano del hierro y el acero
Ar	Argón
°C	Grado Celsius
C	Carbono
Cl	Iones cloruro
Cr ₂₃ C ₆	Carburo de Cromo
Cr	Cromo
Cu	Cobre
E _{corr}	Potencial de corrosión
E _p	Potencial de picado
ESC	Electrodo saturado de calomel
FeCr	Ferrocromo
GMAW (MIG)	Proceso de soldadura con gas de protección y arco metálico consumible
GDS	Grado de sensibilización
H	Horas
HCl	Ácido clorhídrico
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
HV	Microdureza Vickers
I	Densidad de corriente
Mo	Molibdeno
ml	Mililitros
MEB	Microscopia electrónica de barrido
MET	Microscopia electrónica de transmisión
Mm	Milímetros
MO	Microscopia óptica
Mt	Militesla
NbC	Carburo de niobio
NaCl	Cloruro de sodio
P	Fosforo
PCA	Potencial de circuito abierto
REPDC	Técnica de reactivación electroquímica potenciodinámica de doble ciclo
REP	Técnica de reactivación electroquímica potenciodinámica
S	Azufre
Si	Silicio
SS	Aceros inoxidables austeníticos estabilizados

TCP	Temperatura crítica de picado
T	Tiempo
TiN	Nitruro de titanio
ZAT	Zona afectada térmicamente
γ	Fase austenita
μm	Micrómetro
Δ	Fase ferrita
γ	Fase austenita

RESUMEN

El presente trabajo de investigación consiste en el estudio electroquímico del efecto que produce la interacción electromagnética de baja intensidad en la zona afectada térmicamente (ZAT) durante el proceso de soldadura con gas de protección y arco metálico consumible (GMAW) de un acero inoxidable austenítico AISI 321 con electrodo ER310, utilizando una mezcla de 98% Ar + 2% O₂. El AISI 321 fue tratado térmicamente a 650°C por envejecimiento con dos tiempos de permanencia de 40 y 80 horas previo a la soldadura. Las técnicas electroquímicas utilizadas fueron: técnica de reactivación electroquímica potenciodinámica de doble ciclo (REPDC), técnica de reactivación electroquímica potenciodinámica (REP) y temperatura crítica de picado (TCP). Los resultados revelan que la interacción electromagnética presenta una mejora significativa en la resistencia a la corrosión intergranular de las condiciones de la ZAT que fueron soldadas con mayor intensidad de campo magnético, a pesar de que pasaron por un envejecimiento previo a la soldadura, estas condiciones fueron la ZAT802CM y ZAT804CM las cuales se soldaron con una intensidad de 2 mT y con un tipo de junta en simple V con talón de 2 y 4 mm respectivamente, en comparación con las ZAT402CM Y ZAT404CM que fueron envejecidas por 40 horas y soldadas con una intensidad de campo magnético de 1 mT. Metalúrgicamente hablando la presencia de ferrita delta así como su tipo de crecimiento en las soldaduras con y sin interacción electromagnética tuvieron una gran diferencia, ya que la ferrita delta en forma vermicular restringió el crecimiento del tamaño de grano lo cual fue satisfactorio en los resultados electroquímicos. Así mismo en las soldaduras realizadas convencionalmente se encontró un gran porcentaje de TiN, los cuales se comportaron como puntos catódicos con respecto al acero dentro de una solución salina propiciando la corrosión por picaduras. De igual forma el Cr₂₃C₆ provocó un empobrecimiento de cromo en los límites de grano dentro de la ZAT de las soldaduras convencionales que fueron mayormente sensibilizadas. Por ende se colige que la presencia de Cr₂₃C₆ y TiN se comportan como iniciadores de la corrosión localizada y la formación de la ferrita delta vermicular mejora la resistencia a la corrosión.

CORROSIÓN, SOLDADURA, ELECTROQUÍMICA, INOXIDABLE, ENVEJECIDO.

Abstract

The following investigation consists of the electrochemical study of the effect produced by the electromagnetic interaction of low intensity in the thermally affected zone (ZAT) during the process of welding with protective gas and consumable metallic arc (GMAW) of an austenitic stainless steel AISI 321 with ER310 electrode, which uses a mixture of 98% Ar + 2% O₂. The AISI 321 was heat treated by aging at 650°C with two times 40 and 80 hours before welding process. The electrochemical techniques used were: double loop electrochemical potentiodynamics reactivation technique (DL-EPR), Electrochemical Potentiokinetic Reactivation (EPR) and critical pitting temperature (TCP). The results revealed that the electromagnetic interaction presents a significant improvement in the intergranular corrosion resistance of the ZAT conditions that are welded with higher magnetic field strength, even though they passed through a state of aging before welding, these conditions were the ZAT802CM and ZAT804CM which were welded with an intensity of 2 mT and with a type of joint in simple V with heel of 2 and 4 mm respectively, in comparison with the ZAT402CM and ZAT404CM that were aged for 40 hours and welded with a magnetic field intensity of 1 mT. Regarding the metallurgy, the presence of delta ferrite as well as its type of growth in the weld with and without electromagnetic interaction had a big difference, since the ferrite delta in vermicular form restricted the growth of the size of the grain which was satisfactory in the electrochemical results. Likewise, in the welding made in a conventional manner, a large percentage of TiN was found, which behaved as cathode points with respect to the steel inside a saline solution propitiating pitting corrosion. Likewise, Cr₂₃C₆ caused a depletion of chromium in the grain boundaries within the ZAT of conventional welds that were mostly sensitized. Therefore, it is found that the presence of Cr₂₃C₆ and TiN behave as initiators of localized corrosion and the formation of vermicular delta ferrite improves the resistance to corrosion.

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

El acero inoxidable austenítico 321 ha sido utilizado extensamente en plantas de refinación de petróleo porque presenta buenas propiedades mecánicas y alta resistencia a la corrosión en condiciones de operación de 600 °C [1] hasta 800°C en hornos industriales [2] . El acero 321 es un austenítico cromo níquel conteniendo titanio para estabilizar el carbono y mejorar la resistencia a la corrosión intergranular. La adición de titanio reduce o previene la precipitación de carburos de cromo intergranulares durante los procesos de soldadura y en servicio dentro del rango de temperaturas de 400 a 800 °C [1].

La precipitación de carburos de cromo y las fases intermetálicas ricas en cromo se ve incrementada en la ZAT, este es uno de los principales problemas que se presentan durante el proceso de soldadura de aceros inoxidables austeníticos [3]. Este acero inoxidable austenítico es muy utilizado en tuberías de la industria petroquímica, y frecuentemente presenta fallas ocasionadas por corrosión localizada, provocando con ello el decremento en propiedades mecánicas y la disminución de resistencia a la corrosión, incidiendo en fallas de uniones soldadas por acción de la corrosión intergranular [1]. Dada esta problemática es de suma importancia estudiar electroquímicamente el comportamiento que produce la interacción electromagnética de baja intensidad en la zona afectada térmicamente durante el proceso de soldadura GMAW de un acero inoxidable austenítico 321, el cual fue tratado térmicamente por envejecimiento con dos tiempos de permanencia de 40 y 80 horas previo a la soldadura. Las técnicas electroquímicas utilizadas fueron polarización potenciodinámica de reactivación de doble ciclo, polarización potenciodinámica y temperatura crítica de picado.

OBJETIVOS

Objetivo general

Evaluar la influencia en términos de resistencia a la corrosión localizada, que presenta la aplicación de interacción electromagnética de baja intensidad en la zona afectada térmicamente durante la soldadura por el proceso de soldadura por arco metálico con gas de protección (por sus siglas en inglés GMAW) en un acero inoxidable austenítico AISI 321 envejecido previamente a la soldadura.

Objetivos específicos

1. Realizar la caracterización microestructural por microscopía óptica de las condiciones mencionadas a continuación:
 - a) Metal base y metal base tratado térmicamente por envejecimiento a una temperatura de 650°C y un tiempo de permanencia de 40 y 80 horas.
 - b) ZAT de las soldaduras con interacción electromagnética de baja intensidad 2 y 1 mT, con y sin tratamiento térmico de envejecimiento previo a la soldadura.
2. Analizar y evaluar la susceptibilidad a la corrosión localizada para cada condición por medio de las técnicas REPDC, REP y TCP.
3. Analizar las propiedades mecánicas evaluadas por pruebas de microdureza del metal base y de la ZAT.

JUSTIFICACIÓN

El acero inoxidable austenítico AISI 321 tiene una buena combinación de resistencia mecánica, conformado y resistencia a la corrosión general, por lo cual es muy utilizado en las plantas de refinación de petróleo en condiciones extremas de operación, donde es sometido a altas temperaturas y a ambientes corrosivos. Por esto es de suma importancia analizar el comportamiento electroquímico del acero inoxidable austenítico 321 al ser expuesto por tiempos prolongados a elevadas temperaturas y luego ser soldado con y sin interacción electromagnética en aras de evaluar algún efecto positivo con esta práctica.

HIPÓTESIS

La aplicación de la interacción electromagnética en la soldadura de los aceros inoxidables austeníticos puede producir una mejora en la microestructura en la ZAT y por ende una mejora en la resistencia a la corrosión, debido a la vibración de la estructura cristalina causando una difusión de corto alcance de los átomos de cromo, con lo cual se reestablecen las zonas empobrecidas en Cr alrededor de los carburos de cromo formados en el rango de temperaturas de servicio de 600 a 850°C.

CAPÍTULO II. DISCUSIÓN DEL ESTADO DEL ARTE

Los aceros inoxidable austeníticos estabilizados (SS por sus siglas en inglés), como el tipo 321 y 347 son ampliamente utilizados en componentes diseñados para altas temperaturas, en aplicaciones como reactores nucleares, calderas, sobrecalentadores etc., debido a su buena resistencia a la sensibilización y deformación de fluencia. Los elementos estabilizadores Nb (en el acero SS 347) y Ti (en el acero SS 321) son formadores de carburo más fuertes que Cr, por lo tanto, son usados para combatir la sensibilización en aceros inoxidable austeníticos estabilizados. Las adiciones de Nb en el tipo 347 (SS por sus siglas en inglés) conduce a la formación de precipitados de NbC, cuando el material se recuece en solución y se envejece isotérmicamente, el NbC estabiliza al acero inoxidable contra la precipitación de carburos del tipo $M_{23}C_6$ en el límite de grano, que de otro modo llevaría al agotamiento del cromo y a la pérdida de resistencia a la corrosión del material. El contenido de Nb en el acero SS 347 generalmente es de ocho a diez veces el peso total de C + N presente en la aleación. Los carburos finos NbC usualmente precipitan intergranularmente y también aumentan la resistencia a la fluencia de la aleación [3].

Los aceros inoxidable austeníticos estabilizados se usan frecuentemente en condiciones soldadas. La soldadura afecta a la microestructura del material base, particularmente en la ZAT y puede inducir a la sensibilización en la aleación. La corrosión intergranular es causada debido a la sensibilización ocasionada en la ZAT en la soldadura de los aceros inoxidable austeníticos estabilizados, ésta se produce en una zona estrecha en el material base cerca de la línea de fusión de la soldadura. A altas temperaturas (más de 1150 °C), los carburos de los elementos estabilizadores se disuelven y consecuentemente, su efecto de estabilización desaparece. El enfriamiento subsiguiente o el calentamiento repetido (es decir, mediante soldadura multipunto o exposición a altas temperaturas de funcionamiento) puede conducir a la precipitación de carburos de cromo en los límites de grano y la aleación es susceptible a la corrosión intergranular en medios ácidos altamente oxidantes [3].

Los elementos formadores de carburos (Nb / Ti) también pueden hacer que la austenita sea inestable y fomentar la formación de fases intermetálicas indeseables como la fase σ después de la exposición a altas temperaturas durante la soldadura o durante la exposición a

altas temperaturas de funcionamiento durante largos períodos de tiempo. La fase formada en los aceros inoxidable austeníticos estabilizados es una fase intermetálica dura y frágil de composición nominal FeCr. La estructura cristalina de la fase σ tiene una celda unitaria tetragonal (grupo espacial $P4_2 / mnm$), que contiene 30 átomos por unidad de celda con parámetros de red $a = 8.8 \text{ \AA}$ y $c = 4,544 \text{ \AA}$. También se ha informado de la formación de otra fase intermetálica, la fase de Laves (Fe_2Ti y Fe_2Nb) en los aceros inoxidable austeníticos estabilizadas después de un envejecimiento prolongado a temperaturas elevadas. La fase de Laves se forma en el acero 347 con 0.87% en peso de Nb y 0.05% en peso de C, después de 1000 horas entre 650 y 800 ° C. La presencia de estas fases intermetálicas no sólo reduce la resistencia a la corrosión de los materiales mediante la eliminación de Cr de la matriz austenítica, sino que también deteriora sus propiedades mecánicas (principalmente tenacidad y ductilidad) [3].

Chandra y colaboradores [3] se enfocaron en el estudio de las transformaciones de fase que ocurren durante un proceso de soldadura y/o un envejecimiento subsecuente del acero inoxidable austenítico 347, para simular el proceso de soldadura, estos autores realizaron un tratamiento térmico de recocido a diferentes temperaturas (1100, 1250 y 1300°C) seguido de un envejecimiento a 650 y 750°C. El examen microestructural mostró carburo de cromo y formación de fase σ en los límites de grano después del envejecimiento. El comportamiento electroquímico fue evaluado mediante pruebas REPDC y polarización anódica en solución de HCl. Los resultados revelaron que la precipitación de carburo de cromo causó un gran aumento en el grado de sensibilización, mientras que la fase σ tuvo el mayor efecto en la disminución de la resistencia a las picaduras. El acero 321 también fue estudiado por Pardo y colaboradores [4] quienes analizaron el comportamiento de corrosión intergranular de los aceros inoxidable austeníticos 316Ti y 321 se evaluó en relación con la influencia ejercida por la modificación de las concentraciones de Ti, C y N. Para esta evaluación, las pruebas REPDC se realizaron para producir diagramas de sensibilización tiempo-temperatura (STT) para los materiales analizados. Las técnicas de microscopía electrónica de transmisión (MET) y microscopía electrónica de barrido (MEB) se usaron para determinar la composición y naturaleza de los precipitados. La adición de Ti promueve una mejor resistencia a la corrosión intergranular en aceros inoxidable. La precipitación de carburos de titanio reduce la formación de carburos ricos en cromo, que se produce en

concentraciones más bajas. Además, la reducción del contenido de carbono a 0.03% en peso mejora la resistencia a la sensibilización y aún más con el contenido de Ti. El acero inoxidable AISI 316Ti presenta mejor resistencia a la corrosión intergranular que el acero AISI 321. La presencia de Mo en acero inoxidable AISI 316Ti reduce el contenido de precipitados de carburo de cromo; la razón es que el Mo aumenta la estabilidad de los carburos de titanio y tiende a reemplazar el cromo en la formación de carburos y compuestos intermetálicos, reduciendo así los riesgos de disminución de cromo.

Los grados de los aceros inoxidables, 321 y 347, contienen pequeñas cantidades de Ti y Nb, para combinarse con el carbono y reducir la tendencia a la corrosión intergranular, esto debido a la precipitación de carburos de cromo. El acero AISI 321 ha sido utilizado ampliamente en procesos de desulfuración en plantas de refinación de petróleo debido a su excelente resistencia a la corrosión y sus propiedades mecánicas a la temperatura de 380°C. Sin embargo a temperaturas cercanas a 500° C aparece el fenómeno de sensibilización a diferencia del acero inoxidable 347 en el cual este fenómeno se observa a temperaturas de 550°C, lo cual demuestra que el niobio es un estabilizador más eficiente que el titanio[1]. Como lo demostraron Lima y Nascimiento [1], quienes realizaron una investigación sistemática de la influencia del tiempo y la temperatura en la sensibilización de las tuberías de acero inoxidable AISI 304L, 316L, 321 y 347 utilizadas en plantas de refinación de petróleo. La sensibilización se evaluó MEB de acuerdo con ASTM A-262 y mediante la prueba REPDC. Los resultados mostraron que todos los aceros no presentaron sensibilización a la temperatura de operación (380°C) en el proceso de desulfuradores, pero a la temperatura de 500 °C fue crítica para la aparición de sensibilización tanto para los aceros inoxidables de bajo contenido de carbono como para el AISI 321 SS, mientras que para el AISI 347, la temperatura crítica era de 550 ° C. Los aceros estabilizados confirmaron ser más resistentes a la sensibilización que los aceros inoxidables de bajo contenido de carbono y el niobio mostró ser un agente estabilizante más eficiente que el titanio [1]. Además, evaluaron la sensibilización en las diferentes condiciones de tratamiento térmico y mediante la microscopía óptica y MEB, así como el ensayo electroquímico REPDC, confirmaron los resultados obtenidos.

En la figura 1.1. se puede apreciar que los aceros 304L, 321, y 316L son los que presentan, mayor grado de sensibilización con respecto al 347 debido a su contenido de Nb.

Por otro lado, también con la finalidad de estudiar el fenómeno de sensibilización O. Gonzales y colaboradores [5] compararon dos pruebas diferentes de reactivación electroquímica con una prueba destructiva, relacionándolas con su respectiva microestructura.

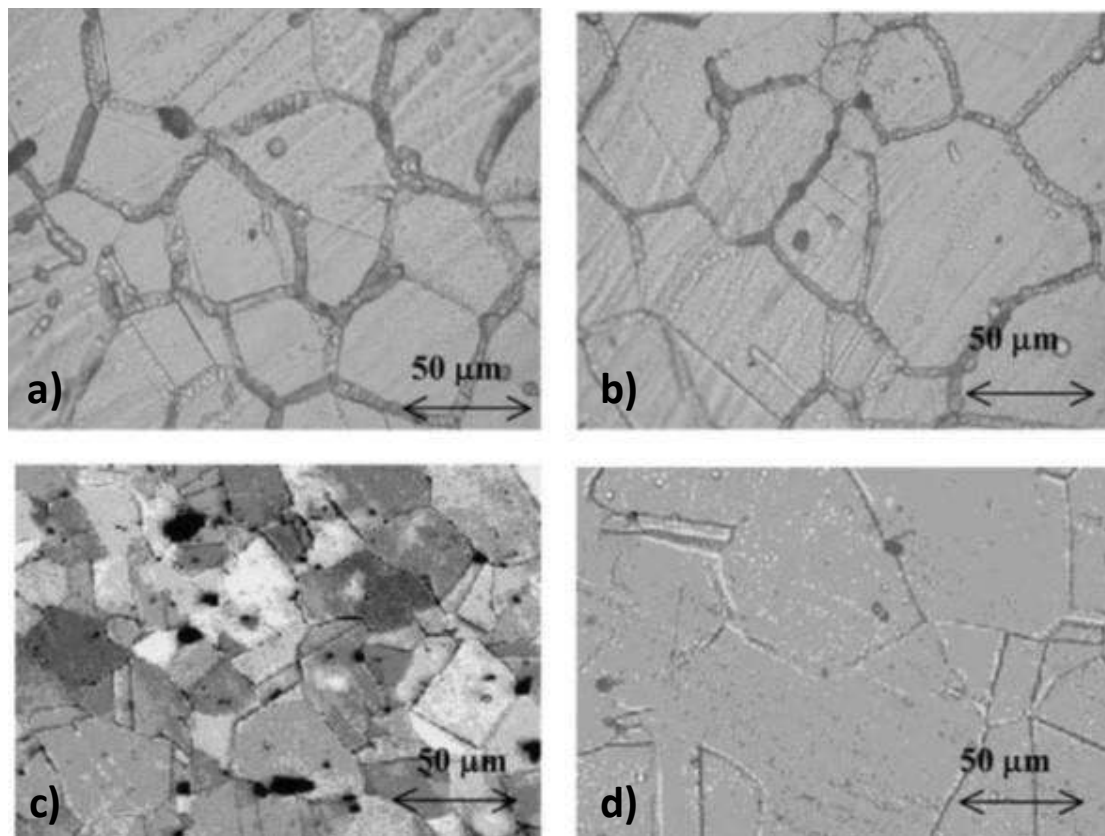


Figura 1.1. Microestructuras del AISI 304LL a), AISI 316L b), AISI 321 c), AISI 347 d) [1].

Se estableció una metodología cuantitativa para evaluar el grado de sensibilización del acero AISI 304 y se comparó con los datos generados de una prueba no destructiva de campo, automática y portátil, para medir el grado de sensibilización. Las técnicas electroquímicas usadas fueron: REPDC Y REP. La prueba destructiva usada fue la de sulfato férrico (50 % ácido sulfúrico en ebullición durante 120 h, de acuerdo a la práctica estándar ASTM A'262, B. La clasificación de la estructura se realizó de acuerdo a la

práctica estándar ASTM A'262 A. Llegaron a la conclusión de que la prueba de doble ciclo tiene la capacidad de detectar cuantitativamente desde bajos, hasta altos grados de sensibilización; siendo el método más conveniente para monitorear los cambios de sensibilización en materiales que presenten susceptibilidad por corrosión intergranular [5].

La técnica REPDC en los aceros inoxidables se propuso hace 20 años. como un método de detección de susceptibilidad al ataque intergranular (AIG) [6]. En 1978, la técnica de reactivación fue desarrollada en un método de prueba cuantitativo y no destructivo para medir la sensibilización en tuberías de acero inoxidable (SS) AISI 304 y 304L soldadas para uso en plantas de energía de reactor nuclear de agua hirviendo. Se encontró que la sensibilización hacía que las tuberías estuvieran sujetas a agrietamiento y corrosión por tensión intergranular (IGSCC) en agua a alta temperatura (289°C). Esto creó la necesidad de un método no destructivo para determinar la sensibilización en los límites de grano, tanto antes como después de la operación de soldadura circunferencial. Majidi y colaboradores [6] realizaron un estudio de la técnica REPDC con la intención de observar los efectos en la superficie final, el rango de barrido, la temperatura y de las inclusiones no metálicas. Ellos encontraron que la técnica REPDC es independiente del acabado superficial, así como de la presencia de picaduras, es más reproducible que el método de polarización potenciodinámica de un solo ciclo, y menos sensible a las variaciones en la tasa de exploración y la composición de la solución. Proporciona un método cuantitativo y no destructivo para detectar grados de sensibilización relativamente leves que coinciden con las clasificaciones metalográficas obtenidas en la prueba de grabado con ácido oxálico.

La técnica REP fue el primer método electroquímico utilizado para evaluar la intensidad de la sensibilización, propuesta por Clark [7] . Recientemente, el uso de la técnica REPDC, propuesta por Akashi [8], se ha incrementado ya que puede usarse en medición en campo. Por lo tanto, Silva y colaboradores [9] investigaron el aumento en la corrosión intergranular con el tiempo de tratamiento térmico y el efecto de un recocido de solución sobre el proceso de corrosión intergranular en un tubo AISI 321 usando la técnica REPDC, y avalada por microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido. La base de este estudio fue la falla de un tubo calentador AISI 321 después de poco más de 1 año de operación. Este tubo había operado en el rango de temperatura entre 350°C y 380°C, pero

durante los períodos de paro por mantenimiento o falla de operación, la temperatura alcanzó 600°C durante algunas horas en diferentes períodos del año.

El acero AISI 321 fue desarrollado para evitar el proceso de sensibilización, que consiste en la precipitación de carburo en los límites de grano y el agotamiento de cromo en las regiones adyacentes, por lo que el material es susceptible a la corrosión intergranular. Este acero contiene titanio para combinarse con el carbono, evitando la precipitación de carburo de cromo. Sin embargo, fue demostrado por Padilha [10] que la formación de carburo de cromo es más favorable que el carburo de titanio a temperaturas alrededor de 600°C.

Por otra parte Silva y colaboradores [9], describieron el comportamiento de los tubos ASTM A312 TP321 tratados térmicamente a 600°C por períodos de 1, 3, 10, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 y 100 horas. El grado de sensibilización que se había producido se evaluó mediante MEB y mediante la técnica REPDC. Los resultados mostraron que la exposición a 600°C durante 80 horas o más causó una precipitación severa de carburos de cromo a lo largo de los límites del grano que caracteriza la sensibilización del material a pesar de que está estabilizado con titanio. Con el fin de minimizar el proceso de sensibilización, se estudió el recocido de solubilización en el rango de temperatura de 900-1100°C. El recocido de solubilización a 900°C fue el mejor tratamiento térmico para prevenir la sensibilización a 600°C. El recocido de solubilización a 900°C también fue efectivo para muestras de tubos sensibilizados después de un año de operación en una planta de refinación.

De manera similar Célia de Sousa y colaboradores [11], también utilizaron la técnica REPDC para evaluar el grado de sensibilización, ellos investigaron la influencia de la temperatura de la solución sobre el crecimiento del grano y el grado de sensibilización del acero AISI 321. Las muestras se trataron por solubilizado a temperaturas entre 800 y 1200°C durante 80 min y se sensibilizaron a 600°C durante 105 h. Se utilizaron técnicas de microscopía óptica y el ensayo electroquímico REPDC para caracterizar y evaluar el grado de sensibilización. La temperatura de crecimiento del grano fue de 1080°C, con aparición de crecimiento de grano anormal o discontinuo. Las muestras sometidas a un tratamiento térmico de solución por debajo de 1080°C presentaron un diámetro de grano promedio aproximadamente igual al presentado por muestras no tratadas térmicamente. El proceso de sensibilización a 600°C durante 105 h se volvió nulo cuando las muestras se trataron

previamente en solución a 800 o 900°C, durante 80 min. Las muestras tratadas previamente y con solución sensible para temperaturas superiores a 1075°C presentaron una disminución en la intensidad de sensibilización y un aumento en la precipitación transgranular. Ellos concluyeron que la temperatura de crecimiento del grano para el acero inoxidable austenítico AISI 321 tratado térmicamente, durante 80 min, se determinó que fuera a 1080°C y por debajo de esta temperatura los carburos de titanio en la matriz permanecieron inertes. La aparición de recristalización secundaria en la microestructura del AISI 321 sensibilizado a 600°C, durante 105 h, se atribuyó a partículas de carburo de cromo que crecieron durante el tratamiento de sensibilización y que la intensidad de sensibilización intergranular como función de la temperatura del acero, alcanza un máximo alrededor de 1075°C y luego disminuye inmediatamente después, probablemente debido a un aumento en la precipitación transgranular. Este carburo puede precipitar durante el enfriamiento o calentamiento en el rango de temperaturas entre 500-850°C. Su estructura es FCC $(Cr, Fe, Mo)_23C_6$. Generalmente se realiza un tratamiento de recocido para disolver los carburos a altas temperaturas (mayor 1050°C), debido a que el carburo es soluble en austenita a altas temperaturas. Su composición es variable y están compuestos principalmente entre el 30-90% de cromo y 1-2% de carbono. Entre otros elementos que substituyen parcialmente al cromo se encuentran el hierro, níquel y molibdeno [11].

El carburo $M_{23}C_6$ es el principal carburo encontrado en los aceros austeníticos no estabilizados, para un típico acero AISI 304, la composición del carburo es 0.04Cr-0.65Fe-0.11Mo- 0.22C.

Por su parte Shalaby y colaboradores [12] realizaron una investigación en un tubo calentador de carga de acero inoxidable 321 que falló en una unidad de refinera que procesa petróleo crudo. Después de una fuga la inspección visual reveló que nueve tubos de convección tenían depósitos de coque en sus superficies externas. Los depósitos se vieron en las tres primeras filas de tubos. La investigación reveló que el envejecimiento a largo plazo, junto con la deposición localizada de sales y coque del petróleo crudo condujo a la sensibilización de las capas superficiales del tubo. Esto a su vez resultó en sulfuración de los límites de grano de la superficie interna, formación de grietas y deterioro del material, como se muestra en la figura 1.2.

En etapas posteriores se concluyó que el agrietamiento se debió a grietas por corrosión por tensión por la presencia de especies portadoras de azufre [12].

La corrosión intergranular es un tipo de corrosión localizada, sin embargo, otro tipo de corrosión localizada que afecta a los aceros inoxidable austeníticos, ésta es la corrosión por picaduras. La corrosión por picadura es un proceso de corrosión localizado que da como resultado la formación de orificios microscópicos en aleaciones metálicas.

Las picaduras por corrosión se forman en tamaños microscópicos, como resultado del rompimiento de la película pasiva que conducen a la formación de picaduras en la superficie metálica especialmente en regiones o sitios de inclusiones o impurezas [12].

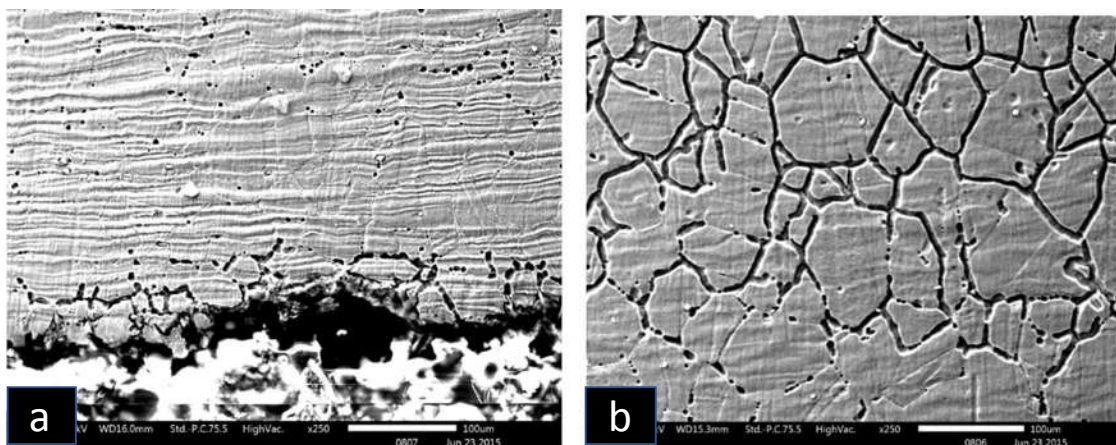


Figura 1.2. Micrografía de MEB del corte de la sección del tubo mostrando corrosión intergranular en la superficie a) externa y b) superficie después de la técnica EPR en $0.5M H_2SO_4 + 0.01M KSCN$ [11].

Existen algunos metales y aleaciones que muestran sitios preferenciales para la formación de picaduras con características microestructurales y microcomponentes metalúrgicos que definen la susceptibilidad. Estos sitios se vuelven anódicos, mientras que un área potencialmente extensa se convierte en catódica. La corrosión se propaga de forma autocatalítica penetrando insidiosamente en el metal. Los mecanismos de reacción autoactivantes asociados con las picaduras comienzan en la superficie en diferentes formas y tamaños, dependiendo de la propiedad metalúrgica de la aleación, el electrolito y otros factores electroquímicos. Las picaduras son más nocivas y

peligrosas que la corrosión general porque es difícil determinar y anticipar, es una pequeña picadura insignificante con pérdida de metal infinitesimal que puede progresar y conducir al colapso de un sistema mecánico completo. La falla se debe a pequeñas proporciones microscópicas, mientras que la corrosión general determinada a través de la pérdida de peso puede posiblemente minimizarse. La pérdida de metal es mínima a pesar de que el sustrato de metal profundo está severamente dañado. La oclusión (productos de corrosión) a menudo impide la observación de los huecos o las picaduras en la superficie del metal [12].

En los casos en que la profundidad de las picaduras aumenta rápidamente, el entorno suele ser tal que no se puede realizar ninguna reparación o repasivación de la capa protectora. Para otros casos en los que se forman picaduras poco profundas, el entorno suele ser uno en el que se puede repasivar la película dañada, pero se están iniciando sitios nuevos regularmente. La naturaleza localizada del ataque por picadura puede asociarse con la geometría de los componentes, la mecánica del proceso de corrosión o con imperfecciones en el material en sí. El uso de métodos de control de la corrosión ha sido basado en la iniciativa de prueba y error con resultados mixtos o satisfactorios. La comprensión del mecanismo de corrosión por picadura y su control es una investigación en curso y el trabajo de varios autores ha dado facetas diferenciales de conocimiento sobre este fenómeno destructivo [13].

Leban y colaboradores [14], realizaron un estudio para analizar la corrosión por picaduras y el agrietamiento por corrosión por tensión que se inicia en prototipos de manguitos de escape externos conformados en frío durante la prueba de diferentes procedimientos de limpieza antes del cromado del acero inoxidable del tipo 321 el cual se usa comúnmente para la producción de sistemas de escape debido a su resistencia a altas temperatura y buenas propiedades de soldadura, que son mejores que las del acero inoxidable AISI 304 o aceros similares. La conformación en frío puede, en el caso del acero inoxidable austenítico, causar la formación de martensita inducida por deformación, que puede mejorar sus propiedades mecánicas, pero desafortunadamente también puede dañar su buena resistencia a la corrosión. Las inclusiones de nitruro de titanio son catódicas con respecto a los aceros, y por lo tanto causan su disolución anódica. La martensita es, sin embargo, más susceptible a la corrosión que la austenita en los aceros. El acero inoxidable

austenítico AISI 321 fue muy susceptible a la formación de martensita inducida por deformación durante la conformación en frío por flexión. Durante la investigación, se encontraron muchas inclusiones de nitruro de titanio en la microestructura, así como en el fondo de las picaduras. Esto se basó en observaciones microscópicas y análisis de EDS del daño inicial por corrosión en la superficie del acero

En general, parece muy probable que la iniciación de picaduras individuales ocurriera en lugares donde las inclusiones de nitruros de titanio están ubicadas debajo de la superficie, que actuaban como cátodo frente al acero, y la descomposición acelerada de la capa pasiva una vez que el ambiente corrosivo incluyó cloruros que se ponen en contacto con la superficie. En el caso de muchas de las picaduras, se encontró una cubierta metálica perforada, que indica que la fuerza motriz de las picaduras fue propagada por la acidificación debido a la hidrólisis dentro de tales picaduras. Independientemente de la presencia de martensita que se revelara en la microestructura dentro de las picaduras, no se pudo concluir que presenta un sitio preferido para la propagación de las picaduras. Se iniciaron grietas por corrosión bajo tensión en la superficie interna del manguito de escape exterior sobre granos de martensita, y se propagaron transgranularmente a través de la lámina. Las grietas se extendieron intensamente horizontalmente a lo largo de las líneas de deformación, ferrita delta, y especialmente entre las líneas de martensita. Mediante microtomografía de rayos X, que reveló manchas de corrosión más grandes dentro del elemento, se hizo evidente que las grietas se habían iniciado desde estos puntos y se habían propagado a través de la sección transversal de las líneas. Al igual que ellos Meng, y colaboradores [15] y analizaron la microestructura del TiN en la aleación 690TT usando MEB y MET. La prueba de carga se llevó a cabo en la aleación 690TT en agua de 325°C para estudiar el efecto de TiN en el inicio de la corrosión bajo tensión. Se encontraron numerosos TiN del tamaño de micrometros con núcleos de Al_2O_3 y / o MgO y TiN de tamaño submicrométrico. Ellos concluyeron que se podría iniciar el agrietamiento por corrosión bajo tensión en una inclusión de TiN de tamaño micrométrico. La disolución preferencial del Al_2O_3 y / o núcleos de MgO acelera la ruptura de TiN bajo esfuerzo aplicado. El agua caliente entra en contacto con la matriz a través de grietas en el fondo de la picadura, que dan lugar a una rápida iniciación de la grieta.

Por otro lado se ha encontrado que en electrolitos que incluyen cloruros, los aceros inoxidable son propensos a la corrosión por picaduras tal es el caso de Asaduzzaman y colaboradores [16] quienes investigaron el comportamiento de corrosión por picadura del acero inoxidable austenítico en solución acuosa de cloruro mediante la técnica potenciodinámica. La medición del potencial de corrosión (E_{corr}), los experimentos potenciodinámicos, los experimentos de retención potencial en el rango pasivo y el examen microscópico se usaron para la evaluación de las características de corrosión. Los parámetros experimentales fueron la concentración de iones cloruro, el tiempo de inmersión y el potencial de retención anódica. Las mediciones de E_{corr} junto con los exámenes microscópicos sugieren que en o por encima del 3.5% de NaCl a pH 2 se produjeron picaduras en la superficie en ausencia de potencial aplicado después de 6 horas de inmersión. El experimento potenciodinámico revela que el E_{corr} y el potencial de picadura (E_{pit}) disminuyeron y la densidad de corriente en la región pasiva aumentó con el incremento de las concentraciones de iones cloruro. Se encontró una relación lineal entre E_{pit} y las concentraciones de iones cloruro en esta investigación. Las mediciones del potencial de corrosión junto con exámenes microscópicos sugieren que dentro o por encima del 3,5% de solución de NaCl a un valor de pH de 2, la corrosión por picaduras tuvo lugar en la superficie en ausencia de potencial aplicado después de 6 horas de inmersión. Los resultados de la prueba revelaron que el potencial de corrosión y el potencial de picadura disminuyeron y la densidad de corriente en la región pasiva aumentó con el aumento de la concentración de iones cloruro. Se han realizado una variedad de estudios de la tendencia a la corrosión por picaduras en aceros inoxidable y otras aleaciones como lo realizó Yusuke y colaboradores [17], ellos investigaron la corrosión por picadura del acero inoxidable tipo 304 bajo gotas de solución de $MgCl_2$ para aclarar el mecanismo de oxidación en atmósferas marinas. Se realizó una prueba de corrosión por picadura debajo de las gotitas con varias combinaciones del diámetro y grosor (altura) por exposición a una humedad relativa constante. La probabilidad de aparición de corrosión por picadura bajó disminuyendo el diámetro y profundidad. La corrosión por picadura progresó solo cuando el CI excedió 6 M (Humedad relativa <65%). En casi todos los casos, había un pequeño orificio ($\sim 10 \mu m$ de diámetro) en el centro de un solo hueco, que puede ser el rastro de una partícula de inclusión como MnS disuelto. Al igual que Hastuty y colaboradores [18] que realizaron una

prueba de corrosión por picadura a diferentes porcentajes de humedad relativas bajo gotitas de $MgCl_2$ con varios diámetros y espesores, con la finalidad de aclarar la humedad relativa crítica (HRC) para iniciar la corrosión por picadura y el mecanismo de oxidación en un ambiente marino atmosférico, de un acero inoxidable tipo 430 bajo gotas de $MgCl_2$. La probabilidad de picadura disminuyó a medida que el diámetro y espesor fueron disminuidos. Las picaduras progresaron solo cuando la concentración de cloruro excedió los 4 M, que es la concentración de equilibrio a 80% de HRC. En consecuencia, las picaduras en el acero 430 podrían iniciarse cuando la HRC fuera menos del 80%. Quienes también analizaron la resistencia a la corrosión por picadura pero del acero inoxidable austenítico Cr₁₈Mn y 12%N fueron Tzaneva y colaboradores [19] usando una solución de ácido sulfúrico (0.5 M) que contiene iones cloruro (0.5 M). El método potenciodinámico cíclico se ha empleado para investigar los efectos de los iones cloruro y la velocidad de agitación en los potenciales de picadura y repasivación. La microscopía electrónica y óptica, la espectroscopía de difracción de electrones y la espectrometría de absorción atómica se han utilizado para detectar los sitios superficiales susceptibles a la formación de picaduras y el crecimiento de núcleos de picaduras. Los resultados obtenidos con acero al cromo-manganeso-nitrógeno se compararon con los del acero inoxidable austenítico Cr₁₈Ni₉. Estableciendo una similitud en el inicio de la picadura, mientras que la composición del acero no muestra un efecto significativo. El acero Cr₁₈Mn₁₂N es menos propenso a la repasivación en comparación con el acero Cr₁₈Ni₉.

Así mismo Lin y colaboradores [20] desarrollaron pruebas electroquímicas de escaneo de potencial de corrosión e iones de cloruro para el monitoreo del proceso de corrosión localizada en el acero de refuerzo (acero al carbono) en una solución que contiene NaCl. Los resultados indicaron que los iones cloruro (Cl⁻), se adsorbieron y acumularon preferentemente en los sitios imperfectos y/o defectuosos, dando como resultado el inicio y la propagación de la corrosión por picaduras en la superficie del acero de refuerzo. Se utilizó un analizador de microsonda electrónica, para examinar la morfología de la corrosión y la distribución elemental en la ubicación corroída, para investigar los orígenes de la adsorción de Cl⁻ preferencial y la corrosión por picadura. Ellos concluyeron que las inclusiones de sulfuro de manganeso en el acero de refuerzo son los defectos más susceptibles a la corrosión por picadura en una solución que contiene cloruros.

La corrosión localizada en aceros inoxidable es un problema que ha sido estudiado durante décadas, ya que este puede llegar a provocar fallas catastróficas en construcciones donde el material esté operando. Un claro ejemplo es que se han detectado problemas de corrosión por picaduras en los depósitos de agua de algunos hoteles. Para identificar las causas Moreno y colaboradores [21] llevaron a cabo un estudio metalográfico detallado así como de la composición química de los aceros inoxidable austeníticos utilizados en su construcción.

También se realizaron estudios fisicoquímicos y microbiológicos de los productos de corrosión. Encontrando que los problemas de corrosión están relacionados con la incompatibilidad entre el contenido en cloruros del agua y los metales base y de aporte de la soldadura de los tanques. Existen diferentes factores que afectan la resistencia a la corrosión localizada de los aceros inoxidable tales como, el tipo de electrolito al que es expuesto el material, las temperaturas de operación, la cual no solo se alcanza durante el periodo de trabajo del material, también es alcanzado durante los procesos de soldadura utilizado en la construcción. Actualmente se ha propuesto como mejora en los procesos de soldadura la aplicación de un campo magnético, para estudiar los efectos en las propiedades de resistencia a la corrosión. Tal es el caso de Curiel y colaboradores [22] quienes estudiaron los efectos de la aplicación de un campo magnético de baja intensidad durante la soldadura en la microestructura de la ZAT de un acero inoxidable AISI 304 encontrando que el carburo M_7C_3 fue encontrado tanto en el acero inoxidable AISI 304 así como en la ZAT después de haber sido soldado por el proceso de soldadura GMAW y observados mediante microscopía electrónica de transmisión se encontró que alrededor del carburo M_7C_3 se detectó un decaimiento en la concentración de Cr, tanto en el material sin soldar, así como en la ZAT de la soldadura realizada sin aplicación de campo magnético externo. Mientras que después de la soldadura con la presencia de un campo magnético externo de baja intensidad, los perfiles de composición química mostraron que Cr dentro de los carburos exhibía una distribución homogénea y las zonas con contenido reducido de Cr desaparecieron. Esta evidencia sugiere que la interacción electromagnética generada durante la soldadura con campo magnético externo de baja intensidad promueve la difusión de Cr en zonas sensibilizadas [22].

La interacción de campos magnéticos es la que se produce entre el campo magnético generado por la corriente de soldadura, el cual es perpendicular a la misma y el campo magnético externo generado por una bobina externa, la cual genera un campo magnético axial al arco eléctrico.

Un campo magnético aplicado a una soldadura puede desviar el arco por una fuerza electromagnética denominada fuerza de Lorentz en el plano normal a las líneas de campo. La fuerza de Lorentz $F_E = J(E + V \times B)$ es la fuerza que experimenta el arco eléctrico. J representa la densidad de corriente, B la inducción magnética, E el potencial y V la velocidad de las cargas eléctricas. El campo magnético ejerce una fuerza sobre los electrones e iones dentro del arco que hace que el arco pueda ser desviado lejos de la trayectoria normal del arco. El arco de soldadura puede ser desviado hacia adelante, hacia atrás o hacia los lados con respecto al electrodo y la soldadura dependiendo de la dirección del campo magnético externo. Un campo magnético axial paralelo al arco eléctrico, hará que la fuerza de Lorentz sea perpendicular a la componente radial del arco de la piletta de soldadura [23]. Actualmente se ha aplicado en los procesos de soldadura TIG, MIG, en aleaciones de aluminio magnesio, así como también en los procesos de colada continua, reportando muy buenos resultados en su aplicación.

García y colaboradores [24] realizaron un estudio sobre el efecto que produce la agitación electromagnética sobre el refinamiento de grano, ya que el proceso de soldadura por sí mismo genera un campo magnético debido a la corriente de soldadura y en conjunto con el gradiente térmico generado por el arco eléctrico va a producir una microestructura columnar. Sin embargo, si se induce un campo magnético paralelo a la corriente de soldadura, ahora se va a contar con 2 campos magnéticos perpendiculares, generando una distorsión en las fuerzas del campo magnético y con ello se modifica el fenómeno de solidificación y da como resultado un refinamiento en la microestructura en todo el cordón de soldadura, ya que en el centro del cordón también se puede apreciar un grano fino, puesto que hay que tener en mente que la primera fase de solidificación de un acero es la ferrita delta.

Dentro del mismo grupo de trabajo de investigación [25] se ha realizado una soldadura de acero dúplex con diferentes intensidades de flujo magnético entre 0 y 15 mT generado por una bobina externa al proceso de soldadura GMAW, concluyendo que existe una

disminución de metal de soldadura conforme se va incrementando la intensidad del campo magnético, por otro lado, la ZAT reduce su espesor generando con ello que se reduzca la posibilidad de presentarse la corrosión intergranular debido a que tiene menor área expuesta. También aporta un mejoramiento en las propiedades mecánicas de un 5% en comparación con la soldadura de referencia sin campo magnético. Los perfiles de microdureza transversal de las soldaduras revelaron una reducción en la pérdida de endurecimiento en la zona afectada por el calor (ZAT). Se cree que una interacción electromagnética entre el campo magnético externo aplicado y el campo magnético inherente generado por la corriente continua del proceso de soldadura altera el proceso de difusión retardando la cinética del envejecimiento en la ZAT.

Por su parte, Malinosky y colaboradores [26] estudiaron el efecto de la agitación electromagnética en la piletta de soldadura de un acero inoxidable AISI 310 y observaron que el campo magnético a diferentes frecuencias modificaba la forma de la piletta de soldadura debido a la fuerza de Lorentz, así mismo favorece el refinamiento de grano debido a que se fragmentan las dendritas durante la solidificación dando lugar a la formación de una segunda microestructura equiaxiada. Realizando pruebas con varias intensidades de campo magnético y se apreció que después de 15 mT la apariencia del cordón no es muy buena debido a que ya existe una marcada distorsión del cordón de soldadura por efecto de la intensidad del campo magnético.

La aplicación de un campo magnético aplicado de manera conjunta a un proceso de soldadura fue estudiado por Watanabe y colaboradores [27] quienes estudiaron el efecto de un campo magnético en la zona fundida de un acero inoxidable por el método de soldadura de puntos y realizaron estudios en la ZAT. Utilizaron un acero inoxidable 301 con deformación y sin deformación. Aplicando un campo magnético durante la soldadura de 2T, realizando solo un recargue de manera perpendicular a la dirección de la aplicación de la soldadura, ya que no hubo unión con otra placa o material. Ellos mencionan que en la soldadura con campo magnético y sin campo magnético existió una diferencia, en las piezas con campo magnético se observa una mayor zona de metal fundido y la atribuyen a la fuerza de Lorentz que actúa a lo largo de la superficie del material. Esta fuerza actúa sobre partículas cargadas perturbando su carga y con esto genera una influencia sobre el metal fundido.

Para determinar si la posición del campo magnético tiene efecto sobre este fenómeno repitieron el experimento, pero aplicando el campo magnético paralelo y perpendicular a la dirección de la soldadura. Determinaron que la fuerza de Lorentz no actúa cuando el campo aplicado es paralelo a la dirección de la soldadura, generando una ZAT mayor en esta configuración en comparación con la ZAT generada cuando el campo se aplica perpendicular a la dirección de la soldadura. Muestran también que la ZAT es menor en la soldadura de las placas con deformación donde se aplicó el campo magnético de manera perpendicular a la dirección de la soldadura [27].

2. ASPECTOS GENERALES EN LOS ACEROS INOXIDABLES

2.1. Introducción

Los aceros inoxidable tienen un extenso grupo en su clasificación dependiendo del tipo de fase predominante, por lo cual existen tres grupos principales, los cuales son: 1. Aceros inoxidable ferríticos, 2. Aceros inoxidable martensíticos y 3. Aceros inoxidable austeníticos, entre este último grupo se encuentran los aceros inoxidable estabilizados, los cuales contienen en su composición química Nb y Ti, elementos formadores de carburos a elevadas temperaturas, los cuales fueron adicionados con la finalidad de atrapar el carbono y evitar la formación de carburos de cromo del tipo $M_{23}C_6$ o M_7C_3 entre el rango de temperaturas de 450-850 °C. Esto es debido a que los carburos de cromo atrapan un alto porcentaje del cromo empobreciendo el contenido de este elemento a su alrededor y propiciando la corrosión intergranular. Por estas razones se adicionaron los elementos estabilizadores para minimizar el problema de corrosión localizada en los aceros inoxidable austeníticos comunes [28].

En la actualidad se ha ido incrementando la clasificación de estos aceros a 4. Superausteníticos incrementando los elementos estabilizadores de la fase austenítica, como con el Ni y el Nitrógeno (N), así como también el Mo y por consiguiente el Cr que, aunque este elemento estabiliza la fase ferrítica es el que le da al acero el mayor efecto de inoxidable.

Así mismo también se han desarrollado los aceros dúplex, los cuales han combinado dos fases la ferrita delta y la austenita, para lo cual el cromo ha sido incrementado. Obteniéndose una tendencia de equiparar un 50% δ /50% γ con mayor precisión en su composición química que los anteriores aceros dúplex y por consiguiente mayores propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión [28].

2.2. Corrosión

La corrosión es el ataque destructivo de un metal por su reacción con el medio ambiente.

La corrosión es un proceso electroquímico. Es decir, la corrosión normalmente no se produce por la acción química directa de la reacción de un metal con su entorno, sino más bien a través de la operación de reacciones electroquímicas de media celda acopladas.

Una reacción de media celda es aquella en la que los electrones aparecen en un lado u otro de la reacción tal como está escrito.

Si los electrones son productos (lado derecho de la reacción), entonces la reacción semicelda es una reacción de oxidación, si los electrones son reactivos (lado izquierdo de la reacción), entonces la reacción de media celda es una reacción de reducción. En la figura 2.1 se esquematizan estas dos reacciones [29], y en la figura 2.2 se especifican las dos reacciones acopladas para una superficie metálica en sitios diferentes.

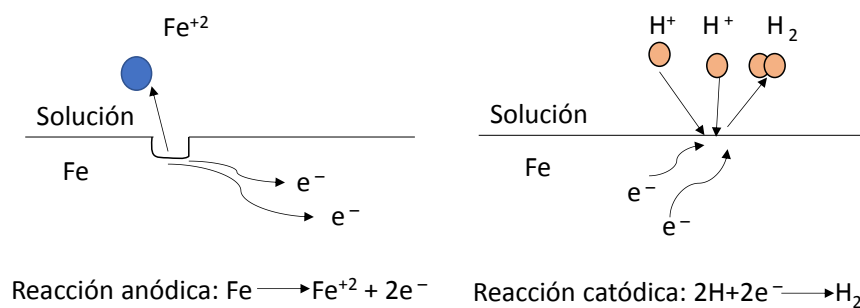


Figura 2.1. Esquema de la reacción anódica y reacción catódica [29].

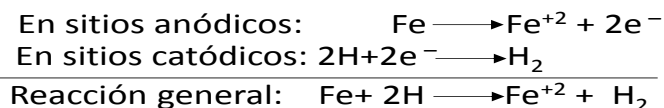
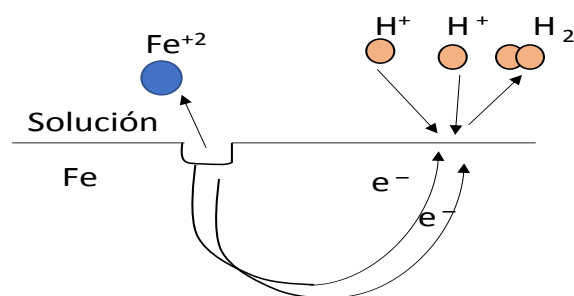


Figura 2.2. Reacciones electroquímicas acopladas que ocurren en diferentes sitios en la misma superficie metálica para el hierro en un ácido. Los electrones perdidos por la oxidación de los átomos de Fe se consumen en la reducción de dos iones H^+ para formar gas hidrógeno (H_2) [29].

La razón por la que dos reacciones electroquímicas diferentes de la mitad de las celdas pueden ocurrir en la misma superficie del metal se encuentra en la naturaleza de la heterogeneidad de la superficie metálica. Las superficies metálicas policristalinas contienen una gran formación de sitios energéticos que se deben a la existencia de diversas caras cristalinas (es decir, granos) y límites de grano.

Además, puede haber otros defectos tales como aristas, sitios de dislocaciones, dislocaciones de tornillo y defectos puntuales como lo ilustra la figura 2.3. Además, pueden existir inclusiones superficiales debido a la presencia de átomos de impurezas o a la adsorción de iones de la solución para cambiar la energía superficial del metal subyacente [29].



Figura 2.3. Heterogeneidad de la superficie de un metal mostrando varios tipos de imperfecciones [29] .

Los átomos de metal en los sitios de mayor energía son más propensos a pasar a la solución. Estos sitios energéticos incluyen átomos situados en los bordes y esquinas de los planos cristalinos, por ejemplo. Las superficies bajo tensión también contienen átomos que son reactivos porque tienen un entorno cristalino menos estable. Cuando un metal es trabajado o conformado en frío, la red metálica se tensa y los átomos de esa región tienden a entrar en solución más fácilmente que los átomos en las regiones no restringidas. Una vez que se inicia el proceso de disolución del metal, se establece una nueva distribución de energía de los sitios. Entonces, las posiciones de los sitios superficiales anódicos y catódicos cambian aleatoriamente con el tiempo de modo que el efecto global es uniforme en la corrosión del metal [29].

2.3. Corrosión en aceros inoxidables.

La clasificación más frecuente de la corrosión es probablemente las ocho formas presentadas por Fontana y Greene [30] quienes las ubicaron de la forma siguiente: ataque uniforme, corrosión por hendidura, picaduras, corrosión intergranular, lixiviación selectiva, corrosión erosiva, corrosión fatiga y daño por hidrógeno. Esta clasificación de la corrosión se basó en características visuales de la morfología de ataque. Las observaciones introductorias de Fontana y Greene en su capítulo sobre las formas de corrosión indican que esta clasificación es arbitraria y que muchas de las formas están interrelacionadas, haciendo imposible la distinción exacta. Otras clasificaciones importantes de autores como Uhlig y Evans [31] han evitado un formato de clasificación y simplemente han denominado tipos clásicos de corrosión (por ejemplo, corrosión por picaduras y grietas), ya que se refieren a metales y aleaciones específicos.

Por otra parte, entre los modificadores más importantes en la composición de los aceros inoxidables que mejoran la resistencia a la corrosión son: a) molibdeno, o molibdeno más hidrógeno para mejorar la resistencia a la corrosión por picado y por hendidura, b) bajos contenidos de carbono o estabilizando con titanio o niobio más tantalio para reducir la corrosión intergranular en los materiales soldados, c) níquel y cromo para mejorar la

resistencia a la oxidación a altas temperaturas y por ultimo d) adición de níquel para mejorar la resistencia a la corrosión bajo esfuerzos [32].

Por ejemplo, el acero 304 es el grado más utilizado para propósitos generales, es ampliamente usado en aplicaciones que requieren una buena combinación de resistencia a la corrosión y formabilidad [32]. En general existen dos tipos de corrosión: la corrosión general (o uniforme) y la corrosión localizada.

Corrosión General. Se define como un ataque corrosivo dominado por un adelgazamiento uniforme. Aunque el ataque a altas temperaturas en entornos gaseosos, metales líquidos y sales fundidas puede manifestarse como formas de corrosión, tales como el agrietamiento por corrosión por tensión, el ataque a altas temperaturas ha entrado en la clasificación de "Corrosión General", ya que a menudo está dominado por el adelgazamiento uniforme. Así mismo la corrosión galvánica puede ser altamente localizada, pero si el área anódica fuera grande y existiera un electrolito altamente conductor, el adelgazamiento uniforme ocurriría.

Corrosión localizada. La corrosión es influenciada por el metal, se clasificó, así como resultado del papel significativo que desempeña la metalurgia en estas formas de ataque. Es bien sabido que la metalurgia es importante en todas las formas de corrosión, pero esta con el fin de hacer hincapié en su papel en estas formas específicas de ataque.

La degradación asistida mecánicamente agrupa aquellas formas de corrosión que contienen un componente mecánico, tal como velocidad, abrasión e hidrodinámica, que tiene un efecto significativo en el comportamiento de la corrosión. La corrosión fue incluida en esta categoría debido a los estados de tensión dinámica; sin embargo, podría clasificarse fácilmente como una forma de corrosión inducida por el medio ambiente [31]. El esquema de la figura 2.4 ilustra la clasificación de los procesos de corrosión.

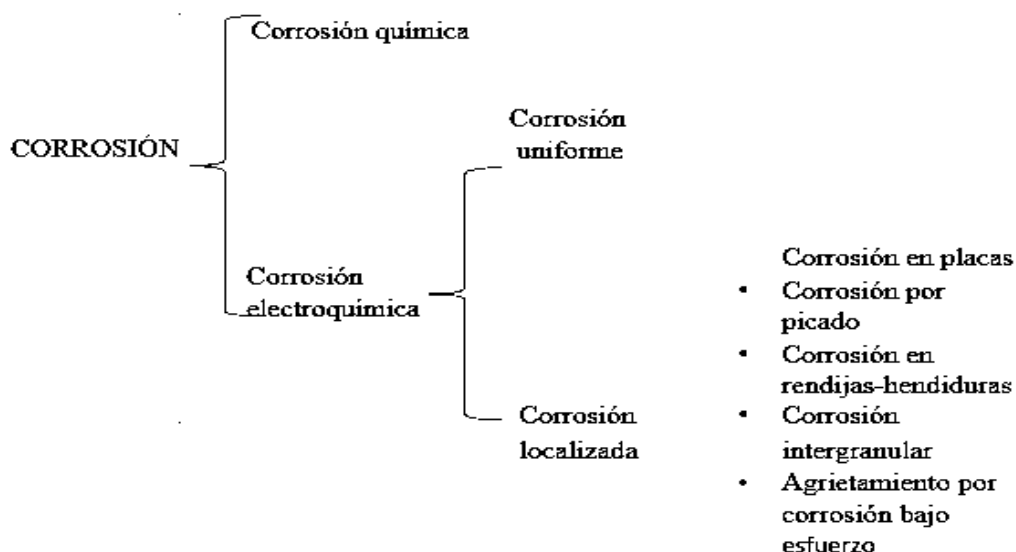


Figura 2.4. Clasificación de los procesos de corrosión

[31].

El comportamiento de la corrosión localizada de diferentes aceros inoxidables austeníticos en diferentes ambientes de importancia industrial, como ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido clorhídrico, agua de mar, álcalis entre otros son ejemplos de electrolitos que tienden a someter a los aceros inoxidables a la corrosión. La corrosión química estudia todos aquellos casos en los que el metal reacciona con un medio no iónico (oxidación en aire a alta temperatura, reacción con una solución de yodo en tetracloruro de carbono, etc.).

2.3.1 Pasivación

Uno de los medios más eficaces de protección contra la corrosión es el uso de metales o aleaciones que tienen porcentajes de corrosión inherentemente bajos en una solución debido a la existencia de una película pasiva de óxido.

Como señaló Macdonald [33], los metales como el hierro, el níquel, el cromo y el aluminio son todos inherentemente reactivos, como lo demuestra el hecho de que se producen en la naturaleza como sus minerales en lugar de forma elemental. Sin embargo, estos metales se usan en la industria porque reaccionan con agua y / u oxígeno para formar películas estables de óxido pasivo [29].

La pasividad es el origen de la utilidad de todas las aleaciones resistentes a la corrosión. Mientras la pasividad se puede definir de varias maneras, dos se han vuelto generalmente aceptados:

1. Un metal es pasivo si resiste sustancialmente a la corrosión en un ambiente donde existe una gran fuerza motriz termodinámica para su oxidación (También conocida como pasividad de película gruesa).
2. Un metal es pasivo si, al aumentar su potencial a valores más positivos, el porcentaje de disolución disminuye, exhibiendo tasas bajas a altos potenciales (También conocida como pasividad de película delgada). Ejemplos de combinaciones de materiales y soluciones que entran dentro de la primera definición son Pb en H_2SO_4 y Mg o Al en agua. Estos materiales pueden ser considerados por tener pendientes anódicas muy altas de Tafel en estas soluciones (casi infinitas). Así grandes aumentos de potencial no causan aumentos significativos en la tasa de disolución.

Por otra parte, combinaciones metal-solución tales como níquel, molibdeno o cromo en ácido sulfúrico se clasificarían como pasivo de acuerdo con el segundo criterio. Para estos materiales, se puede pensar que la pendiente de Tafel tiene una dependencia potencial [34].

La pasividad de la película gruesa (es decir, la protección de una superficie metálica por una película de espesor visible) puede ser debido a la formación de óxido o precipitación de la película de sal. La precipitación puede en algunos casos ser un precursor para una fina película pasiva o proporcionar una protección adecuada por sí sola. La precipitación de $FeSO_4$ como precursor de Fe_2O_3 se ha observado para el Fe en ácido. Además, Beck demostró que el Ti inicialmente pasiva por precipitación de $TiCl_3$ en HCl [35], mientras que Carraza y Galvele [36] han postulado algo similar para el tipo 304 SS en soluciones de cloruro ácido. Mayne y Menter [37] mostraron que la película pasiva sobre Fe en 0.1 N Na_2HPO_4 consiste en óxido férrico con partículas de $FePO_4$ incrustadas dentro de ella, mostrando en algunos casos, una película gruesa y una pasividad de película delgada.

Lo que no parece totalmente claro es el mecanismo de pasar del estado activo al estado pasivo. En algunos casos (la plata en cloruros, plomo en sulfatos) se sabe que se forman núcleos del producto pasivante que se extienden sobre la superficie metálica hasta cubrirla. El estudio de los transientes corriente-tiempo, a potencial constante, permite determinar el

mecanismo de crecimiento de estos núcleos del material pasivante. Sin embargo, en un gran número de casos, en particular con el hierro y el acero inoxidable, la explicación de la pasivación como un proceso de nucleación y crecimiento de óxido no parece suficiente por la rapidez del proceso. Se cree que en tales casos la pasivación aparece por formación de una monocapa de óxido o hidróxido del metal en disolución [38]. Hoar y Schwabe [39] visualizan en formas similares la aparición de la pasivación. Según estos autores, al subir el potencial de un metal la reacción de formación directa del óxido a partir del metal se vuelve termodinámicamente posible, y finalmente entra en competencia con la reacción de disolución del metal. Según Hoar [39] los átomos de la superficie de un metal, expuestos a una solución acuosa diluida que no contenga iones fácilmente adsorbibles, están en contacto con moléculas de agua absorbida. A potenciales más positivos que el potencial de carga cero (se refiere a la escala real de potenciales metal-solución, no a la escala arbitraria del electrodo de hidrógeno) los dipolos del agua están orientados con el oxígeno cercano al metal. Por encima del potencial termodinámico de formación del óxido, un proceso fácil, cinética y atomísticamente, es la pérdida de protones hacia otras moléculas de agua y la toma de átomos de metal. Esta reacción podría ocurrir sobre cualquier punto de la superficie, no necesitando la presencia de sitios activos. De esta manera la reacción de pasivación, al poder localizarse en cualquier punto de la superficie, sería mucho más rápida que la de disolución activa, la cual se localiza en los "sitios activos". En base a esto, dice Hoar, la reacción de pasivación puede ser varios órdenes de magnitud más rápida que la de disolución. El mecanismo descrito por Hoar está encarado desde un punto de vista atomístico, pero es cualitativo. Schwabe en cambio trata de obtener una confirmación cuantitativa de esta descripción. Basándose en la suposición de dos reacciones que compiten entre sí, la de disolución del metal y la de formación del óxido, traza curvas de pasivación para el níquel que se aproximan mucho a los valores experimentales.

2.3.2. Corrosión Intergranular

La precipitación de soluciones sólidas inestables generalmente se inicia en límites de grano ya que estos proporcionan rutas de difusión de corto alcance y sitios de nucleación para la precipitación de fases. Acompañando estos procesos están los gradientes de composición química asociados con el agotamiento de solutos en zonas que se extienden desde los

límites de grano y las interfaces de fase precipitada en granos adyacentes. El resultado es una composición más baja de especies difusoras en solución sólida en estas interfaces y adyacentes a ellas que puede ser suficiente para permitir la corrosión en estas regiones localizadas.

Los aceros inoxidable austeníticos son aquellos a los cuales la corrosión intergranular puede ser uno de los principales problemas que afectan en su uso satisfactorio. El problema se encuentra con mayor frecuencia como resultado de la soldadura, pero también puede ser el resultado de un recocido de alivio de tensión o tratamientos térmicos incorrectos. La corrosión intergranular también puede ocurrir en aceros inoxidable ferríticos y en aleaciones a base de níquel y aluminio.

El elemento de aleación más influyente en la susceptibilidad a la corrosión intergranular es el carbono, ya que puede reaccionar con cromo para formar un carburo en los límites de grano del acero. Tal es el caso del carburo Cr_{23}C_6 , y en presencia de hierro, se tiene un carburo que contiene hierro, $(\text{Cr}, \text{Fe})_{23}\text{C}_6$, que contiene 60 a 70% en peso de cromo. Como consecuencia de este alto contenido de cromo, la precipitación se acompaña mediante la disminución de una cantidad de cromo de la matriz de austenita en ambos lados del precipitado del límite del grano. Si el contenido de cromo se reduce a valores que ya no son compatibles con la formación de película pasiva, los entornos que normalmente crean pasividad y bajos porcentajes de corrosión producirán corrosión intergranular [40].

Uno de los principales problemas asociados con los aceros inoxidable austeníticos es su susceptibilidad a la corrosión intergranular debido a la sensibilización. Cuando un acero inoxidable austenítico es expuesto a medios corrosivos y tiene zonas empobrecidas de cromo se da lugar a la corrosión intergranular.

Los aceros inoxidable austeníticos se utilizan en la industria petroquímica por su excelente resistencia a la corrosión y características mecánicas; sin embargo, se han producido fallas inesperadas en equipos industriales en determinadas condiciones de servicios, siendo una de las causas principales la corrosión intergranular cuando este acero se encuentra en estado sensibilizado y en contacto con soluciones corrosivas.

La corrosión intergranular es una forma de ataque localizado en el que una zona se corroe preferentemente a lo largo de los límites de grano de un metal. A menudo se inicia en la superficie y procede por la acción inmediata de una celda local formada en el límite grano. Aunque el mecanismo de corrosión intergranular varía con cada sistema de metal su apariencia física en el nivel microscópico es bastante similar para la mayoría de los sistemas. Los efectos de esta forma de ataque sobre las propiedades mecánicas pueden ser extremadamente dañinas. En estos casos, la fuerza motriz es una diferencia en el potencial de corrosión que se desarrolla entre el límite del grano y los granos adyacentes del material [41]. La diferencia de potencial puede ser causada por una diferencia en la composición química entre las dos zonas. Esto puede desarrollarse como resultado de la migración de impurezas o elementos de aleación en una aleación a los límites del grano. Si la concentración de elementos de aleación en la región del límite de grano es suficiente, una segunda fase o constituyente puede separarse o precipitarse. Esto puede tener un potencial de corrosión diferente al del de los granos (o matriz) y causa que se forme una celda local. El constituyente puede ser anódico, catódico o neutro respecto al metal base o a la zona adyacente. Ejemplos de constituyentes anódicos son las fases intermetálicas Mg_5Al_8 y $MgZn_2$ en aleaciones de aluminio y Fe_4N en aleaciones de hierro. Ejemplos de constituyentes catódicos son $FeAl_3$ y $CuAl_2$ en aleaciones de aluminio y Fe_3C en aleaciones de hierro. Ejemplos de constituyen Mg_2Si y $MnAl_6$ en aleaciones de aluminio y Mo_6C y W_6C en aleaciones Ni-Cr-Mo forjadas [41].

2.3.3. Corrosión por picaduras.

Probablemente el tipo más común de corrosión localizada es la picadura, que en pequeños volúmenes de metal son eliminados por la corrosión de ciertas áreas en la superficie para producir picaduras que pueden culminar en perforación completa de una tubería. Una pequeña picadura insignificante con pérdida de metal infinitesimal puede progresar conduciendo al colapso de un sistema mecánico completo [41].

La corrosión por picaduras puede ocurrir en una superficie metálica estancada o de movimiento líquido lento. También puede ser el primer paso en la corrosión en grietas. Las picaduras se consideran más peligrosas que la corrosión uniforme porque el daño es más

difícil de detectar, predecir y diseñar. Una picadura pequeña y estrecha con una pérdida de metal mínima puede conducir a la falla de todo un sistema de ingeniería. Solo una pequeña cantidad del metal está corroído, pero las perforaciones pueden llevar a una costosa reparación de equipo caro.

Las cavidades con picaduras pueden llenarse con productos de corrosión y formar tapas sobre las cavidades de una picadura a veces creando nódulos o tubérculos.

Si bien las formas de las picaduras varían ampliamente, por lo general son más o menos en forma de platillo, cónico o hemisférico para acero y muchas aleaciones. Los siguientes son algunos factores que contribuyen a la iniciación y propagación de la corrosión por picadura:

- Daño químico o mecánico localizado en la película de óxido protectora
- Factores de la química del agua que pueden causar la descomposición de un pasivo película como acidez, bajas concentraciones de oxígeno disuelto que tienden a hacer que una película protectora de óxido sea menos estable y altas concentraciones de cloruro.
- Daño localizado o aplicación deficiente de una capa protectora.
- La presencia de uniformidades en la estructura metálica de la componente, por ejemplo, inclusiones no metálicas.

La complejidad en las interacciones entre estos factores pueden causar diferencias sobre cómo la corrosión por picadura se iniciará y se desarrollará en situaciones reales. El cobre, por ejemplo, un material relativamente simple en términos de su metalurgia, puede sufrir tres tipos bien documentados de corrosión por picaduras dependiendo de las condiciones específicas en el agua que lleva: Las picaduras tipo I están asociadas con aguas duras o moderadamente duras con un pH entre 7 y 7.8, y es más probable que ocurra en agua fría. La picadura es profunda y angosta, y da como resultado una falla en tubería. La picadura tipo II ocurre solo en ciertas aguas blandas, con un pH por debajo 7.2 y ocurre raramente en temperaturas inferiores a 60 ° C. La picadura que ocurre es más estrecha que el Tipo I, pero aún puede resultar en fallas en tubería. Las picaduras tipo III ocurren en aguas blandas frías que tienen un pH superior a 8.0. Es una forma más generalizada de picadura, que tiende a ser amplia y poco profundo y da como resultado agua azul, emisiones de subproductos o bloqueo de tubería. La importancia práctica de la corrosión por picadura depende del espesor del metal y en el porcentaje de penetración. En general, el porcentaje de

penetración disminuye si aumenta el número de picaduras. Esto es porque las picaduras adyacentes tienen que compartir el área catódica adyacente disponible, que controla la corriente de corrosión que puede fluir. Una picadura puede ir a través de cuatro etapas separadas: (1) iniciación, (2) propagación, (3) terminación, y (4) reiniciación [41].

2.4. Técnicas electroquímicas

2.4.1. Introducción a las técnicas electroquímicas

La corrosión intergranular es bajo control anódico (el ataque es determinado por la disponibilidad de los sitios anódicos en los límites de grano). Por lo tanto sería de esperar que la curva de polarización anódica de un acero inoxidable sensibilizado fuera diferente a la de un material no sensibilizado. Esto es evidente en la Figura 2.5 ya que uno de los cambios en las medidas más grandes es en el área de la definición de la nariz correspondiendo a la transición activo-pasivo. La sensibilización incrementa en el área definiendo la nariz anódica las cuales son particularmente pronunciadas en curvas obtenidas por inversión (reactivación) explorando en soluciones que contienen H_2SO_4 y KSCN, los cuales forman las bases para las técnicas de polarización potenciodinámica de reactivación (REP) utilizadas para medir el grado de sensibilización. Dos pruebas fueron desarrolladas para medir el grado de sensibilidad: técnica de polarización potenciodinámica de reactivación de un solo ciclo y de doble ciclo [32].

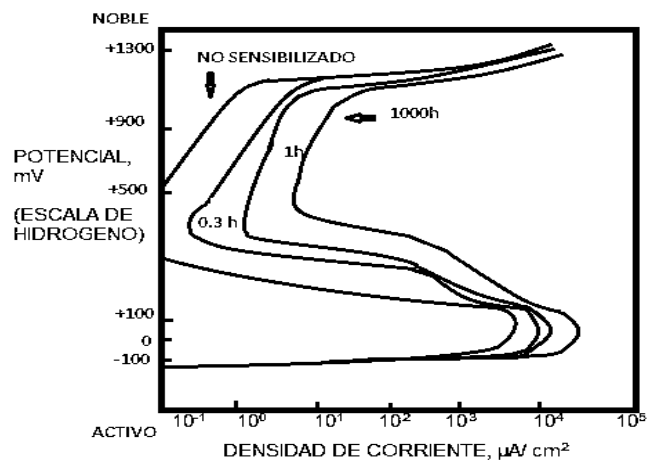


Figura 2.5. Curvas de polarización anódica de una acero inoxidable 304 en una solución 2N H_2SO_4 a $90^\circ C$ después del sensibilizado a $650^\circ C$ por varios tiempos [32].

2.4.2. Técnica de polarización potenciodinámica de reactivación de un solo ciclo (REP)

Las técnicas electroquímicas están destinadas a establecer una combinación de aleación-medio ambiente, dará lugar a picaduras basándose en la comparación del potencial de corrosión (E_{corr}), con el potencial de picado (E_p), como se ilustra en la Figura 2.6 generalmente el E_p se mide de la curva de polarización anódica [32].

Para que las picaduras ocurran dependerá de la separación de E_{corr} y E_p . Si E_{corr} está cerca de E_p , cualquier pequeño cambio en el poder oxidante de la solución, tales como la introducción de trazas de oxidantes (férico o iones cúpricos), puede producir picado mediante la reducción de la separación entre E_{corr} y E_p . Puesto que el valor de E_{corr} de los aceros inoxidables en soluciones cloruro oxidantes no puede cambiar significativamente de aleación a aleación, se ha hecho habitual para equiparar resistencia a las picaduras simplemente con el valor absoluto de E_p en vez de $E_p - E_{corr}$.

Es generalmente aceptado que el valor de E_p , entre más noble tiene mejor resistencia al picado. El desplazamiento de E_{corr} hacia arriba en las curvas de polarización, es decir haciéndolo más noble, está relacionado con el engrosamiento de la película pasiva y el cambio de composición de esta misma. En ambientes naturales que contienen microbios (agua de mar), el ennoblecimiento del potencial de corrosión es debido, en gran parte, al desarrollo de una biopelícula sobre la superficie de un acero inoxidable [32].

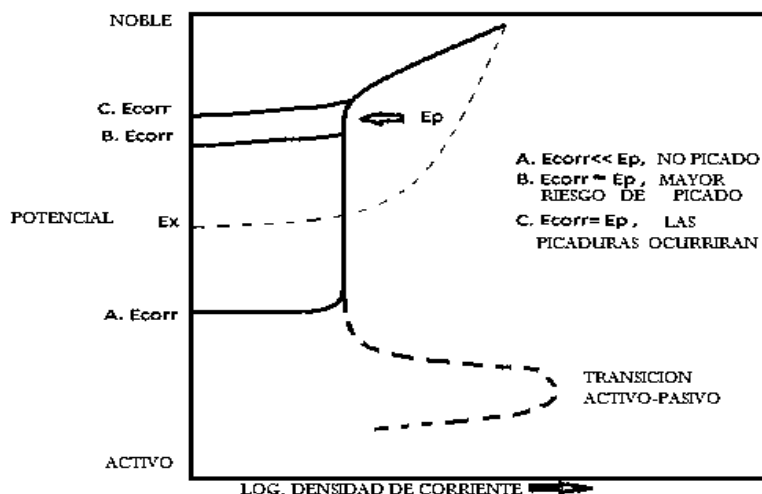


Figura 2.6. Curva de polarización ilustrando las condiciones bajo las cuales el picado puede o no puede ocurrir [32].

El procedimiento de esta prueba, la cual está estandarizada por la ASTM como G108, fue desarrollada en varios estudios entre estos a un acero inoxidable 304 y 304L. Para este acero después de que se estableció el potencial de corrosión, E_{corr} aproximado -400mV vs electrodo de calomel saturado (E.C.S), manteniendo por 2 minutos, el potencial de la muestra es elevado a $+200\text{ mV}$ vs E.C.S., la cual está en el rango del potencial pasivo, por 2 minutos. Después del estado de pasivación, el potencial regresa a E_{corr} en un rango constante de 6 V/h por encima de un periodo de 6 minutos. Esta disminución obedece a la reactivación de la muestra, que implican la degradación preferencial de la película pasiva que cubre la región de cromo-agotado del material. A consecuencia de esto, un largo (único) bucle es generado en la curva de potencial vs corriente tal como es mostrada en la Figura 2.7 [32].

El área bajo este bucle es proporcional a la carga, Q ; en coulombs, gastada en reactivación y es usada como una medida de sensibilización. En un material no sensibilizado la película pasiva permanece intacta, y el tamaño del bucle es relativamente pequeño.

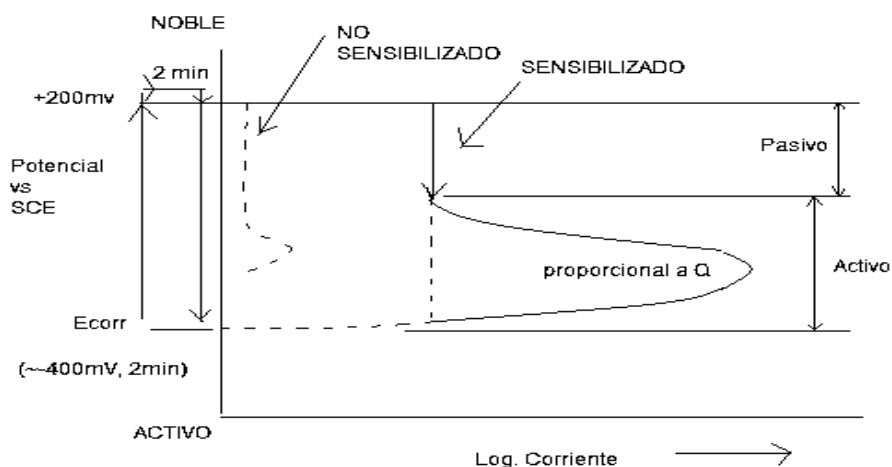


Figura 2.7. Diagrama esquemático que describe el proceso de la técnica polarización potenciodinámica de reactivación de un solo ciclo (EPR test) para aceros inoxidable del tipo 304 y 304L [32].

2.4.3. Técnica polarización potenciodinámica de reactivación de doble ciclo (REPDC)

A pesar de que el desarrollo de la técnica REP representó un gran avance en la determinación cuantitativa, rápida y no destructiva del grado de sensibilización de los aceros inoxidables y de que se utilizó por cerca de 20 años la influencia de factores como el acabado superficial, la temperatura, y el tamaño de grano la hacían relativamente complicada para ser efectuada en campo debido a la dificultad para controlar dichos factores. La medición de la cantidad de carga eléctrica (coulombs) generada durante la reactivación electroquímica de un potencial en el rango pasivo al potencial de corrosión se ha utilizado para detectar susceptibilidad al ataque intergranular asociado con la precipitación de carburos de cromo en los límites de grano [32]. Tal es el caso del estudio realizado por Majidi [6]. En este estudio se realizó una técnica llamada REPDC en la cual la superficie es primero polarizada anódicamente a través de la región activa antes de la exploración de reactivación en la dirección opuesta. En este ensayo, el grado de sensibilización se mide por la relación de las corrientes máximas de reactivación (I_r) y activación (I_a) obtenidas. Se han investigado las características del método REPDC es independiente de la superficie así como la presencia de picaduras aleatorias; es más reproducible que el REP y menos sensible a las variaciones en la velocidad de exploración

y en la composición de la solución. Eso proporciona un método cuantitativo y no destructivo para detectar grados relativamente leves de sensibilización que coinciden con las especificaciones metalográficas obtenidas en el ensayo de grabado con ácido oxálico [6].

En 1980 Akashi [8] desarrolla un nuevo procedimiento para la prueba en el cual el barrido de potencial de reactivación es seguido por un barrido anódico (polarización anódica) desde el potencial de corrosión hasta el de pasivación. Como resultado se obtienen dos curvas, una correspondiente a la polarización anódica y otra resultante de la reactivación y en vez de utilizar la carga integrada bajo la curva, se emplea como criterio de evaluación la relación de las corrientes máximas de reactivación (I_r) y activación (I_a) obtenidas.

En esta prueba, la muestra del acero inoxidable, es primero polarizada anódicamente a través de la región activa antes de la reactivación en la dirección inversa como lo ilustra la figura 2.8. El grado de sensibilización es medido por determinación de la relación de corriente máxima generada por el barrido de reactivación (reversa) a el barrido anódico (adelante), I_r/I_a .

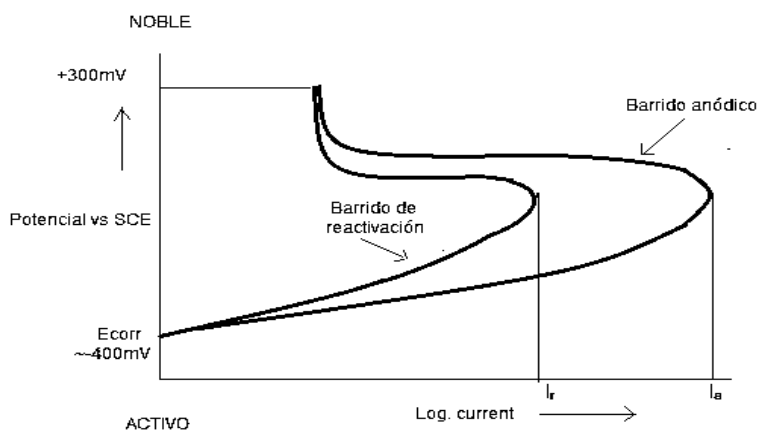


Figura 2.8. Diagrama esquemático describiendo el proceso de la técnica la polarización potenciodinámica de reactivación de doble ciclo (REP) [32].

La composición de la solución, la temperatura de prueba, y el rango de examinación son los mismos en la curva de un solo ciclo. Las evaluaciones de esta prueba que se hicieron a un acero inoxidable tipo 304, I_a es relativamente propenso a la sensibilización, mientras que I_r

es muy pequeño (10^{-6} Amperes) para muestras con recocido de disolución pero incrementa hasta valores tan altos como 10^{-2} Amperes para especímenes severamente sensibilizados.

2.5. Soldabilidad de los aceros inoxidables austeníticos

En una unión soldada podemos apreciar macrográficamente dos partes distintas: la zona fundida, constituida por el material depositado y el metal base. El cordón de soldadura está formado a partir del estado líquido sufre, durante la fusión, un cierto número de transformaciones que son de tipo químico, físico o estructural [42].

Entre la temperatura de fusión del cordón de soldadura y el metal base, hay una gama completa de temperaturas, entre las que, a cierta distancia del cordón se encuentran a aquellas que favorecen la precipitación de carburos. Así que, paralelamente al cordón de soldadura existe una zona sensible a la corrosión intercrystalina. La fusión durante la soldadura puede producir la reacción de uno o más elementos aleantes y por esta razón, la modificación de las características mecánicas o químicas de la unión [42]. Este fenómeno es muy común en la soldabilidad de los aceros inoxidables austeníticos al cromo-níquel, en los que la precipitación se produce en el metal base en la zona de temperaturas comprendidas entre los 500 y 850°C, siendo el compuesto que sale de la solución, el carburo de cromo [42].

Algunas propiedades de los aceros inoxidables austeníticos, las cuales afectan también indirectamente a la soldabilidad de estos aceros ya que tienen un elevado coeficiente de expansión térmica y una baja conductividad térmica respecto a los aceros ferríticos, con lo que se producen al soldarlos mayores tensiones residuales, acumulación de calor en las zonas de uniones soldadas y mayor deformación de las piezas. Esto es de consideración importante a la hora de diseñar una secuencia correcta de soldadura con la que se debe pretender disminuir al mínimo estos efectos que, de lo contrario, podrían resultar perjudiciales o representar graves contratiempos [43].

En cuanto a los problemas posibles relacionados con efectos de precipitación y segregaciones químicas producidas durante la soldadura, estos pueden minimizarse con el control de la metalurgia del metal base, la práctica de la soldadura y la selección de los

consumibles adecuados. Los principales precipitados que aparecen en la soldadura de los aceros inoxidable austeníticos son: Ferrita- δ , fase σ , y carburos $M_{23}C_6$ y M_7C_3 . La fase σ se usa para describir una gama de precipitados ricos en cromo y molibdeno, que pueden precipitar directamente en el depósito de soldadura, pero que se forman preferencialmente desde la ferrita- δ en los aceros que contienen molibdeno. Esta ferrita- δ se transforma a fases intermetálicas, como σ y χ a temperaturas entre 500 y 850°C para la fase σ y de 650 a 950°C para la fase χ . La proporción de precipitación de estas fases aumenta con el contenido de cromo y molibdeno, y reducen considerablemente la tenacidad, ductilidad y resistencia a la corrosión de estos aceros. Por este motivo, el consumible del tipo AWS 316 se formula con mayor contenido de cromo y menor de molibdeno respecto del material base, con el objeto de minimizar la aparición de fase σ [44].

La precipitación de carburos del tipo $M_{23}C_6$ y M_7C_3 no suele ser un problema en el depósito de soldadura, debido a que los consumibles tienen, por lo general, un bajo contenido de carbono, o bien están estabilizados en los grados AISI 321 y 347; pero en cambio, la precipitación de $M_{23}C_6$ y M_6C_3 produce un fenómeno bien conocido de corrosión en la ZAT por la soldadura. Lógicamente, cuanto más aporte térmico produzca el procedimiento de soldadura y cuanto mayor contenido en carbono tenga el metal base, más apreciable será este fenómeno. O bien, en caso de emplearse aceros con contenidos de carbono superiores, debe realizarse un post-tratamiento de soldadura para la redisolución de carburos y recuperar así la resistencia a la corrosión de la pieza soldada [44].

A veces, estos defectos de precipitación pueden no afectar sensiblemente las propiedades mecánicas del material soldado, aunque si se dieran en gran extensión, dependiendo de las condiciones de servicio del material (temperatura y medio), hay probabilidades de fallos catastróficos del mismo. Además, si este defecto se diera en pequeña extensión, pero de forma apreciable, puede verse afectada la resistencia a la corrosión del material, ya que cada defecto es un posible foco de iniciación de picaduras u otros tipos de corrosión [44].

Otro problema asociado a la soldadura de aceros inoxidable super austeníticos son las segregaciones químicas de bajo punto de fusión en borde de grano, y mayoritariamente en el centro de los cordones pueden crear una pérdida de ductilidad del material en esas áreas, que se traduce en fisuración "en caliente", sobre todo en los aceros super austeníticos (como es el caso del AISI 310). Para evitar este fenómeno, los consumibles de soldadura están calculados con composición química tal que el depósito contenga un cierto porcentaje de fase ferrita- δ , que proporciona mayor resistencia mecánica y evita este tipo de fisuración "en caliente" [44].

En los casos en que se requiera una mayor proporción de esta fase, es esencial cuidar el aporte de nitrógeno en los procesos de arco eléctrico abierto, pues éste es un elemento estabilizador de la fase austenítica [44].

2.5.1. Zona afectada térmicamente.

La ZAT en aceros inoxidable austeníticos, depende de la composición y de la microestructura del metal base [45]. Las reacciones que pueden ocurrir en las aleaciones austeníticas son:

- Crecimiento de grano.

La mayoría de los aceros inoxidable se sueldan en condiciones de recocido o laminados en caliente, por lo que el crecimiento de grano suele ser limitado a menos que los aportes de calor de soldadura sean extremadamente altos. Algunos engrosamientos de grano por lo general se pueden observar, pero en la mayoría de los casos esto no es problema.

- Formación de ferrita.

Algunas composiciones cuando se calientan por debajo de la línea de temperatura de solidus forman ferrita. La relación de Cr_{eq}/Ni_{eq} de la aleación, ocasionará que sea más probable la formación de ferrita. Cuando se forma ferrita a lo largo de los bordes de grano en la ZAT ésta restringirá el crecimiento y minimizará la susceptibilidad al agrietamiento.

- Precipitación.

Durante la soldadura el material base es calentado a temperaturas cercanas a la temperatura de solidificación de la aleación, muchos de los precipitados que se encuentran presentes en el metal base se pueden disolver. Esto puede llevar a una sobresaturación de la matriz austenítica, durante el enfriamiento, lo que da como resultado la formación de diferentes tipos de precipitados.

- Licuación en el límite de grano.

Fusión local a lo largo de los límites de grano austenítico también puede ocurrir, esto usualmente es el resultado de la segregación de elementos como impurezas, lo cual reduce la temperatura de fusión en los bordes de grano. Estas aleaciones contienen titanio y niobio, los que forman carburos MC ricos en estos elementos, los cuales también pueden conllevar a una licuación constitucional, fenómeno que puede producir un agrietamiento en caliente en la ZAT [45].

CAPITULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo se presenta la metodología seguida en el proyecto de investigación. Tal como a continuación se muestra el diagrama de la figura 3.1.

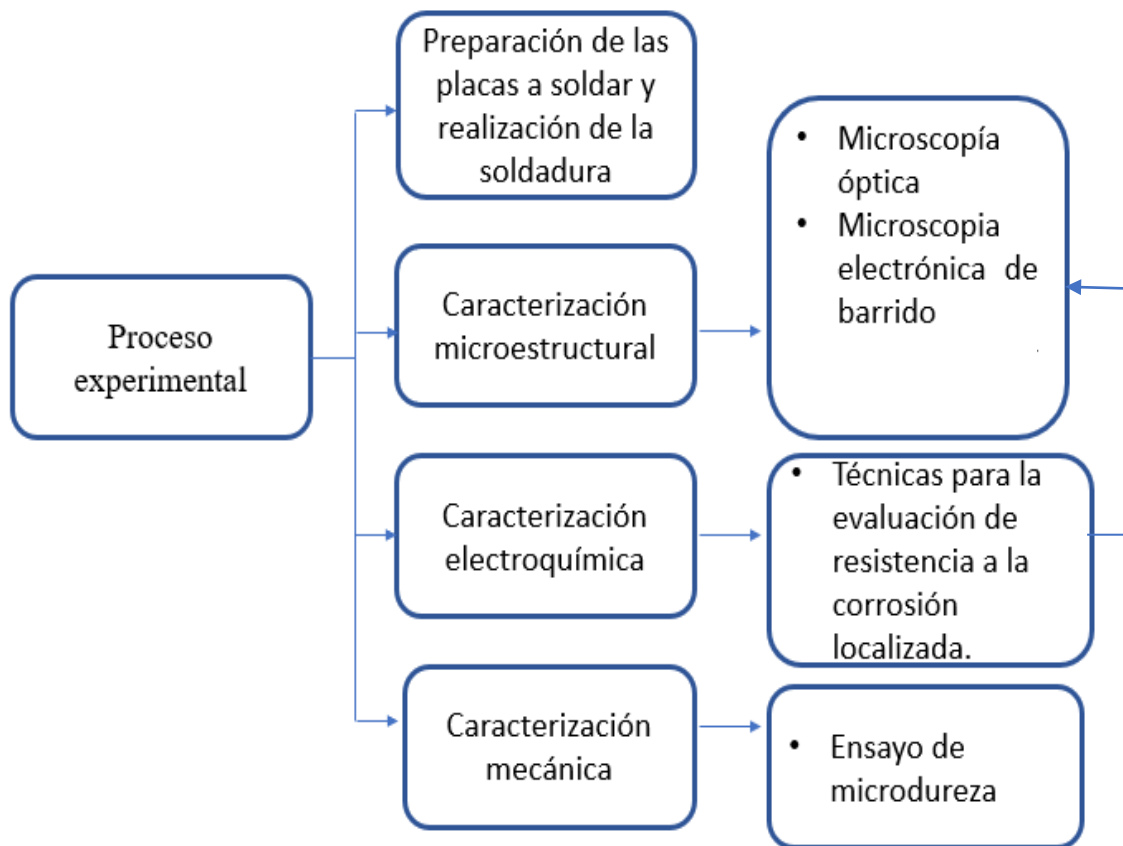


Figura 3.1. Esquema de actividades experimentales realizadas en el proyecto de investigación.

3.1. Descripción del material de llegada

Se trabajó con un acero inoxidable austenítico 321 tipo comercial con un espesor de 6 mm y su composición química se muestra en la tabla 3.1 en conjunto con el electrodo utilizado, el proceso de soldadura utilizado fue el proceso con gas de protección y arco metálico consumible GMAW (MIG) con una mezcla de gas de protección de 98% de Ar y 2% de O₂ y el electrodo fue el ER310 con un diámetro de 1.2 mm. La composición química tanto del acero inoxidable como del electrodo se indica en la tabla 3.1.

La soldadura se efectuó con interacción electromagnética de baja intensidad y tratamiento térmico de envejecimiento del acero previo a la soldadura.

Tabla 3.1. Composición química del acero inoxidable 321 y del electrodo ER310 (% peso).

TIPO	C	Mn	P	S	Si	Cu	Cr	Ni	Mo	Ti
AISI 321	0.01	1.494	0.033	0.001	0.383	0.369	17.085	9.017	0.343	0.70
ER310	0.08-0.01	1.0-2.5	----	----	0.3-0.65	----	25-28	20-22.5	----	----

3.2. Preparación del acero antes de la soldadura con interacción electromagnética.

Para la preparación del acero se cortaron 10 pares de placas de las dimensiones siguientes: 75x150x6 mm, para aplicación de la soldadura, y de las cuales 8 pares cuentan con un tratamiento térmico de envejecimiento en un horno tipo Nabertherm modelo L08/14 con una operación máxima de 1400°C en donde se sometieron a las condiciones siguientes:

1. Tratamiento térmico de solubilización. Las probetas fueron calentadas a una temperatura de 1050°C con una permanencia de 30 minutos y un enfriamiento rápido en agua a temperatura ambiente.
2. Después del tratamiento térmico de solubilizado se les practicó el tratamiento térmico de envejecimiento, sometiéndose las probetas a una temperatura de 650°C de calentamiento, con una permanencia de 40 y 80 horas y un enfriamiento rápido

usando agua a temperatura ambiente como medio enfriante. En la figura 3.2 se ilustra el ciclo térmico de este tratamiento.

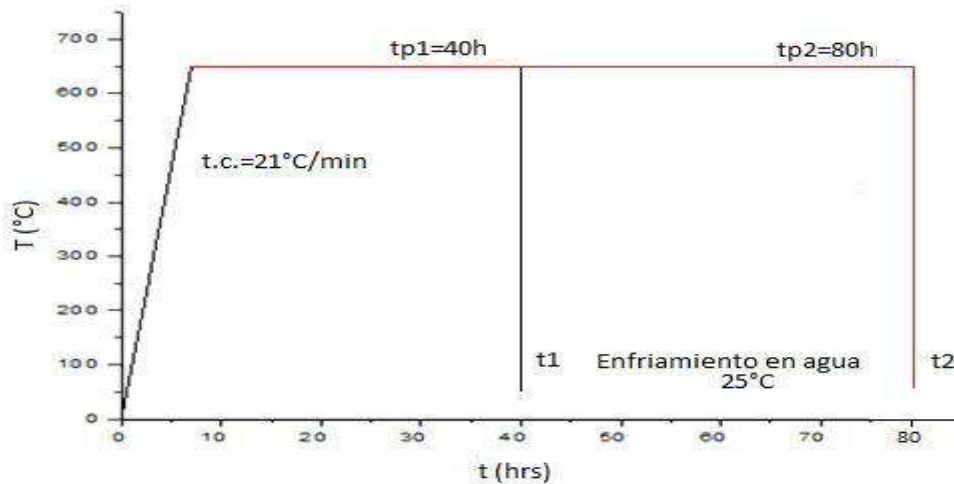


Figura 3.2. Tratamiento térmico de envejecimiento a) t1 (40 h) y b) t2 (80h).

3.3. Soldadura de las placas

Se obtuvieron dos condiciones de soldadura por el proceso GMAW:

- Soldadura convencional. Es decir sin interacción electromagnética, las placas soldadas por esta condición fueron 2 pares con tratamiento térmico de 40 h, 2 pares de 80 h, y 2 pares de metal base. Dentro de cada condición cada par cuenta con un tipo de junta en v simple con talón de 2 y 4 mm.
- Soldadura con interacción electromagnética utilizando las siguientes intensidades del campo magnético aplicado en forma externa (1 y 2mT). Se soldaron 2 pares de placas con tratamiento térmico de envejecimiento previo de 40 h y cada par con un tipo de junta de 2 y 4 mm de talón, de la misma manera se soldaron 2 pares de placas con tratamiento térmico de envejecimiento de 80 h.

3.3.1. Soldadura convencional

El proceso de soldadura es semiautomático, se utilizó el equipo de soldadura marca Miller modelo platino con una eficiencia del 60%, corriente máxima de 650 Amperios, con un potencial a circuito abierto de 60 V y un rango de potencial de trabajo de 0-60 V. La preparación de las placas fue en simple “V” con talón de 2 y 4 mm, el espesor de las placas fue de 6mm, tal como se muestra en las figuras 3.3. y 3.4.

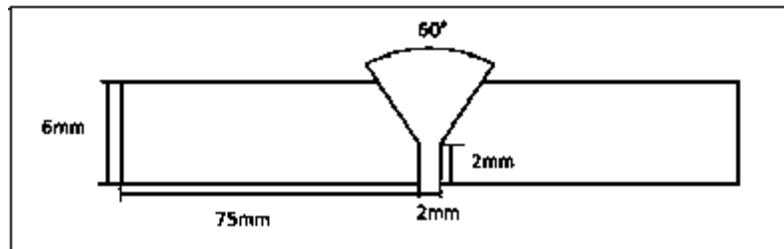


Figura 3.3. Representación de la forma de la preparación de la junta en V simple con talón de 2 mm.

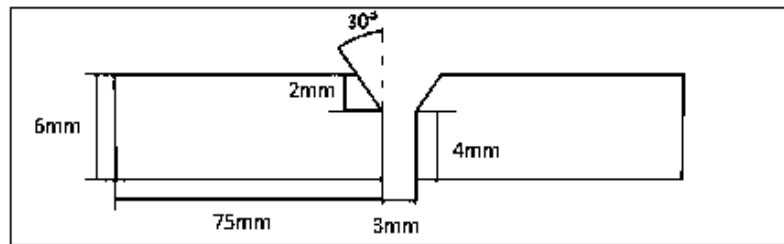


Figura 3.4. Representación de la forma de la preparación de la junta en V simple con talón de junta de 4mm.

3.3.2. Soldadura con interacción electromagnética con baja intensidad y tratamiento térmico de envejecimiento

En el proceso GMAW con interacción electromagnética se aplicó un campo magnético de 1mT para dos pares de las placas con tratamiento térmico de 40 horas, y 2 mT fueron aplicados a dos pares de placas con tratamiento térmico de 80 horas, el arreglo del campo magnético fue perpendicular al arco eléctrico como se ilustra en la figura 3.5 el equipo utilizado fue el descrito para el proceso de soldadura convencional. El tipo de preparación

de junta que se utilizó para cada tratamiento térmico fue en simple v con talón de 2 y 4 mm, tal como se puede apreciar en las figuras 3.3. y 3.4., y los parámetros de soldadura se muestran en la tabla 3.2.



Figura 3.5. Dirección perpendicular del campo magnético aplicado durante el proceso de soldadura.

Tabla 3.2. Variables operativas de ambos procesos de soldadura con y sin interacción electromagnética.

CONDICIÓN	INTENSIDAD DE CAMPO MAGNÉTICO (mT)	V ALIMENTACIÓN (cm/s)	VOLTAJE (V)	CORRIENTE (A)	VELOCIDAD DE AVANCE (cm/s)	UNIÓN SIMPLE V EN LA PARTE SUPERIOR (TALÓN)	CALOR DE APORTE (KJ/mm)
MB	0	5.2	23.4	255	0.36	2mm	1.058
MB	0	5.2	23.4	257	0.36	4mm	1.066
TT40H	0	5.2	23.4	262	0.36	2mm	1.021
TT40H	0	5.2	23.4	267	0.36	4mm	1.041
TT80H	0	5.2	23.4	255	0.36	2mm	0.994
TT80H	0	5.2	23.4	262	0.36	4mm	1.021
TT40CM	1	5.2	24.9	256	0.36	2mm	1.062
TT40CM	1	5.2	24.9	259	0.36	4mm	1.074
TT80CM	2	5.2	24.9	261	0.36	2mm	1.083
TT80CM	2	5.2	24.9	259	0.36	4mm	1.074

3.4. Corte de las probetas

Una vez realizadas las soldaduras se procedió a realizar los cortes transversales a la soldadura para su caracterización metalográfica y para la caracterización electroquímica, se enfocó en la ZAT para la obtención de las probetas soldadas, el corte se realizó paralelo a la línea de fusión a 3 mm de esta, en ambos lados del cordón de soldadura, debido a que la cara de la probeta que corresponde a este corte (ZAT) figura 3.6, es la que posteriormente se sometió a la caracterización electroquímica, cabe mencionar que se obtuvieron dos probetas de cada condición de soldadura para obtener una buena reproducibilidad, en cuanto al metal base, y el metal base tratado térmicamente con 40 y 80 horas de permanencia, las dimensiones de las probeta fueron de 1x1x1 cm. En la tabla 3.3 se presenta la designación y las características de las condiciones a analizar en la figura 3.6.

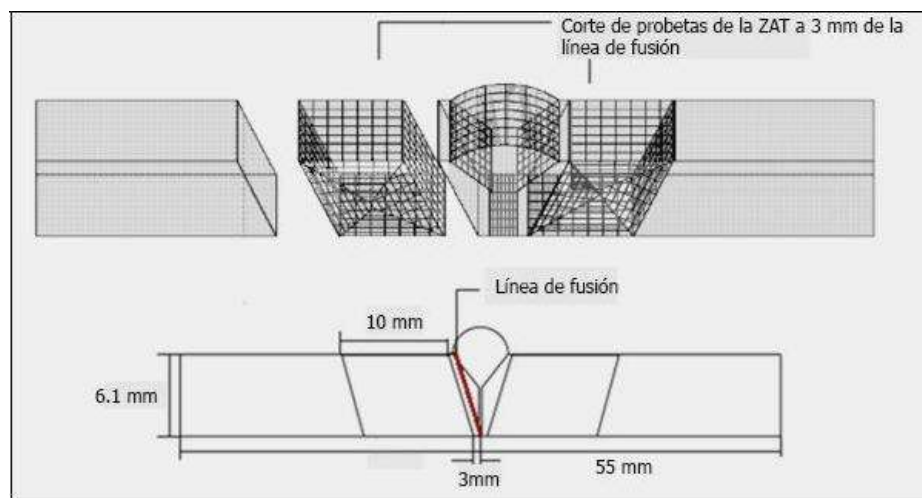


Figura 3. 6. Representación del corte de probetas de la ZAT a 3 mm de la línea de fusión de los cordones de soldadura.

Tabla 3. 3. Características y designación de las probetas utilizadas en este proyecto.

DESIGNACIÓN DE LA PROBETA	TIPO DE JUNTA EN V SIMPLE (TALÓN DE 2 Y 4 mm)	INTENSIDAD DE CAMPO MAGNÉTICO (mT)	TRATAMIENTO TÉRMICO (40 Y 80 HORAS)
ZATMB2	2	0	----
ZATMB4	4	0	----
ZATMB402	2	0	----
ZATMB404	4	0	----
ZATMB802	2	0	----
ZATMB804	4	0	----
ZAT402CM	2	1	40
ZAT404CM	4	1	40
ZAT802CM	2	2	80
ZAT804CM	4	2	80
MB	----	----	----
MB40	----	----	40
MB80	----	----	80

3.4.1. Caracterización microestructural

La caracterización se realizó por microscopía óptica (MO) y por microscopía electrónica de barrido (MEB), después de realizarse un desbaste estándar a cada probeta con lijas de carburo de silicio de diferentes granulometrías: 180, 320, 400, 600, 1000 y 1500; posteriormente se realizó el pulido de las probetas con pasta de diamante de 6 y 3 μm para terminar con un pulido de 1 μm y obtener un acabado a espejo, enseguida se llevó a cabo un ataque químico por inmersión en una solución de 8.43 mL de HCl, 2.8 mL de HNO₃ y 3.75 mL de etanol por 2 minutos. Posterior al ataque para revelar la microestructura se utilizó el microscopio óptico marca NIKON y el microscopio electrónico de barrido modelo Jeol 6400.

3.5. Caracterización Electroquímica

En la caracterización electroquímica fue necesario encapsular cada probeta en resina epóxica, como se ilustra en la figura 3.7. Se utilizó una mezcla de resina EPOXI CURE y del endurecedor EPOXI HARDER, con una relación de 5:1 y se dejó secar por un tiempo

de seis horas a temperatura ambiente. Para aplicar la técnica, las probetas fueron lijadas con papel de carburo de silicio de granulometría 400, 800, 1000 y 1500 antes de cada prueba.



Figura 3.7. Probeta encapsulada con resina epóxica.

Se realizaron tres técnicas electroquímicas: 1) REPDC con el fin de determinar el grado de sensibilización. Inicialmente se realizó un seguimiento del potencial vs tiempo durante 5 minutos, antes de cada prueba con el fin de estabilizar el E_{corr} y obtener una buena reproducibilidad. Después se comenzó con la prueba de DL-EPR, la técnica inicia con un barrido catódico hasta que llega al potencial de corrosión después de pasar este potencial continua la curva anódica hasta formar una capa pasiva posteriormente comienza la corriente de reactivación en donde se corroe el material hasta llegar al potencial de corrosión. Las pruebas se corrieron con una velocidad de 1 mV/s, desde un sobrepotencial catódico de $\eta_c = -200$ mV vs potencial de circuito abierto (OCP), hasta un sobrepotencial anódico de $\eta_a = 600$ mV vs OCP en una solución de 0.5M HCl + 1M H₂SO₄.

En la tabla 3.4 se muestra la solución con la cual fueron sometidas las probetas al ataque electroquímico.

Tabla 3.4. Composición química de las soluciones utilizadas para evaluar el grado de sensibilidad

SOLUCIÓN 1	H ₂ SO ₄ (mL)	HCl (mL)
1M H ₂ SO ₄ + 0.5M HCl	13.62	10.42

Con los datos arrojados por las curvas de doble ciclo se obtuvo el grado de sensibilización mediante la relación I_r/I_a , donde I_r es la máxima densidad corriente de reactivación y I_a la

máxima densidad de corriente de activación. Para la evaluación, el límite entre un material sensibilizado y un material no sensibilizado es $I_r/I_a > 0.001$ [46]. Las pruebas fueron realizadas tres veces cada una para verificar la reproducibilidad de los resultados.

La técnica se llevó a cabo en una celda electroquímica de vidrio con tres electrodos; electrodo de trabajo (probeta), electrodo de referencia de calomel saturado y un electrodo auxiliar de grafito mostrados en la figura 3.8.

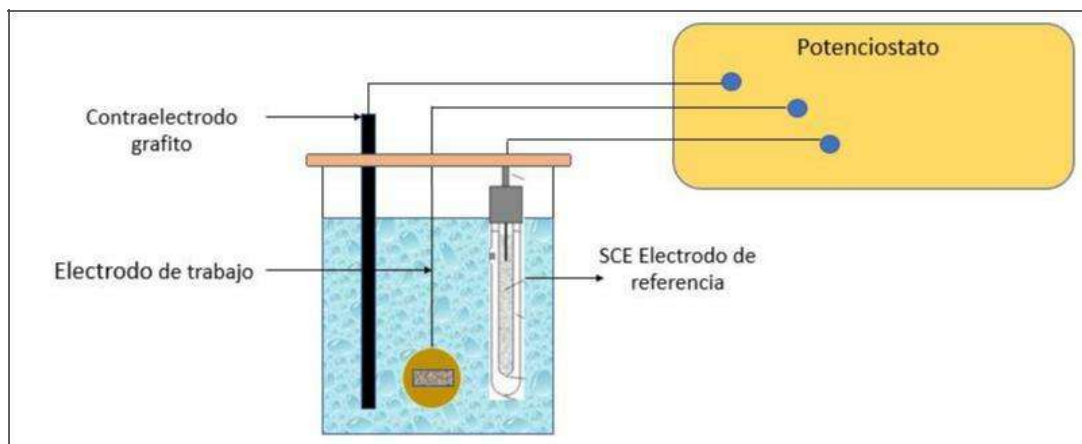


Figura 3.8. Esquema de la celda electroquímica para la técnica DL-EPR y EPR.

El potencióstato utilizado fue el SOLARTRON modelo SI1280B, y para el análisis de datos se ocupó el software CorrView2. Después de cada prueba se observó y analizó por microscopía electrónica de barrido las probetas ensayadas, en un equipo marca JEOL JSM6400.

2) La segunda técnica fue polarización REP la cual se utilizó para determinar el potencial de picado y el rango de pasivación de cada condición. En esta técnica también se realizó un seguimiento de potencial vs tiempo, antes de cada prueba con el fin de estabilizar el E_{corr} . Las pruebas se corrieron con un sobrepotencial catódico $\eta_c = 500$ mV vs PCA (potencial de circuito abierto) y un sobrepotencial anódico $\eta_a = 800$ mV vs PCA en una solución con 3.5M de NaCl a una velocidad de 1mV/s. El arreglo de la celda fue similar al de la técnica DL-EPR.

3) La tercera técnica utilizada fue polarización potencióstática la cual determina la temperatura crítica de picado, se usa un potencial del rango de pasivación y a determinado

tiempo- temperatura se ocasiona la picadura, se configuró con un incremento gradual de temperatura a una velocidad constante de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ en una solución salina con 3.5M de NaCl para analizar la resistencia a la corrosión por picadura. La prueba se corrió con un $\eta_a=50$ mV vs ECS a una velocidad de calentamiento = $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$, iniciando con una temperatura de 12°C hasta alcanzar un valor igual o mayor a $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ y se mantuvo en esos valores durante 60 s o más. Las condiciones se siguieron tomando en cuenta la norma ASTM-G150-99. Se implementó el arreglo de la celda electroquímica dentro de un baño maría y para controlar la velocidad de calentamiento se utilizó una placa calentadora la cual incluye un agitador magnético para distribuir uniformemente la temperatura como se ilustra en la figura 3.9.

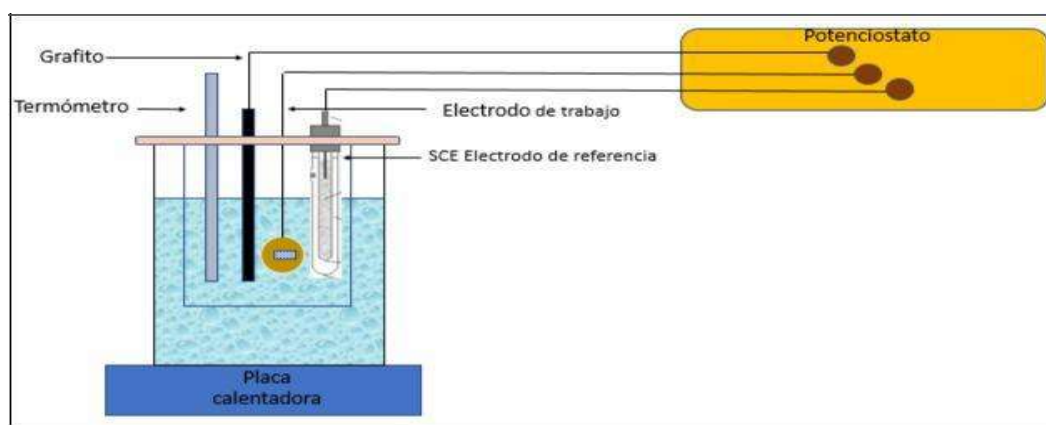


Figura 3.9. Arreglo de la celda electroquímica para la técnica TCP.

3.6. Pruebas de microdureza.

Las pruebas de microdureza se realizaron en el microdurometro vickers marca Mitutoyo/Visión UnitHM-200. La carga que se aplicó para cada indentación fue de 200g con un espacio entre cada una de $250 \mu\text{m}$, el barrido se realizó del centro de la probeta avanzando hacia la izquierda y después del centro de la probeta hacia la derecha. Se realizaron para cada condición con la finalidad de comparar los resultados obtenidos y encontrar una relación con la susceptibilidad a la corrosión.

CAPITULO 4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1. Caracterización microestructura del metal base

4.1.1. Metalografías del metal base.

En la figura 4.1. se muestra la microestructura del acero inoxidable austenítico 321 tal como llegó. En la imagen se puede observar una matriz austenítica con pequeños vestigios de ferrita δ que van en sentido de la laminación debido al proceso termomecánico al cual estuvo sometido el material.

Los granos son equiaxiales y se distingue gran cantidad de maclas debido a la deformación durante el conformado mecánico para su fabricación. Por otra parte, se puede observar claramente la presencia de nitruros de titanio con una morfología poligonal tal como se puede comprobar con la imagen del inciso b) y la tabla 4.1. resultado de un microanálisis puntual por MEB de la zona 1.

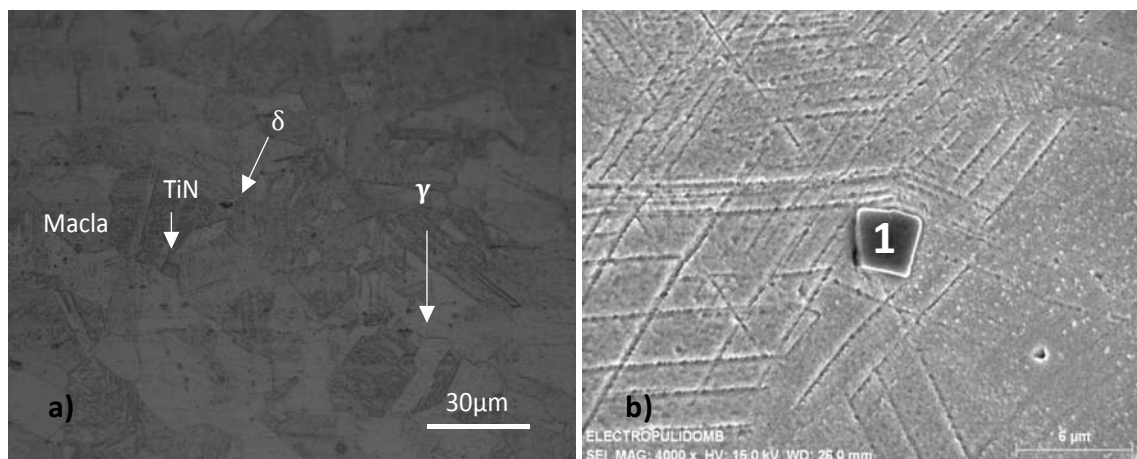


Figura 4.1.a) Micrografía del acero inoxidable austenítico AISI 321 a 500x y b) inclusión de nitruro de Titanio (1) en la microestructura.

Tabla 4.1. Microanálisis puntual de la zona 1

ELEMENTO	NITRÓGENO	TITANIO	HIERRO	CROMO	ALUMINIO
%PESO	30.83	55.87	9.06	3.99	0.24

En la figura 4.2, se muestra el acero inoxidable austenítico AISI 321 tratado térmicamente por envejecimiento con una permanencia de 40 y 80 horas. Como se puede apreciar el material consiste de una estructura austenítica en las dos condiciones de tratamiento térmico, pero existe una notoria variación en el tamaño de grano, aumentando un 40% de acuerdo al análisis realizado en el software Sigma Scan Pro, mediante el cual el metal base presenta un promedio de tamaño de grano de $26\mu\text{m}$ mientras que el metal base tratado con permanencia de 40 y 80 horas se tiene un promedio de 68 y $87\mu\text{m}$ respectivamente. El maclado debido a la temperatura sigue estando presente y los nitruros de titanio se observan en mayor concentración mientras que el % de ferrita disminuyó.

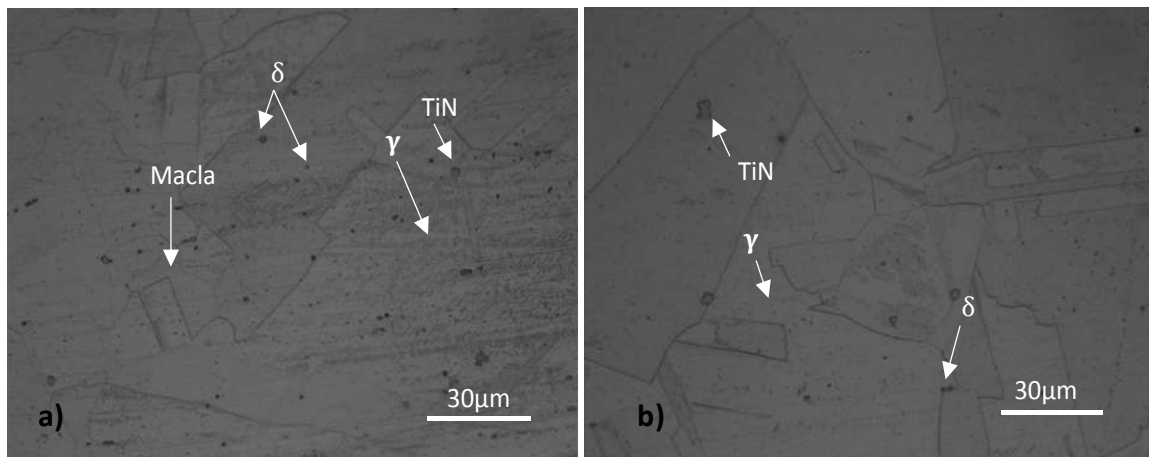


Figura 4.2. Microestructura a) acero inoxidable austenítico 321 sometido a envejecimiento con permanencia de 40 horas y b) 80 horas.

4.2. Perfiles de los cordones de soldadura.

A continuación, se muestran las macrografías de las 10 variaciones de soldadura sometidas a estudio en este proyecto de investigación. Como se mencionó anteriormente se manejaron dos tipos de junta en simple V con talón de 2 y 4 mm, para cada variación de tratamiento térmico e interacción electromagnética. Como se puede observar en las macrografías siguientes todas las variaciones presentan buena penetración y un aspecto visual adecuado con ciertas diferencias en cuanto a la morfología del ancho del cordón y sobremonta, lo cual depende de las condiciones de soldadura y en especial el diseño de la unión, así como la aplicación de la intensidad del campo magnético aplicado en forma externa y el estado del material con y sin tratamiento térmico.

Por ejemplo, las figuras 4.3a y b obtenidas mediante la soldadura del material base sin tratamiento térmico y sin interacción electromagnética presentan una diferencia en cuanto al ancho del cordón de soldadura, lo cual es debido al diseño de la unión, observándose en la figura 3.3 b una mejor apariencia por su diseño en simple V y un talón de 4mm, respecto al diseño de simple V con un talón de 2 mm figura 4.3 a.

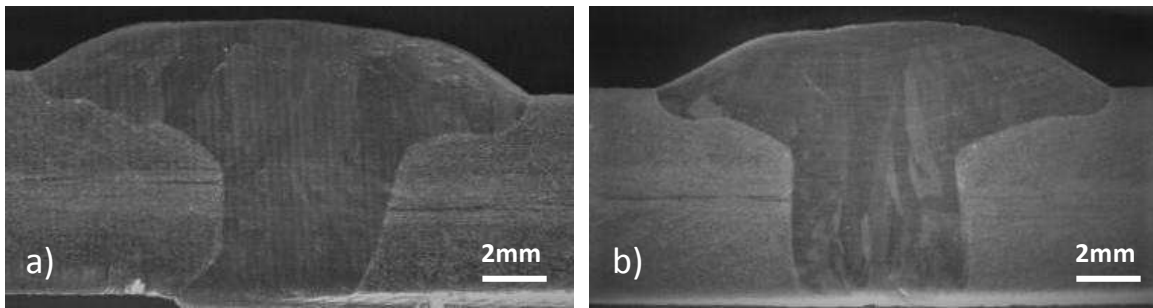


Figura 4.3 Macrográficas a) de la unión de acero inoxidable austenítico 321 soldadura convencional con tipo de junta V simple talón de 2mm y b) talón de 4mm.

Por otra parte, el material tratado térmicamente a 650°C por 40 y 80 h de permanencia presenta un exceso de sobremonta en ambos diseños de las uniones con talón de 2 y 4mm, así como también muestran un tipo de macroestructura basta.

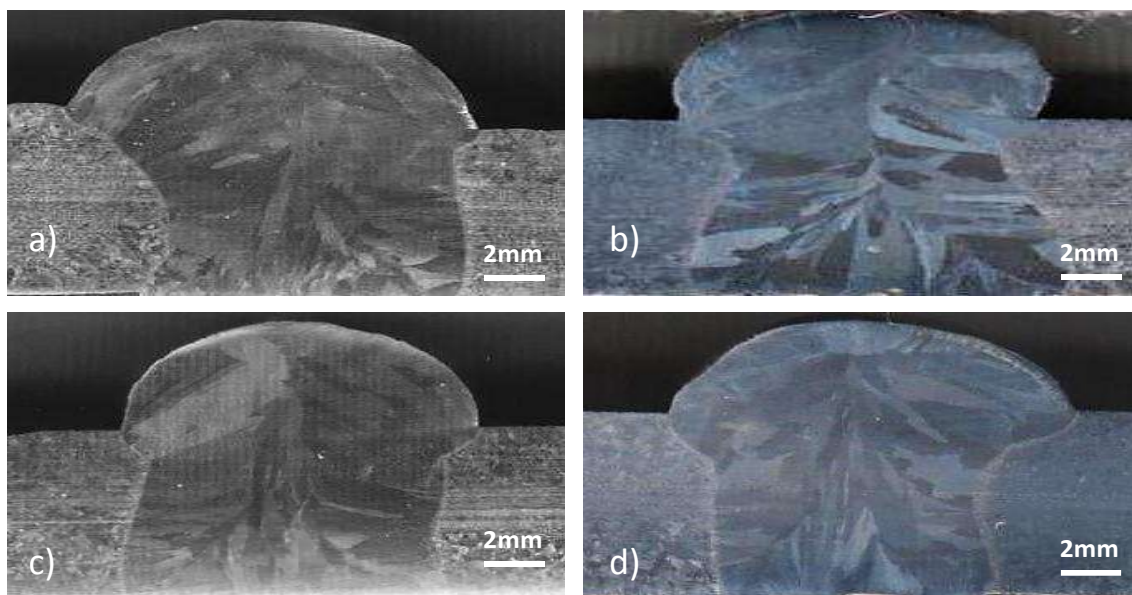


Figura 4.4. Macrográficas de las uniones de acero inoxidable austenítico 321 con soldadura convencional después de haber sido tratado térmicamente por envejecimiento con permanencia y talón en simple V de a) 40h y 2mm, b) 40 h y 4mm, c) 80 h y 2mm, y d) 80 h y 4mm.

Esto se le atribuye al crecimiento de grano durante el tiempo de permanencia a la temperatura de envejecimiento, siendo esta macroestructura más basta en el diseño de simple “V” con talón de 4mm y con 40 y 80 h de permanencia como se observa en las figuras 4.4 b y d, correlacionados con el fenómeno de solidificación epitaxial o crecimiento de los granos columnares a partir de los granos parcialmente fundidos.

En cuanto a los perfiles de las soldaduras con aplicación de interacción electromagnética se puede observar en las figuras 4.5 a-d, que la morfología tiende a ser similar a la obtenida en los perfiles de la soldadura del material base sin tratamiento térmico y sin interacción electromagnética, con una sobremonta aceptable y un ancho de la soldadura mayor para los diseños con talón de 4 mm, respecto del diseño con talón de 2mm.

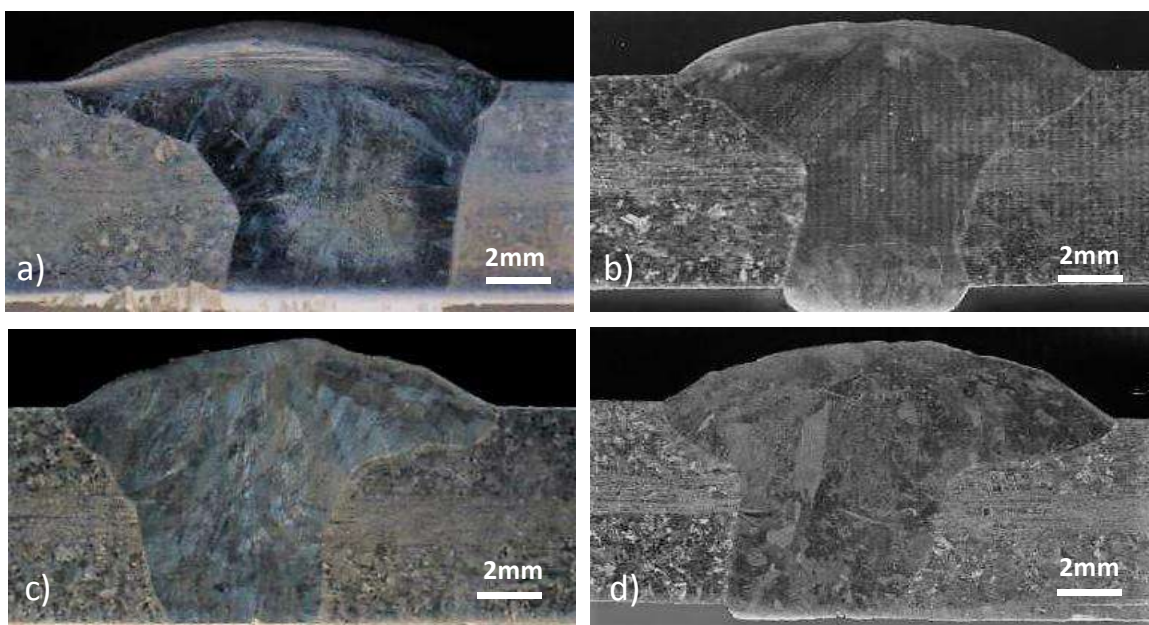


Figura 4.5. Macrografía de la unión de acero inoxidable austenítico 321 con aplicación de interacción electromagnética después de haber sido tratado térmicamente por envejecimiento a) 40h, 2mm y 1mT, b) 40 h, 4mm y 1mT, c) 80 h, 2mm y 2mT, d) 80h, 4mm 2 mT.

Como se puede observar en las macrografías de la figura 4.5 todas las variaciones presentan buena penetración y un aspecto visual en general aceptable. Se puede ver que todas, presentan líneas a lo largo de la sección transversal de las probetas, y especialmente en el centro debido a la presencia de ferrita delta presente en el material de llegada originada por el proceso de laminado al que estuvo expuesto el material. Por otro lado, se puede observar un exceso de sobremonta en las soldaduras con tratamiento térmico de envejecimiento 40 y

80 horas con soldadura convencional, a diferencia de las variaciones de soldadura con interacción electromagnética las cuales presentan una morfología del cordón más pequeña, esto se atribuye a que es más fácil fundir el material base después del tratamiento térmico de envejecimiento, por tener una mayor homogeneidad en la composición química y las soldaduras presentan un exceso de sobremonta, además de mayor ancho del cordón de soldadura. En relación con la aplicación de interacción electromagnética la morfología del cordón no se ve afectada, debido a que es a bajas intensidades como se puede corroborar con las macrografías de las soldaduras que tienen interacción electromagnética de la figura 4.5 y las soldaduras convencionales de la figura 4.3.

4.3. Caracterización microestructural de la zona afectada térmicamente.

Se realizó la caracterización microestructural de las uniones pertenecientes a cada variación de soldadura, esto con el fin de observar la microestructura y sus cambios. Las micrografías mostradas en la figura 4.6. Corresponden a las soldaduras del material base sin tratamiento térmico y sin aplicación de campo magnético externo, la única variante entre ellos fue el diseño de la unión, la figura 4.6. corresponde al diseño en simple “V” con talón de 2mm, en donde se puede apreciar la precipitación de la ferrita δ en forma de listones en límites de grano, presentándose en mayor cantidad cerca de la línea de fusión ya que entre la línea de fusión y la zona donde se observa la mayor precipitación acicular de la fase ferrítica α rodeada por ferrita δ .

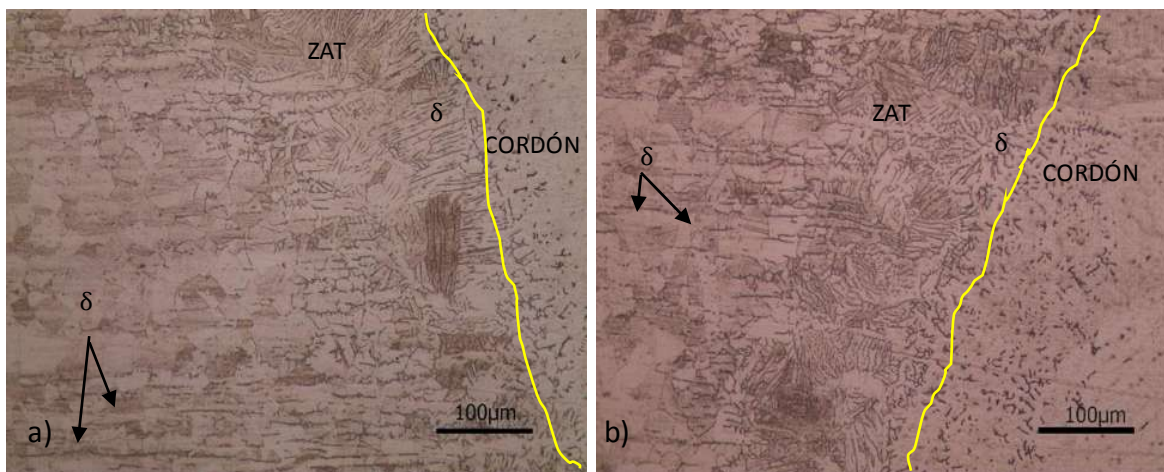


Figura 4.6. Micrografías representativas de las uniones soldadas convencionalmente a) talón de junta de 2mm y b) talón de junta de 4mm.

Por otra parte, en el inciso b) se puede observar que al lado de la línea de fusión se presentan las zonas de austenita acicular de mayor amplitud que en el diseño de la unión en simple “V” y con talón de 2mm figura 4.6 a). Lo anterior se debe a que en la figura 4.6 inciso b) el diseño de la unión es también en simple “V” pero con talón de 4mm y 3mm de separación lo que propició una mayor cantidad de material de aporte, esto provocó una zona de austenita acicular más amplia y uniforme, con respecto a la precipitación de la ferrita δ se observa igual en límites de grano, pero mayor distribuida, por lo que los listones son más cortos y también se presenta en la matriz de los granos como listones intermitentes o puntos alineados.

Así mismo, la figura 4.7 muestra las ZAT de las soldaduras después del tratamiento térmico con 40 h de permanencia y con diseño de unión en simple “V” y talón de 2mm, soldados sin y con aplicación de campo magnético externo en los incisos a) y b) de la figura 4.7 respectivamente, se puede apreciar que en el inciso a se presenta un tamaño de grano grande producto del tratamiento térmico de envejecimiento y más el efecto del ciclo térmico de soldadura.

Mientras que en el inciso b), el cual se soldó con las mismas características de la soldadura del inciso a) de la figura 4.7, pero con una intensidad de campo magnético de 1 mT aplicado durante la soldadura, presenta una ZAT diferente, primeramente al lado de la línea de fusión una pequeña zona austenítica acicular rodeada por ferrita δ y pequeños listones de esta misma fase, seguida de un refinamiento de grano comparado con el tamaño de grano presentado por la ZAT del inciso a) lo anterior es debido al efecto de la interacción electromagnética, que a pesar de ser muy pequeño el campo aplicado muestra sus efectos. Respecto a la ZAT de las soldaduras del diseño en simple “V” y talón de 4mm realizados sin y con campo magnético externo mostrados en los incisos c) y d), se puede decir que la diferencia más notable es la zona cerca de la línea de fusión de la austenita acicular coronada por ferrita δ del inciso d), la cual se soldó con un campo magnético de 1mT, respecto del inciso c) que se soldó sin campo magnético.

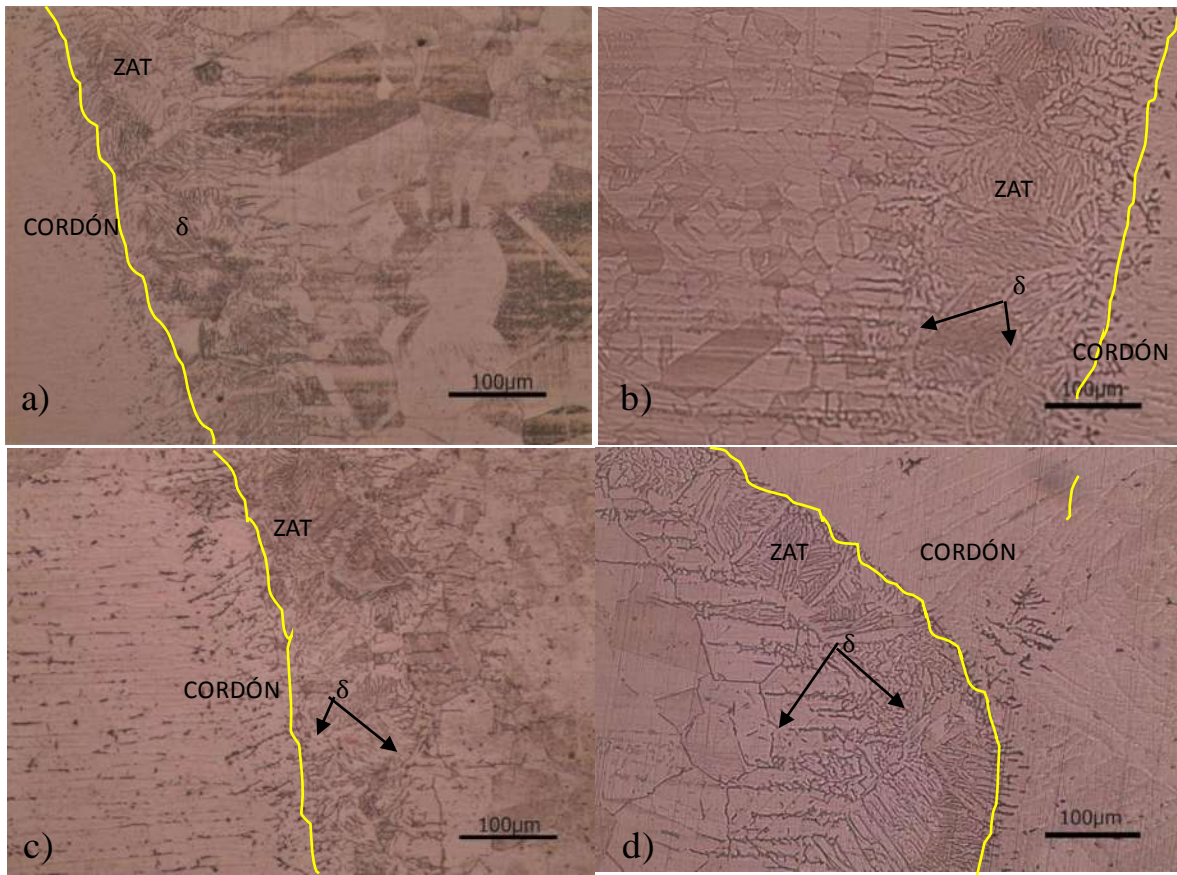


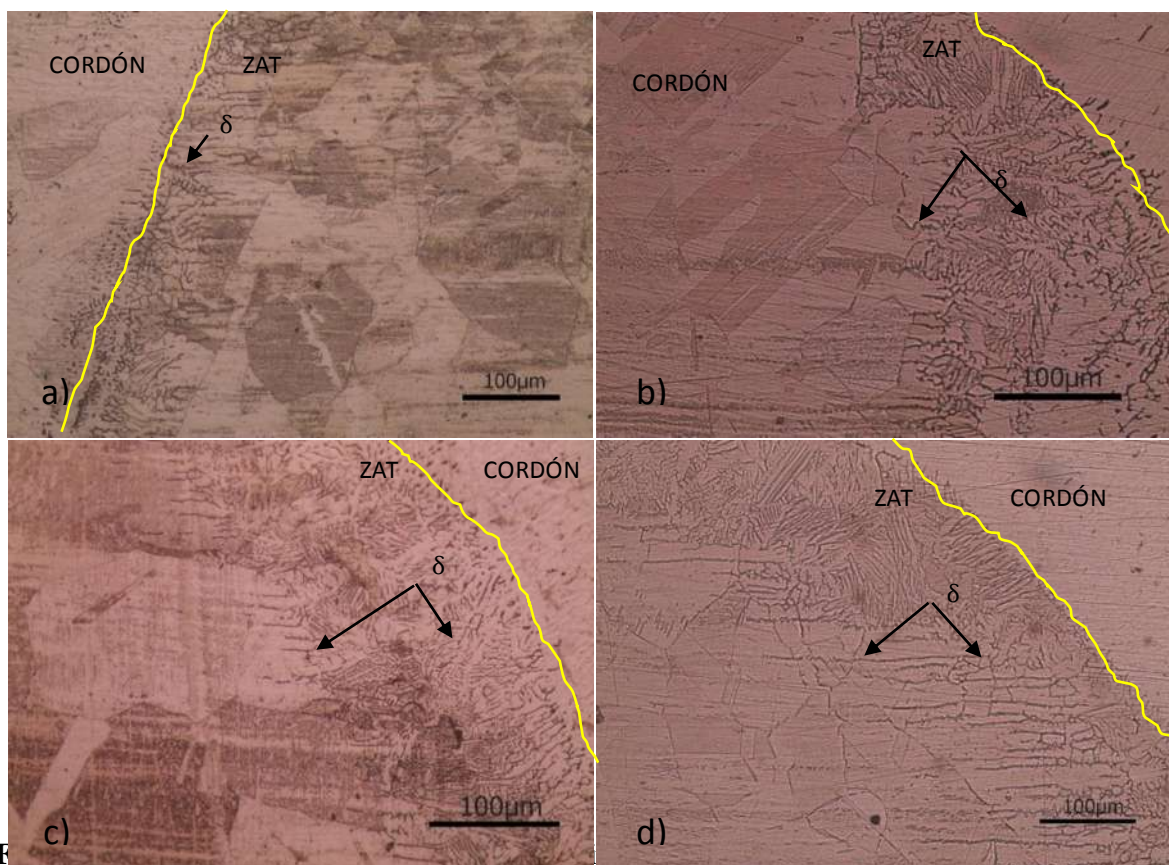
Figura 4.7. Micrografías de las uniones soldadas posteriormente al tratamiento térmico con permanencia de 40 h, a) ZAT402, b) ZAT402CM, c) ZAT404 y d) ZAT404CM.

Las micrografías de la figura 4.8, muestran la diferencia entre las soldaduras realizadas con y sin interacción electromagnética, ambas con tratamiento térmico de envejecimiento y permanencia de 80 horas, la ZAT presentó una microestructura compuesta por granos de austenita.

Así mismo, se formó ferrita δ en los límites de grano austenítico, condición que se extendió alrededor de granos austeníticos desde la línea de fusión hacia el metal base, la formación de la ferrita δ en los límites de grano restringe el crecimiento de grano austenítico y disminuye la susceptibilidad al agrietamiento en caliente.

En las figuras b) y d) de la figura 4.7 al igual que en las figuras b) y d) de la figura 4.8 se observó un mayor porcentaje de ferrita vermicular y su distribución en los límites de grano

al igual que un tamaño de grano pequeño en comparación con las mismas condiciones sin interacción electromagnética.



térmico de envejecimiento de 80 h, a) ZAT802, b) ZAT802CM, c) ZAT804, y d) ZAT804CM.

En general, la ferrita δ se observó con dos morfologías diferentes, vermicular y en listones, estas estructuras son características del modo de solidificación en el cordón de soldadura, pero en este caso se presentan en la ZAT debido a la interacción electromagnética de los campos magnéticos aplicados durante la soldadura, presentándose en forma de pequeños listones y alrededor de las agujas de la austenita al lado de la línea de fusión tal como se muestra en las figuras b) y d) de la figura 4.8, mientras que en las figuras a) y c) 4.8 la ZAT de las soldaduras realizadas sin la aplicación de un campo magnético externo durante la soldadura de las placas tratadas térmicamente por envejecimiento a 650°C y un tiempo de permanencia de 80 horas previo a la soldadura con diseño de unión en simple “V” y talón de 2 y 4 mm, presenta una morfología de la ferrita δ diferente y en menor cantidad, con granos austeníticos más grandes.

4.4. Caracterización electroquímica.

4.4.1. Evaluación de la resistencia a la corrosión intergranular por la técnica REPDC.

En la figura 4.9 se observa que el material base tratado térmicamente por envejecimiento a la temperatura de 650°C por 40 y 80 horas de permanencia si presentan un grado de sensibilidad a la corrosión intergranular, tal como lo muestran las curvas electroquímicas del ensayo electroquímico REPDC técnica también utilizada por Majidi [6] en un acero inoxidable 304 y posteriormente por M. Silva [9] en un acero inoxidable asutenítico 321 para evaluar el aumento en la corrosión intergranular. De la misma forma en la figura 4.10 se muestran las curvas electroquímicas de las condiciones de la ZAT con y sin interacción electromagnética donde podemos notar cierta diferencia entre cada condición esta diferencia es más clara con la determinación del valor de la relación I_r/I_a (corriente de reactivación entre corriente de activación), esta relación es la máxima densidad de corriente de reactivación anódica (I_r) entre la máxima densidad de corriente de activación anódica (I_a) y representa una forma de medir el grado de sensibilización (GDS) de un metal que ha sido sometido previamente a un proceso de soldadura. El GDS del metal base y de las ZAT con y sin interacción electromagnética son mostradas en la figura 4.11.

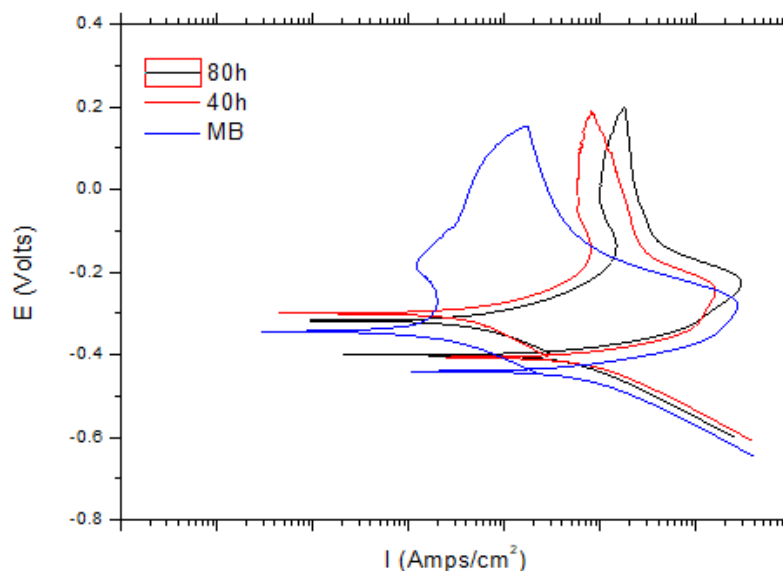


Figura 4.9. Curvas de doble ciclo para la determinación del GDS en el metal base (MB),

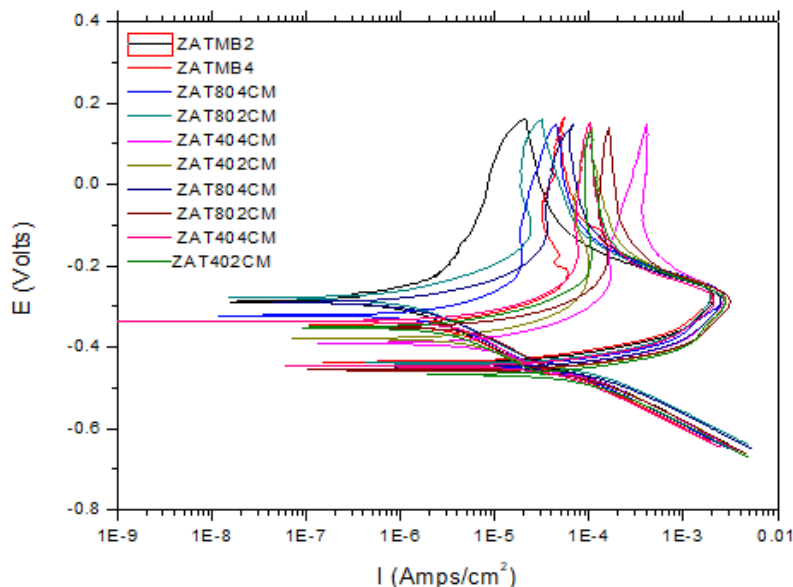


Figura 4.10. Curvas de doble ciclo para la determinación del GDS en las diferentes condiciones de la ZAT de este proyecto.

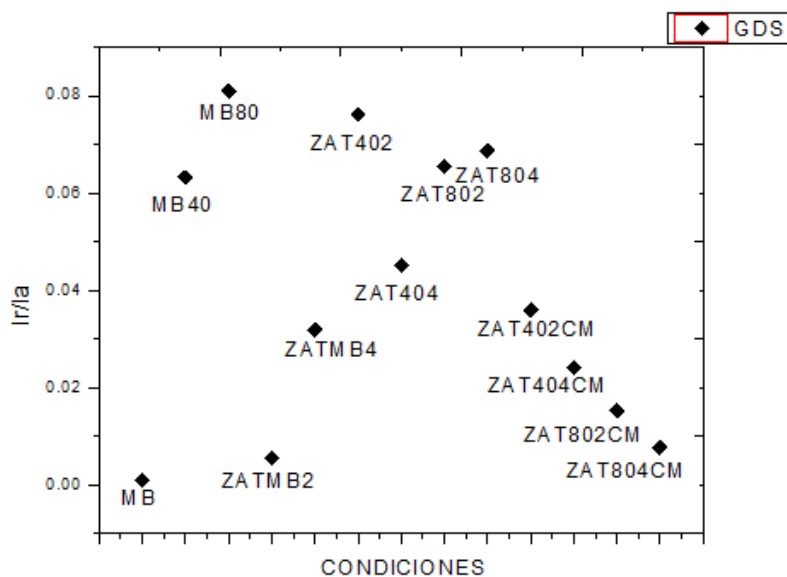


Figura 4.11. Valores del GDS obtenidos para cada condición.

Resaltando los resultados de la ZAT del material tratado térmicamente a 650°C y posteriormente soldado, todas las placas soldadas convencionalmente presentan un cierto grado de susceptibilidad a la corrosión excepto las placas con 40 horas de permanencia y con el diseño de la unión de 4 mm de talón, lo cual se puede atribuir al menor porcentaje de dilución y menor ZAT presentada. Por otra parte, las placas tratadas térmicamente a 650°C y con los dos tiempos de permanencia de 40 y 80 horas y soldadas posteriormente con

interacción de campos magnéticos aplicados durante la soldadura, presentan la mejor resistencia a la corrosión intergranular, lo que se debe a el restablecimiento del cromo en las zonas empobrecidas por el tratamiento térmico de envejecimiento y al ciclo térmico de soldadura tal como fue reportado por F.F. Curiel y colaboradores [25] quienes aplicaron un campo magnético axial, mientras que en el presente trabajo, el campo magnético aplicado fue en forma perpendicular y opuesto al avance de la soldadura y debido a la aplicación durante la soldadura da excelentes resultados en cuanto a la resistencia a la sensibilización, a pesar de que las placas soldadas ya habían sido sensibilizadas previamente por el tratamiento térmico de envejecimiento, con tiempos de permanencia de 40 y 80 h a 650°C. Los resultados son completamente claros al analizar los datos electroquímicos obtenidos (REPDC) en la tabla 4.2 en donde se muestran los valores de las relaciones de I_r/I_a , lo anteriormente expresado es avalado al observar la superficie de las probetas después del ensayo electroquímico de la figura 4.12, donde se comparan dos probetas con el mismo diseño de unión y el mismo tiempo de permanencia de 80 horas a 650°C, y la única diferencia es que una se soldó sin campo magnético y la otra con la aplicación de campo magnético, observándose que la probeta sin campo magnético durante la soldadura presenta mayor susceptibilidad a la corrosión localizada después del ensayo electroquímico realizado.

Tabla 4.2. Valores obtenidos de la relación I_r/I_a (GDS) para cada condición.

CONDICIÓN	GDS
MB	0.0009892
MB40	6.33E-02
MB80	8.10E-02
ZATMB2	0.0055292
ZATMB4	0.0318763
ZAT402	0.0761756
ZAT404	0.0451684
ZAT802	0.0655944
ZAT804	0.0686549
ZAT402CM	0.0360200
ZAT404CM	0.0241623
ZAT802CM	0.0152281
ZAT804CM	0.0076342

En la figura 4.12 a) y b) se presentan dos superficies de la ZAT de las soldaduras con y sin interacción electromagnética respectivamente, realizadas después de 80 horas de permanencia a 650°C con la preparación en simple “V” y talón de 2 mm. En estas imágenes obtenidas por MEB se observa el inciso a) con un deterioro mayor debido a la corrosión intergranular en comparación con el inciso b) el cual fue soldado con las mismas condiciones, pero con la aplicación de un campo magnético de 2mT. Se encontró la presencia de carburos de cromo marcado con el número 1 en una de las picaduras mostradas en la figura 4.12 a), lo cual fue corroborado por el espectrograma del microanálisis realizado en la figura 4.13b). Esta susceptibilidad a la corrosión intergranular se debe al empobrecimiento de Cr en las fronteras de grano adyacentes a zonas donde se han precipitado fases no deseadas ricas en Cr, así como $Cr_{23}C_6$, tal como lo concluyó K. Chandra [3] quien utilizó la técnica REPDC en un acero inoxidable 321.

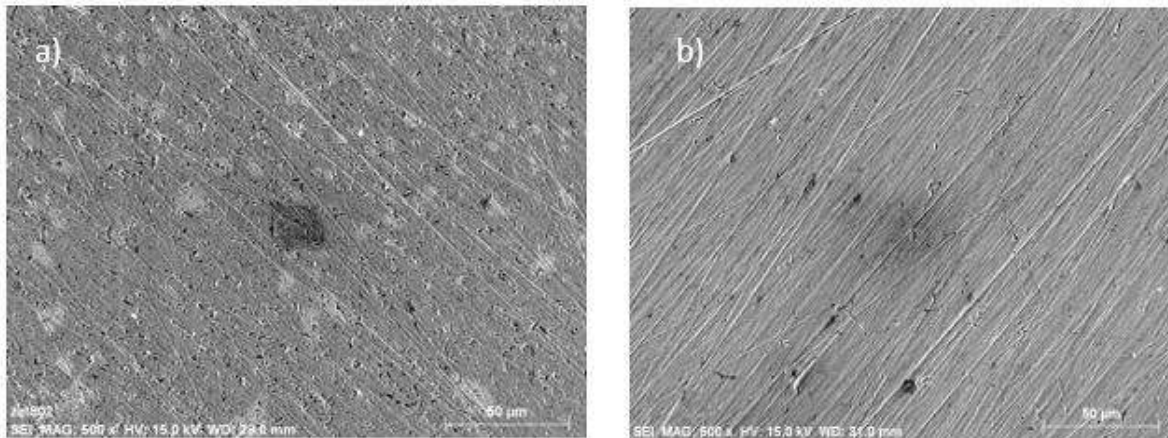


Figura 4.12. Imágenes de SEM a 500x. a) ZAT802. b) ZAT802CM

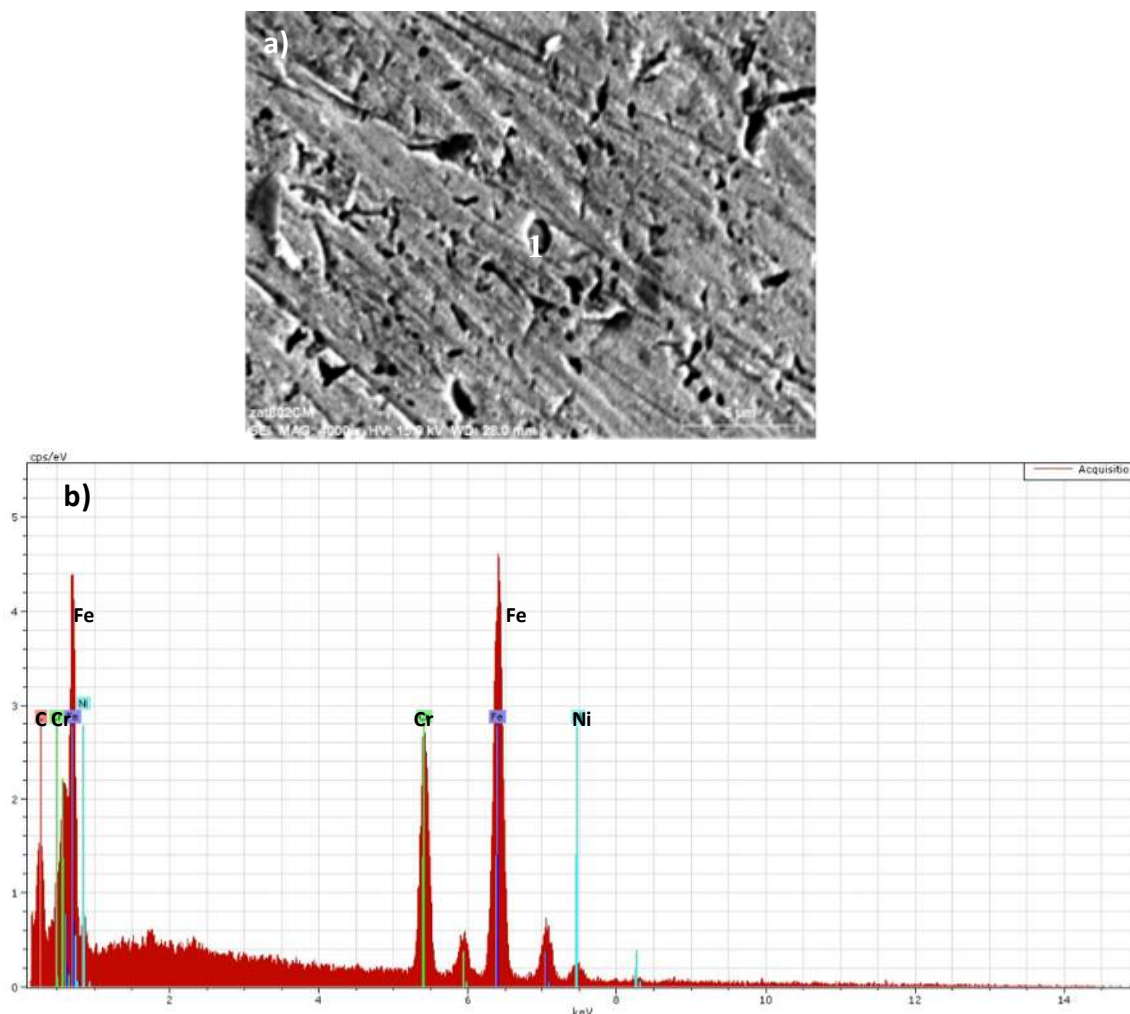


Figura 4.13. a) ZAT802 con presencia de Cr23C6 y b) EDS de la zona 1 de la micrografía tomada a la condición ZAT 802.

4.4.2. Evaluación de la resistencia a la corrosión por picaduras por medio de la técnica REP.

Se realizó la técnica REP con la cual se encontró un rango de potencial en el cual el acero inoxidable AISI 321 está en su estado pasivo. Posteriormente se eligió un potencial dentro del rango de pasivación para continuar con la técnica de polarización potencioestática, por determinar la temperatura crítica de picado, en la cual se usó un potencial del rango de pasivación y a determinado tiempo- temperatura se ocasionó la picadura. En situaciones donde el acero esté operando, si este material es sometido a un potencial de pasivación y la temperatura llega al rango evaluado por esta técnica se puede empezar a degradar aun

estando en la zona de pasivación. Por ejemplo, tuberías o plantas donde por algún motivo se deje de refrigerar y se llegue a esa temperatura, iniciando así la corrosión localizada. En las figuras 4.14 y 4.15 se muestran las gráficas obtenidas por la técnica REP realizada para cada condición. En la figura 4.14 se muestran las gráficas correspondientes de la resistencia a la polarización del material base tal como se recibió y después de haber sido tratado térmicamente a 650°C por 40 y 80 h de permanencia, observándose que el material base presenta el menor potencial de corrosión respecto del mismo material pero después de haber sido tratado térmicamente, mientras que la probeta tratada térmicamente con un tiempo de permanencia de 40 h es la que mayor potencial de corrosión presenta.

Que el material base presente menor potencial de corrosión se le atribuye a que durante su fabricación sufre un tratamiento termomecánico de formación en caliente y finalmente un conformado en frío, para darle las propiedades mecánicas requeridas. Esto es lo que ocasiona que su potencial sea bajo en comparación de los potenciales de las probetas tratadas térmicamente debido a la posible liberación de esfuerzos residuales y una posible homogenización de la composición química y la precipitación de carburos de cromo.

En la figura 4.14 se observan las curvas de las diferentes condiciones de las uniones realizadas en el presente trabajo, en la cual se observa que las condiciones con mayor rango de E_{corr} - Epit son la ZAT404CM obteniéndose valores cercanos al del metal base.

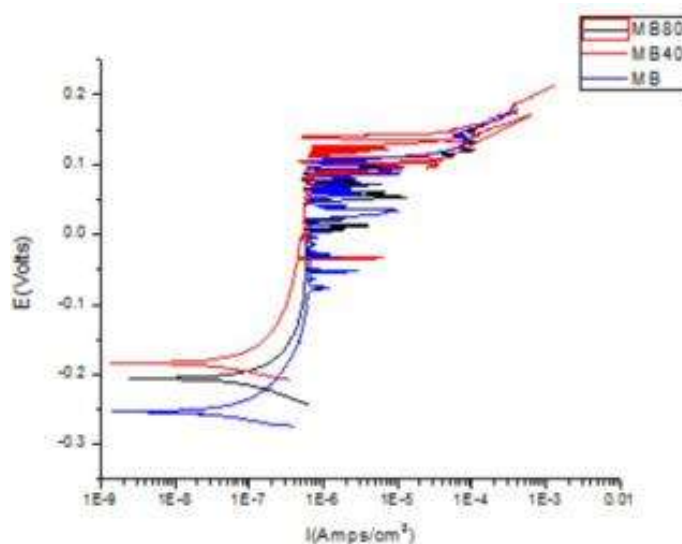


Figura 4.14. Gráficas de la técnica EPR del MB, MB40 y MB80

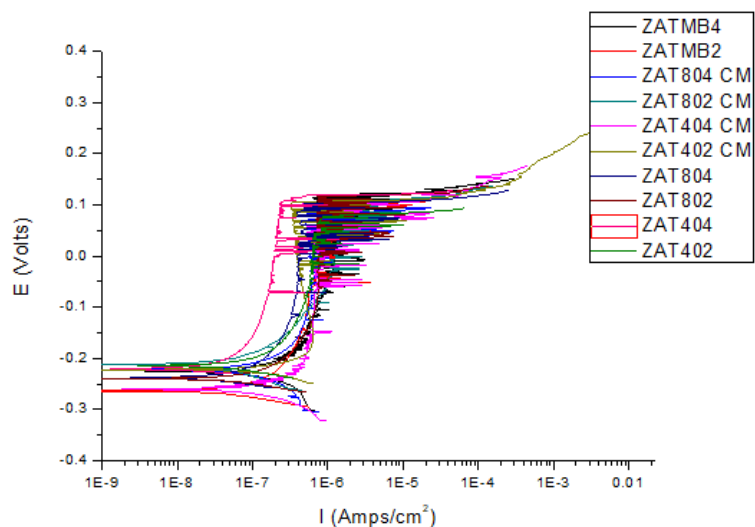


Figura 4.15. Gráficas de la técnica EPR de las diferentes condiciones de la ZAT.

En la figura 4.16. se encuentran los valores obtenidos por la técnica EPR, donde se obtuvo el potencial de corrosión (E_{corr}), potencial de picado (E_{pit}) y la diferencia de estos dos ($E_{pit}-E_{corr}$). Estos datos se complementan con las imágenes de la figura 4.17 y su respectivo microanálisis en la tabla 4.3, donde se puede observar que las picaduras se inician alrededor de inclusiones de nitruros de titanio tal como fue reportado por M.B. Leban y colaboradores quienes realizaron un estudio sobre la corrosión por picaduras del acero inoxidable austenítico 321, reportando la influencia de los nitruros de titanio y la presencia de martensita, además ellos encontraron que estos son iniciadores de la corrosión por picaduras tal como se muestra en la figura 4.17 c) se observan los TiN con picaduras encontrados por estos autores [14]. En la figura 4.16 se puede observar que la condición ZAT404CM presenta un rango mayor de $E_{pit}-E_{corr}$, este rango nos dice que es más resistente a la corrosión por picaduras que las ZAT de las soldaduras sin campo magnético. Los TiN se forman con la adición de nitrógeno al acero, los cuales se comportan como cátodos dentro de la matriz austenítica, el pequeño cátodo con un ánodo grande produce una densidad de corriente elevada y acelera la corrosión en el ánodo. El potencial de picado está por debajo de 0.15 V por lo cual se usó un potencial fijo de 50mv para la tercera técnica.

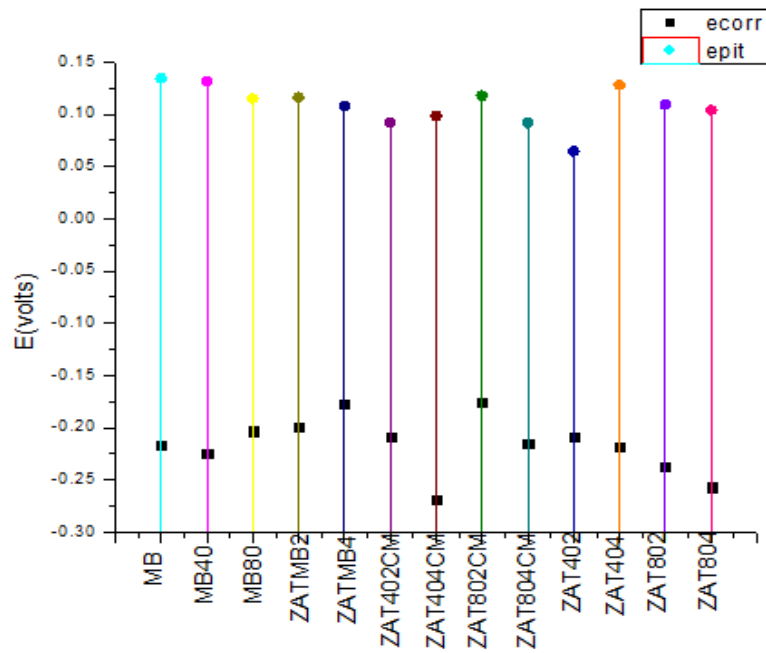


Figura 4.16. Diferencia de Epit- Ecorr para cada condición.

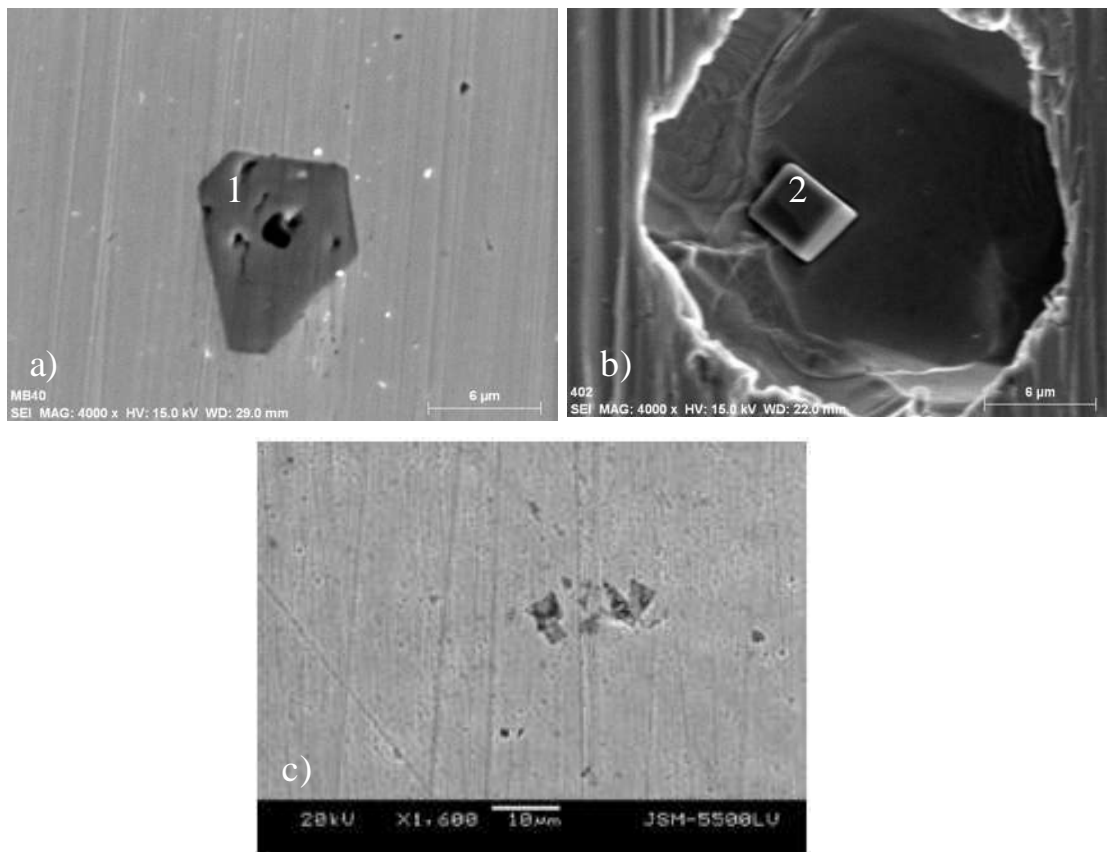


Figura 4.17. a) TiN con picadura inicial en MB a 4000x, b) TiN con picadura en ZAT402 a 4000x c) TiN con picaduras iniciales [14] .

Tabla 4.3. Microanálisis de las zonas 1 y 2 de la figura 4.17 a) y b).

	Nitrógeno	Titanio	Hierro
1	19.42	59.251	2.191
2	33.592	63.631	2.616

A continuación, se muestran las imágenes tomadas por MEB de la técnica REP en la figura 4.18 en la que se puede observar la mejor y la peor condición obtenida por esta técnica, observándose que hay un mayor tamaño de picaduras hasta de 48 μm en la macrografía de la condición ZAT404 en comparación con la ZAT404CM donde sus picaduras apenas son visibles. En la figura 4.19 se muestra una picadura de una longitud aproximadamente de 20 μm y 10 μm de ancho con pequeñas partículas de nitruro de titanio una de ellas con número 4 en la figura 4.17 a), tal como lo muestra el espectrograma realizado por EDS de la figura 4.17 b), en donde aparece el Ti y el Ni como elementos importantes de la composición química de las partículas.

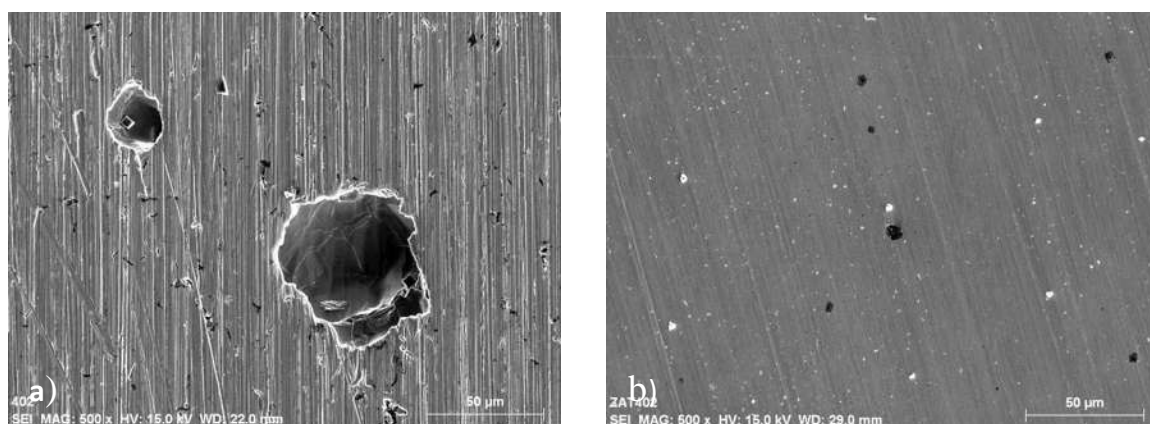


Figura 4.18. Imágenes de SEM a 500x. a) ZAT404. b) ZAT404CM

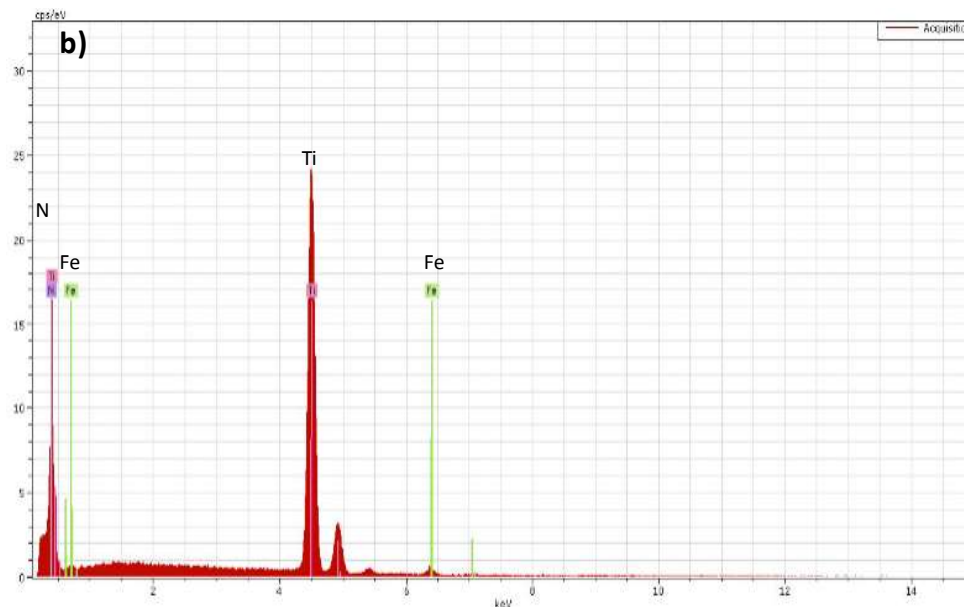
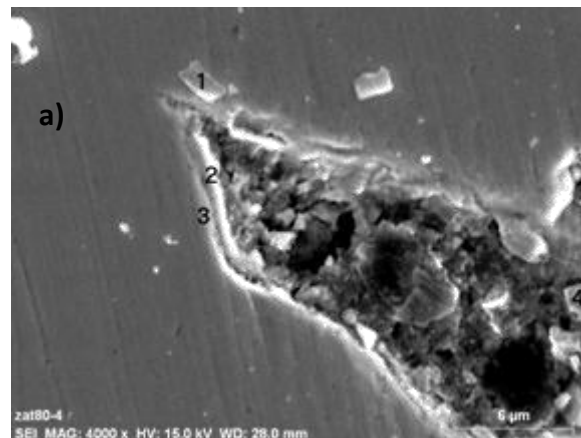


Figura 4.19. a) Imagen de inclusiones de nitruro de titanio rodeadas por disolución anódica, b) EDS de la zona 4.

4.4.3. Temperatura crítica de picado.

Esta técnica se usó siguiendo la norma ASTM-G150-99, con un potencial fijo de 50 mV, voltaje deducido por la técnica de polarización potenciodinámica. En la figura 4.18 se encontró un valor de temperatura crítica de picado para la ZAT404CM cercana a la temperatura del MB, al igual que las demás condiciones soldadas con interacción electromagnética que están por encima de los valores de las que fueron soldadas

convencionalmente, lo que pone de manifiesto que el material base tal como se fabricó y recibió tiene la temperatura crítica de picado más alta, seguido de la ZAT404CM y por debajo de estas la ZAT804CM siendo estos tres resultados los mejores en cuanto al ensayo de temperatura crítica de picado, esto quiere decir que la capa pasiva en las condiciones ZAT404CM Y ZAT802CM es casi tan resistente como en el MB lo cual se puede atribuir a que la aplicación de campos magnéticos redistribuye inclusiones tales como los TiN a lo largo de la matriz austenítica, mejorando así la resistencia a la corrosión localizada.

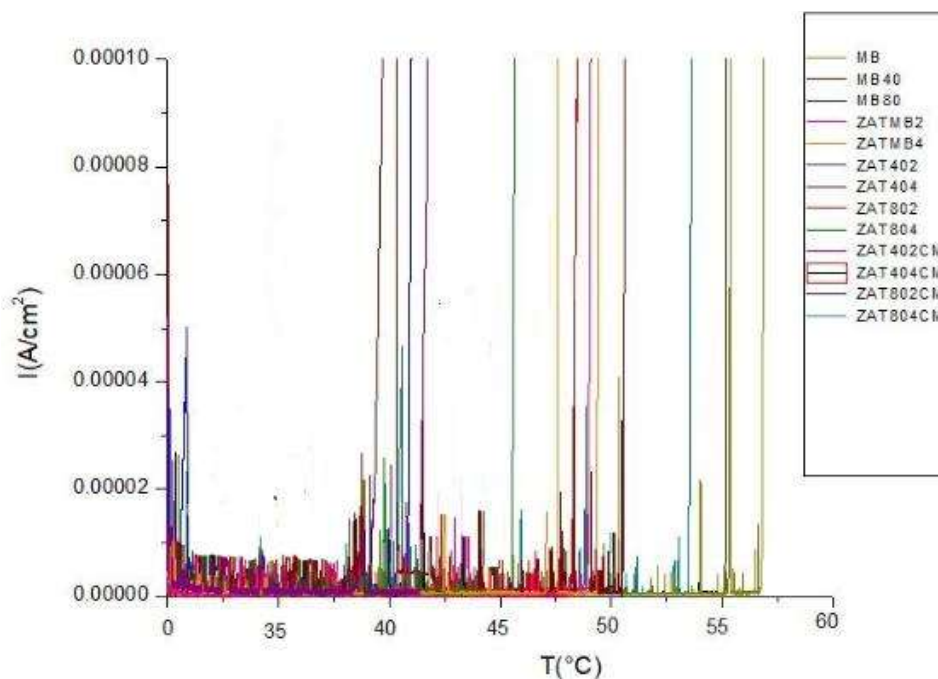


Figura 4.20. Perfiles de la técnica TCP para cada condición.

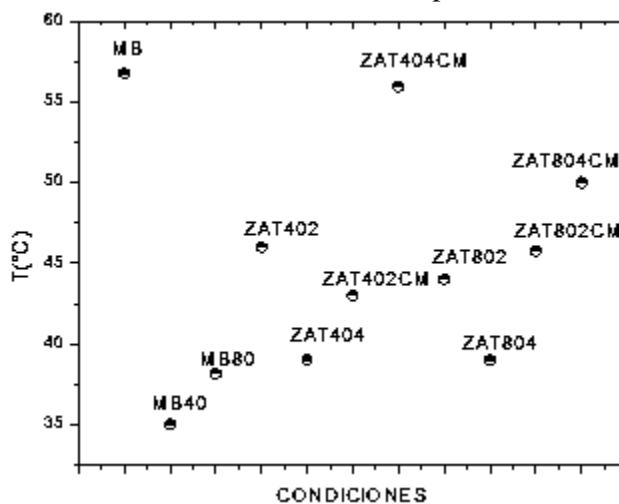


Figura 4.21. Valores de TCP para cada condición.

4.5. Perfiles de microdureza.

Los resultados de microdureza de las condiciones de soldadura, del metal base, metal base tratado térmicamente con 40 y 80 horas de permanencia a 650°C de temperatura de envejecimiento se muestran en la tabla 4.4. A los MB, MB40 Y MB80 se les hizo un total de 10 indentaciones. De los resultados se observó que los valores oscilan entre los 190 y 215 para MB con un valor promedio de 207.5 y entre los 165 y los 190 en el MB40 con un valor promedio de 180.4, y finalmente entre 160 y 185 para el MB80 con un valor promedio de 176. Así, los resultados del valor promedio de la microdureza del MB HV100 se tomarán cuenta como referencia en los cambios de microdureza en las zonas de las soldaduras realizadas en este proyecto.

Se observan tres condiciones de soldadura MB4, 804, y 804CM. Las tres tienen el mismo diseño de junta de 4mm de talón, de esta manera se puede comparar el cambio en la ZAT sin interacción de campo magnético durante la soldadura MB4, soldadura sin interacción de campo magnético durante la soldadura, pero con tratamiento térmico de envejecimiento previo de 80 horas 804, y finalmente la última condición mencionada 804 pero con aplicación de interacción de campo magnético de 2 mT 804CM. El cambio en los valores de microdureza es evidente, el MB4 presenta mayor microdureza, que las que fueron tratadas térmicamente, esto es debido al proceso de deformación durante el conformado mecánico para su fabricación además de que aumenta el tamaño de grano en las soldaduras que fueron tratadas térmicamente debido a la recristalización secundaria que se obtuvo después del tratamiento térmico de solubilizado. Por otro lado, se encuentra la aplicación de interacción electromagnética, esta presenta el valor más bajo de microdureza de estas tres condiciones lo cual es una excelente propiedad debido a la agitación en el baño metálico y la vibración de la red cristalina en la ZAT, lo que produce que los valores de microdureza sean muy similares en el cordón, la soldadura y la ZAT, al aplicar el campo magnético opuesto en forma externa.

Tabla 4.4. Valores de microdureza HV del MB, MB40 y MB80.

Condición	MB	MB40	MB80
Promedio	207.5	180.4	176

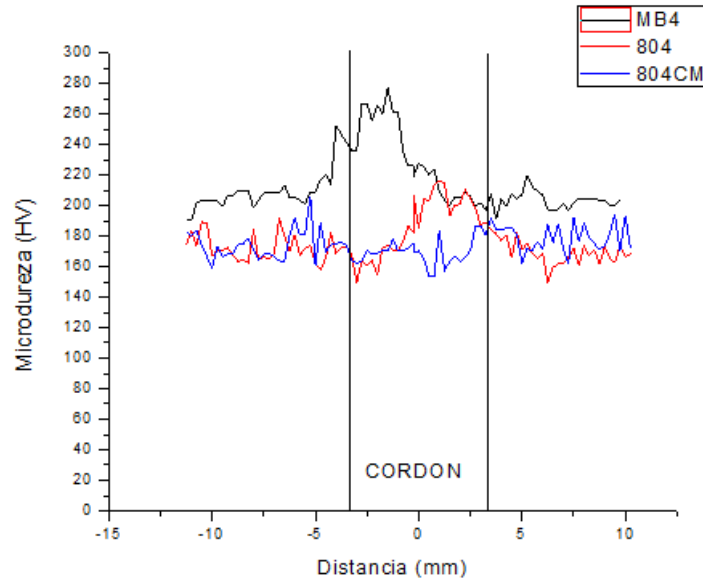


Figura 4.22. Perfiles de microdureza de las condiciones MB4, 804 y 804CM.

En la figura 4.23 se tienen tres condiciones las cuales se relacionan por el mismo tipo de junta y talón de 2 mm, sin embargo, las soldaduras 802 y 802CM pasaron por un tratamiento térmico previo de 80 horas y la última fue soldada con interacción electromagnética. A simple vista las tres condiciones tienen valores cercanos, sin embargo, en la ZAT de la soldadura 802CM bajan los valores de microdureza en comparación con las otras condiciones. Se debe a la intensidad de campo aplicado, el cual es de 2 mT, se mejoró esta propiedad mecánica a pesar de haber sido tratada térmicamente por 80 horas.

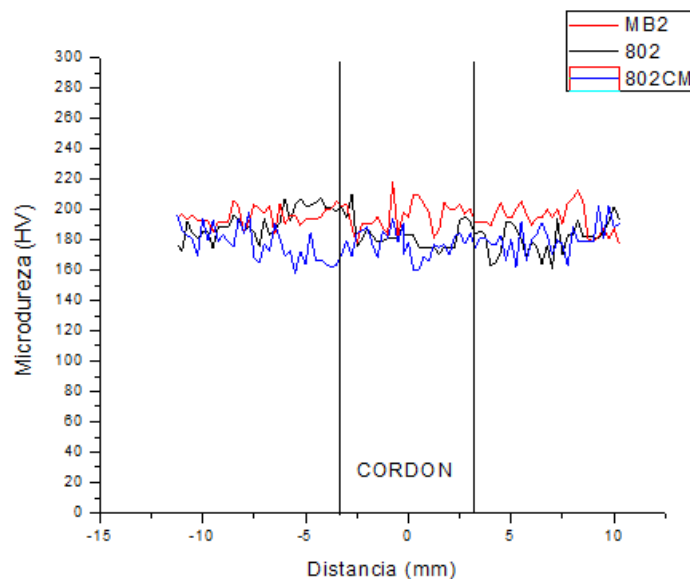


Figura 4.23. Perfiles de microdureza de las soldaduras MB2, 802 y 802CM.

De forma similar la figura 4.24 muestra las soldaduras MB4 (soldadura convencional), 404 y 404CM ambas con el mismo tipo de junta y talón de 4mm sin embargo, en esta gráfica no se puede observar una mejora en la microdureza con interacción electromagnética, cabe mencionar que la intensidad electromagnética que se manejó durante la soldadura fue de 1 mT menor que la aplicada a las que fueron envejecidas por 80 horas. Como se observa en las gráficas la soldadura MB4 y 404CM tienen valores similares.

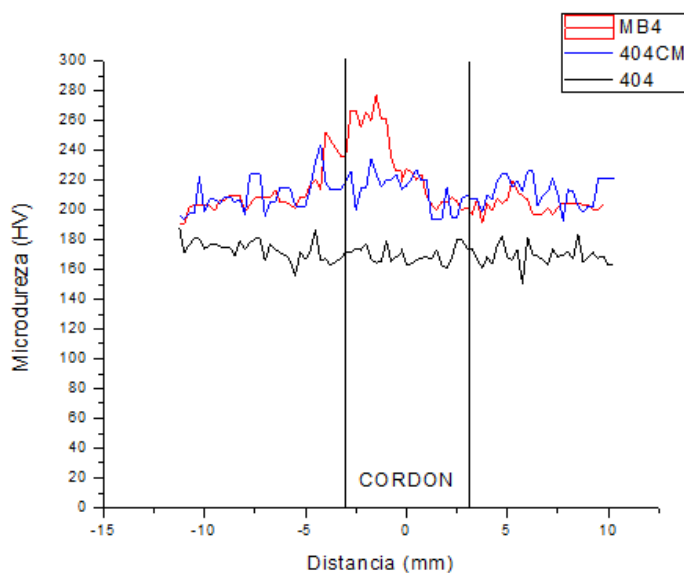


Figura 4.24. Perfiles de microdureza de las soldaduras MB4, 404 y 404CM.

En la figura 4.25 se presentan las soldaduras 402, MB2 y 402CM en donde, hubo un aumento en el tamaño de grano en las condiciones que fueron sometidas a envejecido previo a la soldadura, a mayor tamaño de grano menor dureza, no obstante es relevante observar el aumento en la microdureza de la soldadura con interacción electromagnética (402CM) en comparación con las otras condiciones, por lo que es importante destacar que la intensidad del campo aplicado que fue de 1 mT no presenta mejoría en la microdureza debido a que contiene mayor cantidad de precipitados que otras condiciones, las cuales no fueron redistribuidas por la intensidad de campo magnético aplicado.

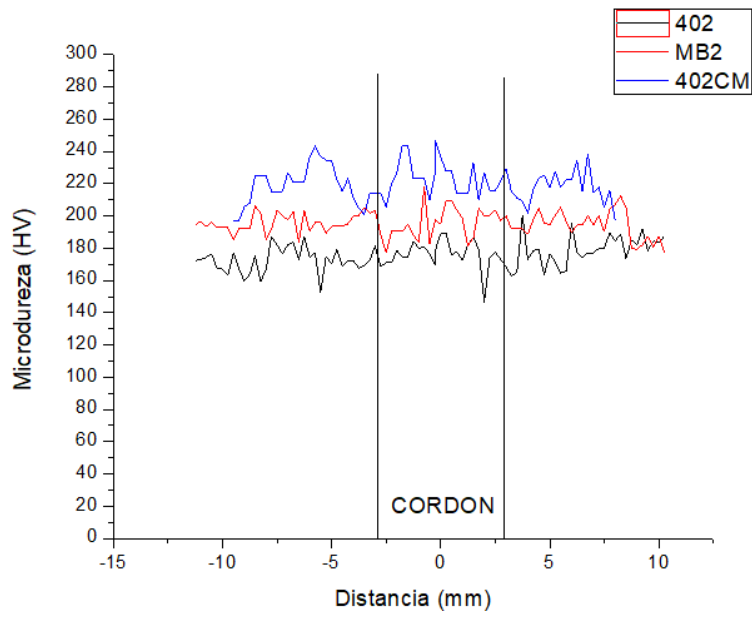


Figura 4.25. Perfiles de microdureza de las soldaduras MB2, 402 y 402CM.

CAPITULO 5. CONCLUSIONES.

Una vez analizados los resultados se tienen las siguientes conclusiones:

1. La presencia de ferrita delta y su tipo de crecimiento en las diferentes condiciones hizo una diferencia entre las soldaduras realizadas convencionalmente y las soldaduras con aplicación de campo magnético, en estas últimas se observó en forma vermicular restringiendo el crecimiento del tamaño de grano lo cual resultó ser satisfactorio en los resultados electroquímicos ya que, en las condiciones de la ZAT donde se soldó con campo magnético, se obtuvo un resultado cercano al del metal base, la condición que representa este hecho es la ZAT804CM, la cual fue soldada con un campo magnético de 2 mT y a pesar de haber sido envejecido cuenta con una buena resistencia a la corrosión intergranular.
2. Los precipitados de nitruros de titanio se comportan como puntos catódicos con respecto al acero, causando así su disolución anódica, propiciando la corrosión por picaduras. Durante la investigación se encontraron un gran porcentaje de TiN con picaduras alrededor de los precipitados. Con esta técnica se encuentra una mejora en la condición ZAT404CM con campo magnético de 1mT ya que presenta un rango de E_{corr} -Epit más grande que las otras condiciones utilizadas en este proyecto.
3. Se detectó la presencia de carburos de cromo como $Cr_{23}C_6$ y TiN, los cuales se comportan como iniciadores de la corrosión localizada.
4. De acuerdo con los resultados obtenidos por la técnica TCP la condición ZAT404CM presenta una temperatura cercana a la del metal base, y por encima de los valores de las condiciones soldadas sin campo magnético, esto se debe a que la aplicación del campo magnético durante el proceso de soldadura induce a una mejor redistribución de fases no deseadas ricas en Cr mejorando así la resistencia a la corrosión localizada.

5. Las condiciones soldadas con interacción electromagnética presentan un buen comportamiento de resistencia a la corrosión localizada, ya que sus valores en las técnicas electroquímicas evaluadas se encuentran por encima de las condiciones soldadas convencionalmente y con envejecido previo.

6. En relación con la microdureza y el efecto que tiene la interacción electromagnética se concluye que las soldaduras 802CM y 804CM que tienen la misma intensidad de campo magnético presentaron valores más bajos y similares entre ellos en comparación con las otras condiciones esto como efecto de la redistribución de precipitados durante el proceso de soldadura. Por otro lado, se encontró que los perfiles de microdureza con talón de 2mm son uniformes en todas sus condiciones, mientras que las soldaduras con talón de 4mm se encuentran más dispersas esto se atribuye al tipo de preparación ya existe mayor disipación de calor.

En el acero inoxidable austenítico la formación de precipitados juega un papel muy importante que puede afectar en sus propiedades tanto electroquímicas como mecánicas. La afectación térmica en esta clasificación de aceros es relevante cuando se da la precipitación de segundas fases que debido a sus altas temperaturas de disolución es difícil eliminar, por ende, el aporte este trabajo es redistribuir los precipitados por interacción electromagnética y así mejorar sus propiedades.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] LIMA A. S., NASCIMENTO A. M., ENGENHARIA D. Sensitization evaluation of the austenitic stainless steel AISI 304L , 316L , 321 and 347. *Journal of materials science*. 40(1). 139–144, 2005.
- [2] REYNA C. N. R.. Degradación a altas temperaturas de un acero inoxidable tipo AISI 321 en hornos industriales. Tesis de maestría. Facultad de ingeniería Mecánica y Eléctrica. División de Estudios de Postgrado, Universidad Autónoma de Nuevo León, 2013.
- [3] CHANDRA K., KAIN V., TEWARI R. Microstructural and electrochemical characterisation of heat-treated 347 stainless steel with different phases. *Corrosion Science*. Elsevier Ltd. 67(14).118–129, 2013.
- [4] PARDO A., MERINO M. C., COY A. E., VIEJO F., CARBONERAS M., ARRABAL R. Influence of Ti , C and N concentration on the intergranular corrosion behaviour of AISI 316Ti and 321 stainless steels. *Acta Materialia*. 55 (7).2239–2251, 2007.
- [5] SANTOS O. G. G.. Evaluación del grado de sensibilización en el acero inoxidable AISI 304. *Revista De Metalurgia*. 39. 80–85, 2003.
- [6] MAJIDI A.P., STREICHER M.A.The Double Loop Reactivation Method for Detecting Sensitization in AISI 304 Stainless Steels. *National Association of Corrosion Engineers*. 40.584–593, 1984.
- [7] CLARKE W.L., COWAN R.L., WALKER W.L.Comparative Methods for Measuring Degree of Sensitization in Stainless Steel, *Intergranular Corrosion of Stainless Steel*. ASTM STP 659. 99, 1978.
- [8] AKASHI M., IMAMURA Y., KAWAMOTO T. Use of Direct Current Resistivity Measurements to Assess AISI 304. *Materials Research*. 18(2). 150-173. 2015.
- [9] SILVA M. J. G., LIMA-NETO P. D. E.. Microstructural and electrochemical characterization of the low temperature sensitization of AISI 321stainless steel tube used in petroleum refining plants. *Journal Material Science*. 8(38). 1007–1011, 2003.
- [10] PADILHA A. F., SCHANZ G., ANDERKO K. Ausscheidungsverhalten des titanstabilisierten austenitischen stahls 15% Cr-15% Ni-1% Mo-Ti-B. *Journal of Nuclear Materials*. 105(1) . 77-92, 1982.
- [11] CÉLIA DE SOUSA R., CARDOSO FILHO J., ATSUSHI TANAKA A. Effects of solution heat treatment on grain growth and degree of sensitization of AISI 321 austenitic stainless steel. *Journal of Material Science*.41(8).2381–2386, 2006.
- [12] SHALABY H.M., RAVINDRANATH K., TANOLI N. Failure Analysis Failure of 321 stainless steel heater tube in heavy crude oil. *Case Studies in Engineering Failure Analysis*. 9(1). 1–8, 2017.
- [13] LOTO R.T.. Pitting corrosion evaluation and inhibition of stainless steels : A review. *JMES*. 6(10). 2750–2762, 2015.
- [14] LEBAN M.B., TISU R. The effect of TiN inclusions and deformation-induced martensite on the corrosion properties of AISI 321 stainless steel. *Engineering Failure Analysis*. 33(1). 430–438, 2013.
- [15] MENG F., WANG J., HAN E., KE W. The role of TiN inclusions in stress corrosion crack initiation for Alloy 690TT in high-temperature and high-pressure water.

- Corrosion Science. 52(3). 927–932, 2010.
- [16] ASADUZZAMAN M.I., M. C. MUSTAFA. Effects of concentration of sodium chloride solution on the pitting corrosion behavior of AISI 304L austenitic stainless steel. *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly*. 17(4). 477–483, 2011.
- [17] YUSUKE T., ATSUSHI N., TOORU T.. Pitting corrosion mechanism of Type 304 stainless steel under a droplet of chloride solutions. *Corrosion Science*. 49(3). 1394–1407, 2007.
- [18] HASTUTY S., NISHIKATA S., TSURU T.. Pitting corrosion of Type 430 stainless steel under chloride solution droplet. *Corrosion Science*. 52(6). 2035–2043, 2010.
- [19] B. R. TZANEVA, L. B. FACHIKOV, AND R. G. RAICHEFF. Pitting corrosion of Cr – Mn – N steel in sulphuric acid media. *Journal of Applied Electrochemistry*. 36 (3). 347–353, 2006.
- [20] LIN B., HU R., YE C., LI Y., LIN C. A study on the initiation of pitting corrosion in carbon steel in chloride-containing media using scanning electrochemical probes. *Electrochimica Acta*. 55(22). 6542–6545, 2010.
- [21] MORENO D.A., GARCIA A.M., RANNINGER C., MOLINA B.. Pitting corrosion in austenitic stainless steel water tanks of hotel trains. *Revista De Metalurgia*. 47(6). 497–506, 2011.
- [22] CURIEL F.F., GARCÍA R., LÓPEZ V.H., GARCÍA M.A., LEMUS J.. Transmission Electron Microscopy in the Heat Affected Zone of an AISI 304 Austenitic Stainless Steel Welded with the Application of a Magnetic Field of Low Intensity. *Materials Transactions*. 54(1). 122–125, 2013.
- [23] KANG Y. H. , NA S.J. Characteristics of Welding and Arc Signal in Narrow Groove Gas Metal Arc Welding. *American Welding Society and the Welding Research Council*. 93–99, 2003.
- [24] GARCIA R., LÓPEZ V.H., and LÁZARO Y. Efecto de la polaridad electrica en la soldadura de un acero api x-65, mediante la adapación del proceso de soldadura mig a soldadura por electrogas, con agiatcion magnetica. *Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*. 1(2). 697–703, 2009.
- [25] AMBRIZ R. R., GARCÍA M A, LÓPEZ VH, GARCÍA R, CURIEL F F. Preliminary assessment of the effect of the application of an axial magnetic field during GMA welding of Al. *MRS Proceedings*. 1275. S3-21, 2010.
- [26] MALINOWSKI M., OUDEN M. G. Effect of electromagnetic stirring on GTA welds in austenitic stainless steel. *Welding Journal*. 52–59, 1990.
- [27] TAKEDA T., WATANABE Y. SATO H.. Effect of Magnetic Field on Weld Zone by Spot-welding in Stainless Steel. *ISIJ International*. 46(9). 1292–1296, 2006.
- [28] JOSEPH D. R. *ASM Specially Handbook Stainless Steel*. ASM Intern. 1994.
- [29] E. MCCAFFERTY. *Introduction to science corrsioion*. Washington D.C.: Springer New York Dordrecht Heidelberg London. 2009.
- [30] FONTANA M . G ., GREEN M . G .. *Corrosion Engineering*, McGraw-Hil. 1987.
- [31] A. S. M. International, “ASM Metals Handbook Volume 13, Corrosion,” 1987.
- [32] SEDRIKS J.A. *Corrosion of stainless steel*. Second ed. New York. John Willey & Sons Inc. 1996.
- [33] MACDONALD D. D. Passivity the key to our metals-based civilization. *Pure Appl. Chem*. 71(6) 951–978, 1999.
- [34] KELLY R. G., SCULLY J. R., SHOESMITH D. W., AND BUCHHEIT R. G. *Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering*. Marcel Dek.

- New York, 2002.
- [35] BECK T. R. Formation of Salt Films during Passivation of Iron. *Journal of The Electrochemical Society*. 129(11) 2412–2418, 1982.
 - [36] CARRAZA R. M., GALVELE J. R. Passivity breakdown, its relation to pitting and stress-corrosion-cracking processes. *Corrosion Science*. 31. 563–571, 1988.
 - [37] MAYNE J. E. O., MENTER J. W. The mechanism of inhibition of the corrosion of iron by solutions of sodium phosphate, borate, and carbonate. *Journal of the Chemical Society*. 2(0) 103-109, 1954.
 - [38] GALVELE J. R., DUFFÓ G. S., *Degradación de Materiales I Corrosión*, Insituto Sabato UNSAM - CNEA. 2003.
 - [39] SCICNA C., HOAR T. P. The production and breakdown of the passivity of metals. *Corrosion Science*. 7(1). 341, 1966.
 - [40] STANSBURY E. E., BUCHANAN R. A. *Fundamentals of Electrochemical Corrosion*. first ed. The United States. ASM International. 2000.
 - [41] PIERRE R. *Corrosion Engineering principles and practice*. New york. McGraw Hill, 2008.
 - [42] GUTIERREZ G., “Análisis de la precipitación de carburos de cromo en un acero inoxidable 316 soldado y tratado térmicamente,” 1989.
 - [43] L. KD. *Propiedades Y Aceros Inoxidables* (en línea). Disponible en: <http://solysol.com.es/data/documents/Soldabilidad=20Inox.pdf>. 2012.
 - [44] LLEWELLYN D., HUDD R. *Metallurgy and Applications in Steels: Metallurgy and Applications*. Third ed. London. Reed Educational and Professional Publishing Ltd. 1998
 - [45] LIPPOLD J. C., KOTECKI D. J. *Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steel*. first ed. New Jersey. John Wiley & Sons, inc. 2005.
 - [46] MARTÍNEZ E. A. *Las tecnicas electroquimicas aplicadas al estudio de la corrosion en la industria nuclear* [en línea]. Disponible en: <http://depa.fquim.unam.mx/labcorr/libro/Sensibilizacion.pdf>. 2002.