

MEDIDA DEL GRADO DE SENSIBILIZACION DE UN ACERO INOXIDABLE AUSTENITICO AISI 304 POR UN METODO ELECTROQUIMICO

JAIRO RUIZ C.

Ingeniero Metalúrgico, M.Sc.
Profesor Universidad de Antioquia

CUSTODIO VASQUEZ

Ingeniero Metalúrgico, M.Sc.
Profesor Titular UIS
Centro de Investigaciones en Corrosión, UIS

RESUMEN

Se evaluó el método de pasivación reactivación potencio-dinámica para determinar el grado de sensibilización del acero inoxidable austenítico AISI 304, por aplicación en condiciones conocidas y controladas y comparación con otros métodos.

INTRODUCCION

El acero austenítico AISI 304 (18% Cr, 8% Ni) es muy utilizado en casos donde se requieren resistencia a la corrosión y formabilidad. A pesar de sus buenas propiedades, este material es propenso a sensibilizarse térmicamente y sufrir corrosión intergranular en presencia de ciertos medios corrosivos. Se acepta, en general, que el estado sensibilizado sobreviene en el material por precipitación, en algún momento de su vida, de carburos de cromo en los límites de grano. En el estado sensibilizado el acero AISI 304 puede sufrir agrietamiento por corrosión tensión aún en condiciones muy moderadas.

Los problemas que presentan la corrosión intergranular en las aplicaciones normales del acero AISI 304, han impulsado el desarrollo de ensayos cuantitativos, rápidos y no destructivos, para detectar el grado de sensibilización.

El fenómeno de la corrosión intergranular es eminentemente de naturaleza electroquímica por los diferentes potenciales electroquímicos que se establecen entre las zonas cercanas a los límites de grano por precipitación de los carburos de cromo. Es apenas lógico entonces, estudiar el desarrollo de métodos con base electroquímica para determinar el grado de sensibilización.

En este trabajo se plantea el desarrollo de un método electroquímico que sustituya ventajosamente los ensayos químicos tradicionales que consumen tiempo y son destructivos.

CONSIDERACIONES TEORICAS

El estudio de la corrosión intergranular se inició por medio de ensayos de inmersión en ácidos antes que por métodos electroquímicos. La norma ASTM A262-81, por ejemplo, menciona los siguientes ensayos: PRACTICA A, con ácido oxálico para clasificar las estructuras de ataque; PRACTICA B, con sulfato férrico-ácido sulfúrico; PRACTICA C, con ácido nítrico para detectar susceptibilidad de ataque intergranular; PRACTICA D, con ácido nítrico e hidroflorehídrico para aceros que contienen molibdeno; PRACTICA E, con cobre, sulfato de cobre y sulfúrico. En este estudio se utilizaron las PRACTICAS A Y B en la ejecución de las etapas pertinentes.

En la PRACTICA A se utiliza un ataque electrolítico con una corriente de 1 amp/(cm.cm) durante 1 1/2 minutos, empleando una solución al 10% en peso de ácido oxálico dihidratado, sobre una muestra pulida previamente. Al terminar el ensayo la muestra se examina a 500 aumentos para clasificar la estructura como escalón, zanja o dual. Si la superficie del material presenta estructura escalón se acepta que el material no está sensibilizado. En caso contrario se debe hacer otro ensayo, o de diferente naturaleza, para determinar definitivamente si el material está sensibilizado.

En la PRACTICA B, conocida como el ensayo STREICHER, se somete la muestra, a una solución en ebullición al 50% en ácido sulfúrico durante 120 horas. La magnitud de la pérdida de peso indica si hay sensibilización o no en la muestra ensayada. Este ensayo no sirve para aceros inoxidables que contienen molibdeno.

Los ensayos de evaluación en ácidos no implican necesariamente que los materiales que resulten susceptibles sufran corrosión intergranular en otros medios y condiciones. En cada caso se deberán hacer ensayos específicos. Tampoco muestran qué tendencia tiene el material a la corrosión generalizada, al picado o a la corrosión bajo tensión.

Se consideran generalmente, como ya se ha expresado antes,

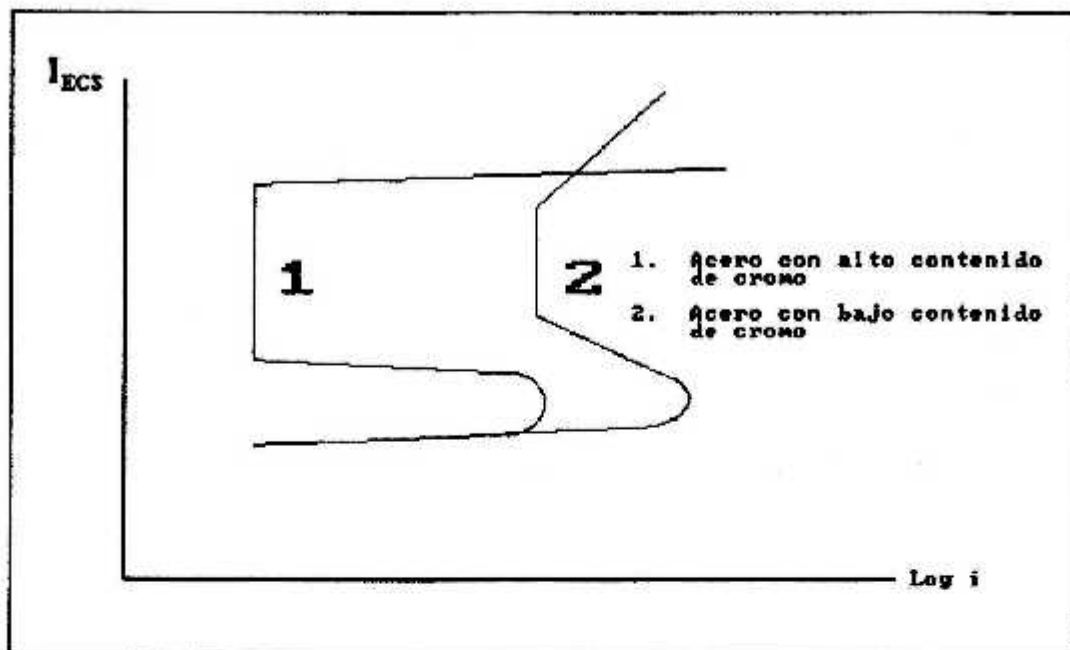


FIGURA 1. Curva de polarización para aceros con diferente contenido de cromo.

que la corrosión intergranular es controlada por la disolución anódica; debido a que el ataque lo determina la actividad de los sitios anódicos en los límites de grano. Es de esperarse entonces que la curva anódica de un acero sensibilizado sea diferente al de uno no sensibilizado. Los parámetros más afectados por la sensibilización son la corriente, i , de pasivación y la corriente, i_c , crítica, como se muestra esquemáticamente en la Figura 1.

El primer criterio electroquímico que se empleó para determinar el grado de sensibilización, fue la comparación de la densidad de corriente a dos potenciales diferentes, -100 mVecs y 800 mVecs. También se han usado como criterios el área y la altura del pico activo. Recientes desarrollos hacen posibles determinar in situ el grado de sensibilización por medio de las técnicas E.P.R. (Electromechanical Potenciokinetic Reactivation) y el P.R.P. (Pasivación Reactivación Potenciocinética) o método de la doble curva.

En la técnica E.P.R. se sumerge la muestra, debidamente conectada a un potenciostato, en una solución deareada de ácido sulfúrico, 0,5M y sulfocionuro de potasio, 0,01M a 30 C y se determina después de 2 minutos, el potencial de

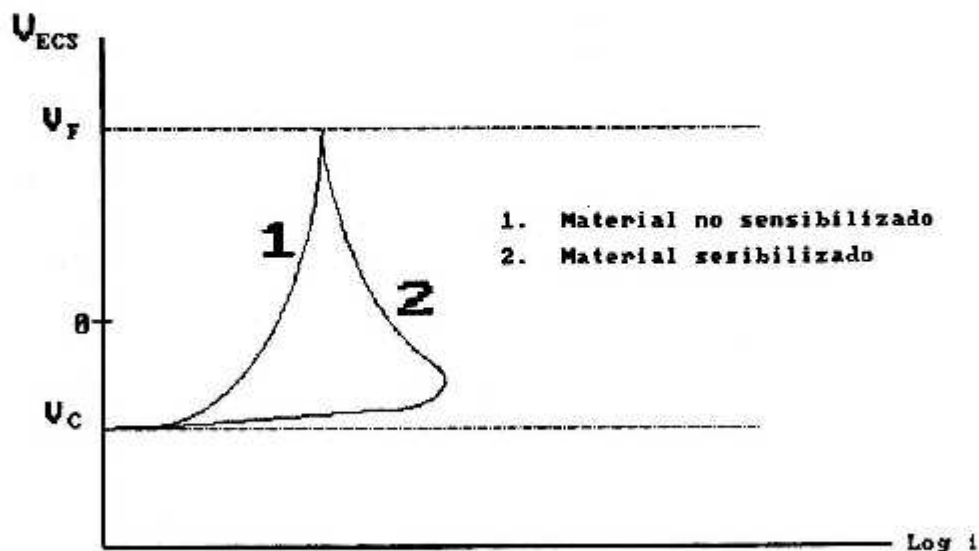
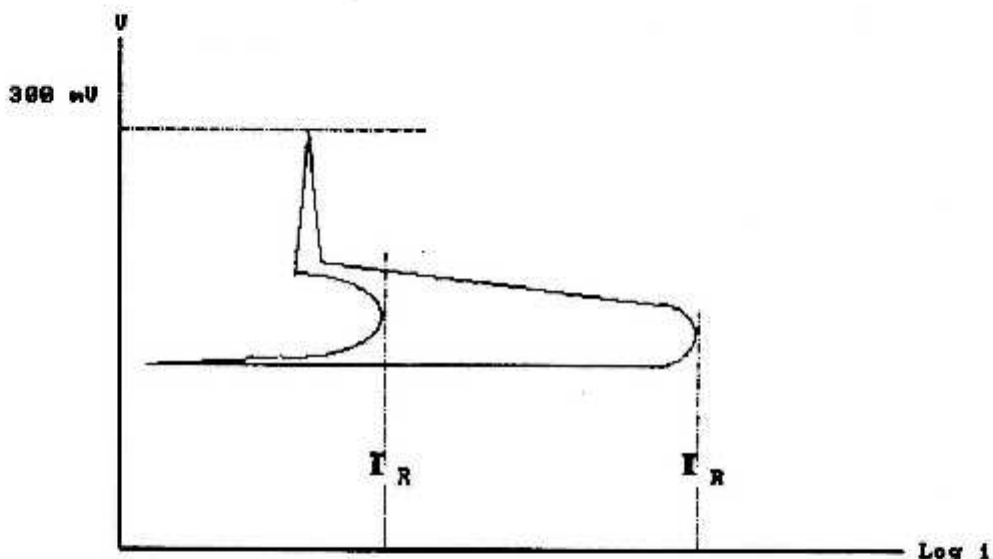


FIGURA 2. Curva de reactivación para aceros.

corrosión, a continuación se pasiva la muestra manteniéndola anódicamente a un potencial de 200 mVecs durante 2 minutos, finalmente se reversa el potencial de la muestra a una velocidad constante de 6 v/h hasta el potencial de corrosión. Durante este proceso, llamado de reactivación, la capa pasiva protectora formada sobre las áreas pobres en cromo es disuelta más rápidamente que la otra capa, que está sobre zonas no sensibilizadas. La curva de retorno de un material sensibilizado es muy distinta a la de uno no sensibilizado como se muestra esquemáticamente en las Figuras 2 y 3.

El grado de sensibilización se obtiene luego, a partir de la carga medida en un instrumento (Coulombs) y del tamaño de grano determinado a 100 aumentos (2,3). El método E.P.R. ha sido comparado con el método del ácido oxálico y el método de cobre-ácido sulfúrico y sulfato ferrico-ácido sulfúrico.

En la técnica R.P.P. o de la doble curva se sumerge la muestra debidamente conectada a un potencióstato, en una solución de ácido sulfúrico, 0,5M y sulfocianuro de potasio, 0.01M; polarizándola anódicamente, mediante un barrido controlado de potencial, hasta aproximadamente 300 mVecs, invirtiendo inmediatamente el sentido del barrido del potencial, hasta alcanzar de nuevo el potencial de



FIGUARA 3. Curva de polarización anódica y de retorno para un acero.

corrosión. El ensayo se realiza sobre un área de aproximadamente 1 cmxcm de la muestra, que actúa como ánodo en una celda electroquímica en la cual el cátodo es un electrodo de platino. El potencial de la muestra se mide contra un electrodo de Calomel. Se acostumbra deaerear la solución con nitrógeno gaseoso. En esta técnica la relación I_R/I_A es menor que o igual a 0.001 se considera que el grado de sensibilización no es apreciable. En este caso se aprovecha la histéresis que se presenta en la curva de polarización. La histéresis indica la estabilidad de la capa pasiva que se forma sobre la superficie, que es en definitiva la diferencia entre un material sensibilizado uno no sensibilizado.

El método P.R.P. tiene algunas ventajas sobre el E.P.R. para ser aplicado en planta. Es menos exigente en el acabado de la superficie y prácticamente no es afectado por el tamaño de grano. Ambas exigencias del E.P.R. son difíciles de implementar en una instalación dada (4,5).

OBJETIVO DEL ESTUDIO

El objetivo de este trabajo fue evaluar el método de pasivación reactivación potenciocinética para determinar el

grado de sensibilización del acero inoxidable austenítico AISI 304, por aplicación en condiciones conocidas y controladas y comparación con otras técnicas de apreciar el grado de sensibilización.

Se buscó tener un método rápido, seguro, confiable, no destructivo que pudiera ser aplicable en condiciones de proceso industrial.

METODOLOGIA

Las muestras tratadas térmicamente en un horno programable Eurotherm, algunas siguieron a la etapa de evaluación sin tratamiento térmico, fueron sometidas a evaluación del grado de sensibilización mediante el desarrollo de sus curvas de polarización anódicas y de retorno, en un potencióstato PS 3, usando como medio ácido sulfúrico 0,5M y sulfocianuro de potasio 0,01M. Otras muestras del mismo material, con tratamientos térmicos idénticos a los usados en la realización de los ensayos de polarización, se sometieron a los ensayos del ácido oxálico y del sulfato férrico ácido sulfúrico, PRACTICAS A y B de la norma ASTM A-262, con el objeto de comparar la correspondencia o no de los resultados. También se evaluó la posibilidad de aplicar la técnica P.R.P. para determinar la efectividad de tratamientos térmicos de poca duración para remediar la sensibilización.

El acero inoxidable AISI 304, utilizado en la experimentación, fue una lámina de 0.1 cm de espesor, de la siguiente composición porcentual: C, 0,04; Si, 0.503; S, 0,004; Cr, 19,37; Ni, 9,25; Mn, 0,85; Cu, 0,15; P, 0,034; Mo, 0,1; W, 0,128; según espectrometría realizada en los laboratorios de SIMESA S.A., Medellín.

La muestra de material para ensayo en potencióstato y oxálico se prepararon mediante el troquelado, con radio de 0,564 cm y un área expuesta aproximadamente de 1 cm² por cara. Las muestras para el ensayo sulfato férrico se cortaron de las siguientes dimensiones: largo, 8 cm; ancho, 1 cm.

Todas las muestras se sometieron inicialmente a un tratamiento térmico para disolver todos los carburos de cromo, a una temperatura de 1050 C durante 1 hora. La temperatura se controlaba en el valor deseado y se medía constantemente por medio de un termopar calibrado en baños patrones de zinc, plomo y estaño. Todos los tratamientos

de realizaron en atmósfera de nitrógeno liberando la humedad y oxígeno haciéndolo pasar por sulfato de calcio y cobre analítico a 450 C. Posteriormente se sensibilizaron hasta grado deseado por tratamiento térmico en el mismo horno variando el tiempo y la temperatura del tratamiento. Las muestras se soldaron a un alambre de cobre recubierto, con un mínimo de tiempo de calentamiento por rápido enfriamiento con agua y se montaron en resina epóxica BUEHLER, empleando moldes desechables de 2 cm de diámetro y 0,6 cm de alto y se pulieron en papeles de carburo de silicio 120, 240, 320, 400, 600, quedando así una sola cara disponible para el ataque corrosivo.

El medio corrosivo se preparó para ajustarlo a 0,5M ácido sulfúrico y 0,01M sulfocianuro de potasio. La celda electroquímica se llenó con 400 cc de este medio y se mantuvo a 30 °C por medio de una manta regulable de calentamiento. Los electrodos de trabajo y auxiliar se desengrasaron, se lavaron y se secaron apropiadamente antes de sumergirlos en la solución. Como electrodo de referencia se usó uno de Calomel saturado con dispositivo capilar enfrentado a la superficie del electrodo de trabajo. La polarización anódica se realizó mediante un barrido de potencial, con variador automático, a una velocidad de 100 mv/min tomando lecturas de corriente cada 30 mV, hasta llegar a 300 mV con respecto al electrodo de Calomel saturado; al llegar a este punto se invirtió inmediatamente el sentido del barrido de potencial hasta alcanzar de nuevo el potencial de corrosión. El medio corrosivo se mantuvo deaereando antes de y durante el ensayo.

Para el ensayo en Acido oxálico, PRACTICA A, la norma ASTM A-262-81 se preparó el medio corrosivo adicionando 100 g de ácido oxálico a 900 cc de agua destilada. La muestra se pulió hasta papel 600, se desengrasó, se lavó y se secó y luego se convirtió en el ánodo de una celda electroquímica en la que el cátodo es del mismo material y el medio es el anteriormente descrito. Por este sistema electroquímico se hizo circular 1 amperio/cm² durante 1,5 minutos utilizando una fuente de potencia (15 voltios, 15 amperios).

Para el ensayo en sulfato férrico-ácido sulfúrico, PRACTICA B, norma ASTM A-262-81, se preparó el medio corrosivo adicionando 236,6 cc de ácido sulfúrico al 96% en peso y 25 g de sulfato férrico al 75% a 400 cc de agua destilada y se sumergió la muestra en este medio en ebullición durante 120 horas, cuidando de mantener la concentración del sulfato

férrico constante, mediante adiciones al observar cambios de color y evitando las pérdidas por evaporación de solución aplicando la apropiada condensación.

Las muestras más sensibilizadas se trataron térmicamente a 1050 C y a tiempo variable para evaluar la validez de este tratamiento para desensibilizar el acero.

Se usó un microscopio metalográfico para observar la respuesta de la superficie del material a los diferentes ataques.

RESULTADOS

En la Tabla 1 se muestran los resultados obtenidos en la experimentación.

TABLA 1. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE SENSIBILIZACION.

No Muestra	Temp. C	Tiempo min	IR/IA	Respuesta al oxálico Estructura.	Respuesta a sulfúrico Sulfato de Fe m.p.y.
1	1050	60	0,00093	Escalón	16
2	500	60	0,00162	Escalón	17
3	550	60	0,00548	Dual	21
4	600	12	0,0408	Dual	41
5	650	12	0,0423	Dual	52
6	700	12	0,07324	Zanja	72
7	700	30	0,172	Zanja	130
8	750	7	0,08758	Zanja	81
9	750	12	0,08899	Zanja	94
10	800	12	0,07840	Zanja	42,3
11	850	12	0,024	Dual	39
12	850	60	0,012	Dual	29
13	900	90	0,00387	Escalón	22
14	450	30	0,00168	Escalón	18
15	Recibo	--	0,00051	Escalón	15

Los resultados reportados en la Tabla 1, en lo que respecta a las curvas anódicas potenciodinámicas y sus curvas de regreso, son la medida de tres medidas por muestra.

En la Figura 4 se relacionan los ensayos realizados observándose que existe buena correlación entre los diferentes resultados. Las muestras 5,6,7,8,9 y 12 que

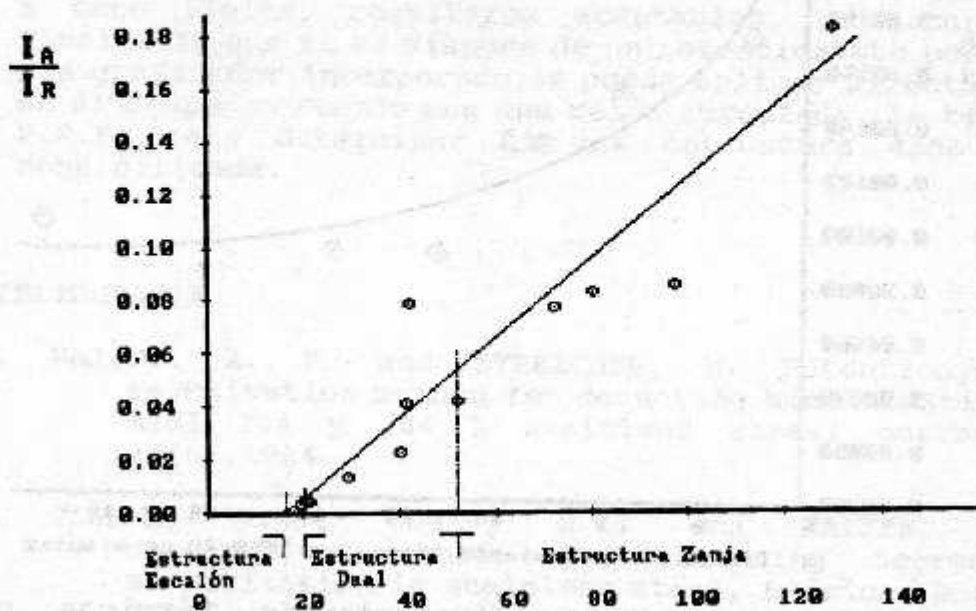


FIGURA 4. Correlación entre los ensayos P.R.P. y normas ASTM A262.

como se ve en la Tabla 1 están en estado avanzado de sensibilización se sometieron a tratamiento térmico variable obteniéndose los resultados que se presentan en la Tabla 2.

TABLA 2. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE SENSIBILIZACION.

No Muestra	Temp. c	Tiempo min	IR/IA	Respuesta al oxálico
5	1050	6	0,00150	
6	1050	10	0,000180	Escalón
7	1050	17	0,00089	Escalón
8	1050	8	0,00125	Escalón
9	1050	12	0,0079	Escalón
12	1050	3	0,00172	-----

Estos resultados se muestran en al Figura 5 donde se nota que el método P.R.P. se puede usar también para definir el efecto de un tratamiento térmico.

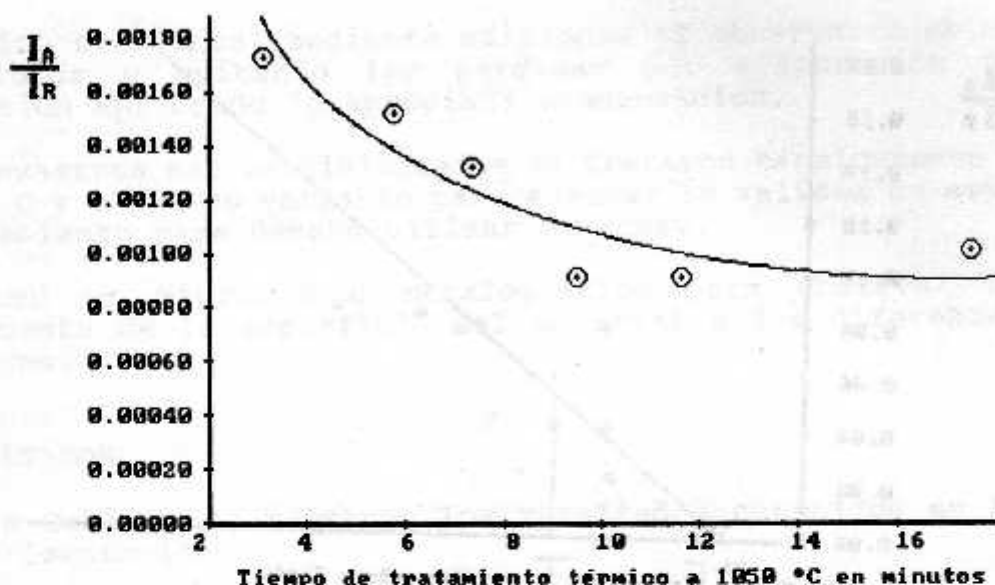


FIGURA 5. Evaluación de tratamientos térmicos por técnica P.R.P.

CONCLUSIONES

- El P.R.P. o de la doble curva, diferencia los materiales sensibilizados de los no sensibilizados, proporcionando valores de IR/IA, que difieren aproximadamente en dos órdenes de magnitud.
- El método P.R.P. detecta niveles de sensibilización bajos y moderados, los cuales son de gran importancia industrial, siendo una técnica cuantitativa no destructiva.
- La reproducibilidad de los resultados es buena si se mantienen estrictamente las condiciones recomendadas.
- El acabado superficial puede ir desde papel 100 hasta pasta diamante. los resultados se la técnica P.R.P. concuerdan con los de sulfato férrico y ácido oxálico, lo que hace que la nueva técnica sea atractiva y confiable.
- La también sirve para definir tratamientos térmicos para desensibilizar.
- El límite de seguridad IR/IA menor o igual a 0,001 es muy estricto ya que al examinarse al microscopio las

estructuras que mostraron valores ligeramente superiores a este límite, resultaron aceptables. Se concluye finalmente que si se dispone de un potencióstato portátil con graficador incorporado se puede aplicar directamente en el campo, contando con una celda apropiada, la técnica P.R.P. para determinar si una estructura dada está sensibilizada.

BIBLIOGRAFIA

1. MAJIDI, A. P. and STREICHER, M. Potentiodynamic reactivation method for detecting sensitization in AISI 304 y 304 L stainless steel, corrosion, 40(8), 1984.
2. CLARKE, W.L., COWAN, R.L. and WALKER, W.L. comparative methods for measuring degree of sensitization in stainless steel, American Society for Testing Materials, 1978.
3. CLARKE, W.L. and CARLSON, D.C. Nondestructive measurement of sensitization. Relation to high temperature stress corrosion behavior, Materials performance.
4. MAJIDI, A.P. and STREICHER, M. The double loop reactivation method for detecting sensitization in AISI 340 stainless steels, paper 261, Corrosion NACE, 1984.
5. RUIZ, J. Medida del grado de sensibilización de un acero austenítico AISI 304 por un método electroquímico, trabajo para optar al título de Magister en Ingeniería Metalúrgica, U.I.S., 1988.

ABSTRACT

the potentiodynamic reactivation pasivation method for detecting sensitization in AISI 304 austenitic stainless steel, was evaluated watching over its application in known and controlled conditions and its comparison with other methods.