

EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN POR PICADO DE UN ACERO INOXIDABLE AISI-SAE 630 ENDURECIDO POR PRECIPITACIÓN EN AGUA DE MAR SINTÉTICA MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

DARÍO YESID PEÑA BALLESTEROS
Ingeniero Metalúrgico Magister Ph.D
Grupo de Investigaciones en Corrosión-GIC
Universidad Industrial de Santander
dypena@uis.edu.co

HUGO ARMANDO ESTUPIÑÁN DURÁN
Ingeniero Metalúrgico Magister Ph.Dc
Grupo de Investigaciones en Corrosión-GIC
Universidad Industrial de Santander
ugodoc@gmail.com

WILSON VESGA RIVERA
Ingeniero Metalúrgico
Universidad Industrial de Santander
Escuela de Ingeniería Metalúrgica
wvesga@uis.edu.co

Fecha de Recibido: 17/03/2008
Fecha de Aprobación: 16/05/2008

RESUMEN

En la presente investigación se estudió el acero inoxidable AISI-SAE 630 en estado de entrega y después de un tratamiento térmico, con el fin de eliminar tensiones posiblemente producidas durante el tiempo de servicio, en un medio que simuló las condiciones del agua de mar, para conocer el comportamiento del material bajo estas condiciones, en un tiempo de treinta y cinco días. Se emplearon las técnicas electroquímicas de espectroscopia de impedancias (EIS), polarización cíclica, y las pruebas de aireación diferencial y temperatura crítica de picado (CPT), con el fin de determinar la velocidad de corrosión por picado, y la CPT. Los resultados mostraron que las técnicas de eis y Rp no son las más adecuadas para medir la velocidad de corrosión por picado. La probeta “blanco” presentó una mayor susceptibilidad a la corrosión por picado dado que el valor de EP fue menor, además para esta probeta la profundidad de picado fue mayor, lo cual se confirmó por el perfil de profundidad, dando como resultado una velocidad de corrosión más alta, probablemente por la ausencia de ta en este material. La CPT para el acero inoxidable AISI-SAE 630 fue de $29 \pm 1^\circ\text{C}$, la cual está muy cercana a la temperatura de servicio, siendo esta variable (temperatura) quien haya sido la causante del deterioro del material.

PALABRAS CLAVE: AISI-SAE 630, Endurecimiento por precipitación, Picado, Aireación diferencial.

ABSTRACT

In this research the stainless steel AISI-SAE 630 was studied under two conditions: manufacturing condition and after a thermal treatment, with the purpose of eliminating stress possibly produced during the service time, in an environment simulating the sea water conditions, in order to analyze the behavior of this material under these conditions, during 35 days. The techniques used were spectroscopy of impedances (EIS), cyclical polarization, and differential aeration test and critical pitting temperature (cpt), in order to determine the corrosion rate by pitting, and the CPT. The results showed that the techniques of EIS and Rp are not the most adequate for measuring the corrosion rate by pitting. The test specimen without treatment presented a highest susceptibility to the pitting corrosion with EP value smaller, which was confirmed by the profile depth, giving as a result a higher rate, probably for absence of tantalum in this material. The CPT for the stainless steel was of $29 \pm 1^\circ\text{c}$, which is very close to the temperature of service, bein this variable (temperature) the cause of the deterioration of the material.

KEYWORDS: Stainless steel, Hardened by precipitation, Sea water, Pitting, Differential aeration.

1. INTRODUCCIÓN

La resistencia y la dureza de los aceros inoxidable endurecidos por precipitación pueden ser mejoradas por la formación de partículas de una segunda fase finamente dispersas en la matriz. El proceso necesita un tratamiento térmico apropiado llamado endurecimiento por precipitación. El término envejecimiento también es utilizado para nombrar este proceso, dado que la resistencia aumenta con el tiempo, es decir, con el envejecimiento de la aleación cuando es sometida a una temperatura adecuada. El tratamiento de precipitación supone las siguientes etapas: solubilización para disolver precipitados solubles, enfriamiento rápido para evitar la formación de precipitados estables y posteriormente el tratamiento de envejecimiento propiamente dicho, donde el material es mantenido a una temperatura determinada para que exista la nucleación y el crecimiento de precipitados.

Un caso especial de estos aceros es el acero inoxidable AISI-SAE 630 endurecido por precipitación, el cual contiene en su composición química elementos aleantes como el Niobio y Tantalio los cuales hacen de este acero el de mayor resistencia corrosiva en su grupo (Endurecidos por precipitación). Sin embargo, se ha encontrado que este material puede presentar corrosión localizada en ambientes agresivos como el agua de mar, dado que la presencia de los iones cloruro siempre afectarán drásticamente estos materiales, reflejando una problemática debido al impacto que causan en las industrias en las cuales se utiliza.

Por lo descrito anteriormente es importante realizar un estudio sobre el acero inoxidable AISI-SAE 630 endurecido por precipitación, en un medio que simule el agua de mar con el fin de determinar su resistencia al picado, dado que su diseño, fabricación y composición química deberían asegurar una alta resistencia en estos medios agresivos.

En este trabajo se determinó la velocidad de corrosión a partir de la prueba de aireación diferencial, las técnicas potenciodinámicas cíclicas, y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) y la temperatura crítica de picado (CPT) del acero inoxidable AISI-SAE 630.

2. DESARROLLO

2.1 MARCO TEÓRICO

Una de las características de los aceros inoxidables y uno de los motivos de la continua generalización de su empleo es, sin duda, su resistencia a la corrosión. Su

resistencia a la corrosión depende de muchos factores, como sus condiciones intrínsecas (principalmente su composición química y estructural), el tipo de ambiente en el que se encuentran, el modo en el que se unen entre sí o con otros materiales, el proceso tecnológico al que están expuestos, etc.

Debido a esto se han realizado investigaciones del acero inoxidable endurecido por precipitación con el fin de mitigar la posible corrosión:

P.C. Pistorius y G. T. Burstein [1], estudiaron la velocidad de formación de un picado metaestable en la superficie de un acero inoxidable tipo 630 en una solución de cloruros, en función de la concentración de cloruros y del pH. La frecuencia del picado decreció eventualmente a medida que la concentración de los cloruros fue reducida; el efecto se elevó con la reducción de contaminantes en el número de sitios disponibles en que el picado metaestable tuvo lugar. El pH del electrolito no tuvo un efecto notable en la frecuencia del picado metaestable, y ningún efecto en el número de sitios disponibles. Los resultados son consistentes con la hipótesis, es decir, que la habilidad del picado metaestable a desarrollarse en un sitio particular depende de la geometría del sitio. Experiencias preliminares mostraron que en los efectos de aireación, el aire disuelto reduce la frecuencia del picado metaestable.

Y. C. Lu y M. B. Ives [2], realizaron un estudio sobre el comportamiento de aceros inoxidables en soluciones acuosas que contenían cloruros con valores de pH neutros y ácidos, ambos, antes y después de un tratamiento de nitruración. El molibdeno y el nitrógeno influenciaron favorablemente la resistencia al picado de los aceros inoxidables, donde los mecanismos fueron diferentes en las diversas etapas de la formación del picado. Se demostró que el nitrógeno puede prevenir la disolución transpasiva del molibdeno en la película pasiva de los aceros inoxidables. También demostraron que los ligandos de NH_3 forman películas anódicas en el molibdeno nitrurado, así como en películas pasivas formadas por la producción de nitrógeno en los aceros inoxidables. Esto hace que se eleve el pH local en la interfase película-substrato, lo cual conlleva a reacciones del electrodo que favorecen la formación del molibdeno, mejorando la pasividad de los aceros inoxidables, en lugar de formar MoO_3 .

T. Hong y M. Nagumo [3], encontraron el efecto de la concentración de cloruros en las primeras fases de picado de un acero inoxidable tipo 304 por medio de impedancias. El coeficiente de Warburg, aumentó con la concentración de los cloruros a bajos potenciales en la región pasiva cuando el proceso de la difusión comenzó a ocurrir en la superficie. Para un picado que es nucleado

bajo un potencial dado, existe una concentración mínima de cloruros en la cual el picado en la superficie del acero puede activar la etapa de propagación. También se encontró que el efecto de la concentración de cloruros se ve reflejado cualitativamente en el potencial E_m , en el cual el picado o los picados metaestables empiezan a crecer en la superficie de los aceros inoxidable.

M. A. Baker Y J.E. Castle [4] encontraron las etapas iniciales del crecimiento del picado en un acero inoxidable expuesto en una solución 0.5M de H_2SO_4 + 0.5M de NaCl + 0.08% de H_2O_2 en el potencial de corrosión libre para 10 segundos por AUGER y simultáneamente trazando un EDX por microscopio electrónico. Esta investigación fue enfocada en la iniciación del picado con una mezcla de inclusiones de óxidos de Al / Ti / Mn / Cr. Los mapas de AUGER /EDX mostraron una fuerte presencia de Al en los depósitos de corrosión que cubrían parcialmente el picado, y trazas de Mn y Ti en depósitos adyacentes a las inclusiones, indicando que estos elementos se lixiviaron de la inclusión. La reducción del pH, dentro del picado, activó la disolución parcial de las inclusiones de los óxidos inertes.

2.2. METODOLOGÍA

Como material se utilizó un acero inoxidable AISI-SAE 630 endurecido por precipitación utilizado en ejes de propulsión de embarcaciones marinas y otra muestra del mismo material al que se le realizó un tratamiento térmico (Normalizado y Envejecido), de acuerdo a la norma técnica ASTM A564 [5], con el fin de obtener un alivio de tensiones, posiblemente producidas durante la utilización del eje en el sistema de propulsión de la embarcación. Para la realización del análisis metalográfico, se tomaron tres probetas del acero inoxidable en estado de entrega y tres probetas después del tratamiento térmico, las cuales fueron llevadas a lija de carburo de silicio 600, seguida de un pulido mecánico a paño fino con alúmina de granulometría de 0.6 μm y atacadas por inmersión con reactivo Villela. Las **Figuras 1 y 2** muestran la microestructura del acero ensayado en estado de entrega y después de realizado el tratamiento térmico, las cuales fueron tomadas en un analizador de imágenes LEICA Q500MC.

La Figura 1 muestra una micrografía del material en estado de entrega donde se puede apreciar una martensita revenida con algunos precipitados en la matriz. Para el material tratado térmicamente la martensita es más gruesa, y presenta una distribución de carburos, los cuales se localizan en los bordes de grano, como se observa en la **Figura 2**, posiblemente debido a la ausencia del Tantalio, el cual, en combinación con el Niobio, evita la precipitación de estos carburos, aumentando la resistencia a la corrosión.



Figura 1. Microestructura del acero AISI-SAE 630, en estado de entrega, atacado con Villela. 200X



Figura 2. Microestructura del acero AISI-SAE 630, con tratamiento térmico, atacado con Villela. 200X

La preparación de la solución que simula las características del agua de mar, se realizó bajo la norma técnica ASTM D1141[6].

Ensayos Electroquímicos: Se realizó el montaje de una celda plana en la cual se realizaron los ensayos electroquímicos mediante la exposición de las probetas a una solución de agua de mar sintética, en la cual, se ubicaron los electrodos de referencia (Calomel) y el contra-electrodo de platino los cuales fueron conectados a un potencióstato Gamry. La celda plana fue colocada dentro de una celda de Faraday, para evitar interferencias por ruido electromagnético.

Pruebas Finales: Se realizaron ensayos de Resistencia a la polarización, y EIS, para cada uno de los tiempos de exposición: 1 minuto, 1 hora, 3 horas, 1, 6, 13, 20, 25, 35 días. Se realizó también la técnica electroquímica de Polarización cíclica, antes y después del tiempo de exposición para evaluar la susceptibilidad del material al picado y evaluar el efecto de la formación de la capa, después de los 35 días sobre la respuesta del material al picado.

Una vez realizados los ensayos, las muestras fueron llevadas al SEM y al microscopio HYROX 7700 para

observar la distribución, morfología y profundidad del picado, e identificación de productos de corrosión. Además se realizó el montaje de una celda para la prueba de aireación diferencial, la cual consta de una membrana permeable en el centro que divide la celda, con el fin, de separar las dos soluciones de agua de mar sintética para que haya una transferencia de carga y no de masa en el sistema. Tiene en sus extremos dos entradas de gas, una de oxígeno para airear la solución, y otra con nitrógeno para desairear el electrolito. Para determinar la temperatura crítica de picado del material se utilizó la norma ASTM G150-99 [7].

2.3. RESULTADOS

La **Figura 3** muestra los comportamientos de los dos materiales analizados a diferentes tiempos de exposición con corriente alterna. Para cada tiempo de exposición se obtuvieron diferentes potenciales de circuito abierto (EOC). Se observa que a medida que aumenta el tiempo, el potencial de circuito abierto aumenta para la probeta “Estado de Entrega”, mientras que para la probeta “Blanco” presenta un comportamiento más activo en un rango de tiempo entre 300 y 600 horas. Esto indica que el material en “Estado de Entrega” es más noble que el tratado térmicamente, y por lo tanto tiene una menor tendencia a corroerse.

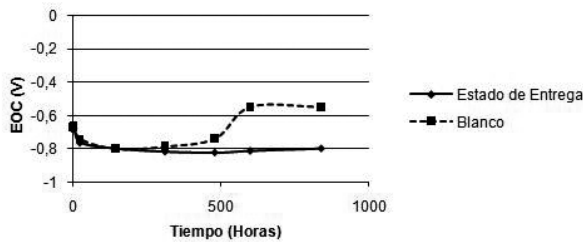


Figura 3. Potencial de circuito abierto para las probetas ensayadas

Pruebas para las probetas en estado de entrega: Las **Figuras 4, 5 y 6** muestran los Ensayos EIE realizadas a la probeta en “Estado de Entrega”.

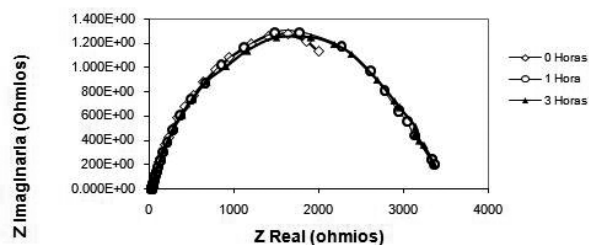


Figura 4. Prueba EIS probeta “Estado de Entrega” de 0, 1 y 3 horas

En la **Figura 4** se observa un comportamiento similar del valor de la resistencia a la transferencia conocido como R_p , para las pruebas a 0, 1 y 3 horas de ensayo. Esto indica que hasta tres horas la capa pasiva evita tanto la transferencia de carga como la difusión de los iones, sin embargo esta resistencia es relativamente baja, del orden de 3500 Ohmios aproximadamente.

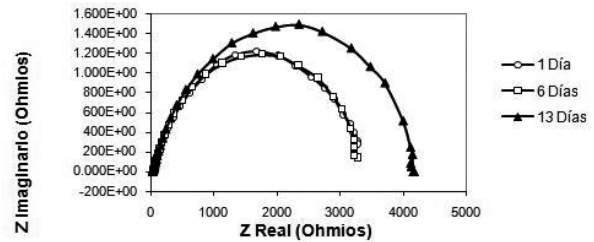


Figura 5. Prueba EIS probeta “Estado de Entrega” de 1, 6 y 13 días

La **Figura 5** muestra un aumento en el valor de la resistencia a la transferencia de carga correspondiente a los 13 días de exposición del material, por lo tanto a medida que transcurre el tiempo, la resistencia a la polarización del material se incrementó. Este aumento en el valor de R_p indica que la capa de óxido formada disminuye la velocidad de corrosión general del material debido a que se disminuye la transferencia de masa a través de ella.

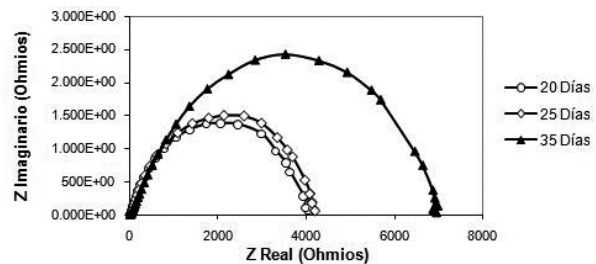


Figura 6. Prueba EIS probeta “Estado de Entrega” de 20, 25 y 35 días

En el diagrama de Nyquist se evidencia un aumento considerable en el valor de la resistencia a la polarización a un tiempo de 35 días, lo cual indica que la velocidad de corrosión disminuyó notoriamente; en este caso, se observa que existe una mayor velocidad de corrosión en los primeros tiempos de exposición, debido a que los iones cloruro rompen el sustrato pasivo en las zonas más débiles de la superficie del material, es decir, en los primeros tiempos de exposición empieza la corrosión.

Las medidas de la resistencia a la solución R_s , están presentes en cada una de las gráficas, y la disolución de los iones metálicos provenientes por efecto de la corrosión, contribuye a una variación mínima de la

resistencia; pero su valor no es apreciable en las curvas, dado que el electrolito que se utilizó (agua de mar sintética) presentó un alto valor de conductividad. Con el paso del tiempo se pudo observar en los diagramas de Nyquist que el diámetro de las semicircunferencias aumentó, presentando un comportamiento resistivo en la interfase metal-solución, lo cual está de acuerdo con lo establecido en la literatura, donde se afirma que a medida que transcurre el tiempo aumenta la resistencia del sistema a la corrosión general.

Utilizando el valor de la constante de Stern – Geary calculado con los valores de las betas anódicas y catódicas, tomadas de la técnica de Tafel realizada al

final de los treinta y cinco días de exposición, y los valores de resistencia R_p obtenidos por EIE para las mismas condiciones, se determinó el valor I_{corr} , el cual fue de $7,060 \times 10^{-3} \mu A/cm^2$.

Pruebas realizadas a la probeta “Blanco”. En los diagramas de Nyquist presentados en las **Figura 7, 8 y 9** se evidencia un aumento en el valor de R_p de la probeta “Blanco” con respecto a la probeta “Estado de Entrega”. Aunque el valor de la resistencia a la polarización en los primeros tiempos de exposición es semejante en las dos probetas, se ve como a mayores tiempos el valor de R_p aumenta notablemente, conllevando a un mayor desplazamiento del domo.

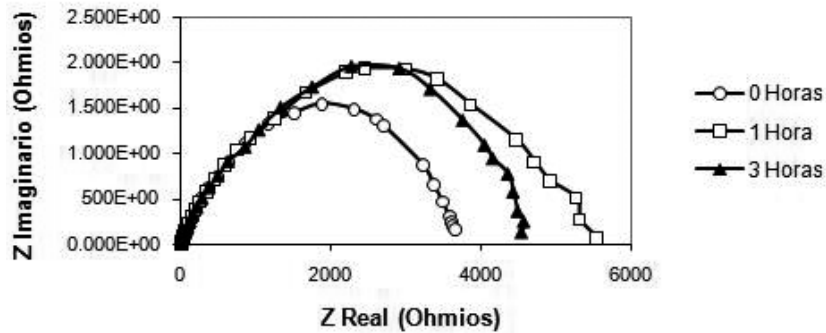


Figura 7. Prueba (EIS) probeta “Blanco” de 0, 1 y 3 horas

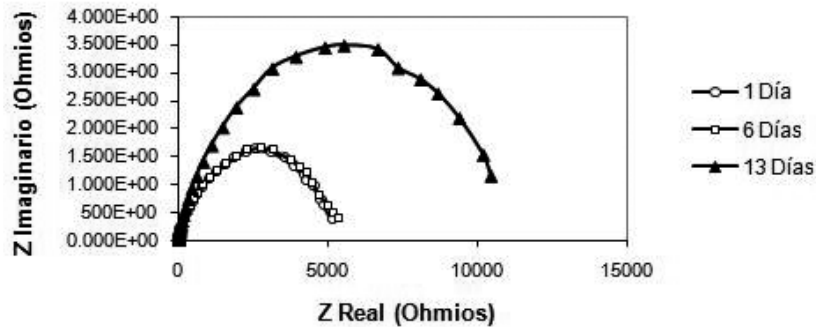


Figura 8. Prueba (EIS) probeta “Blanco” de 1, 6 y 13 días

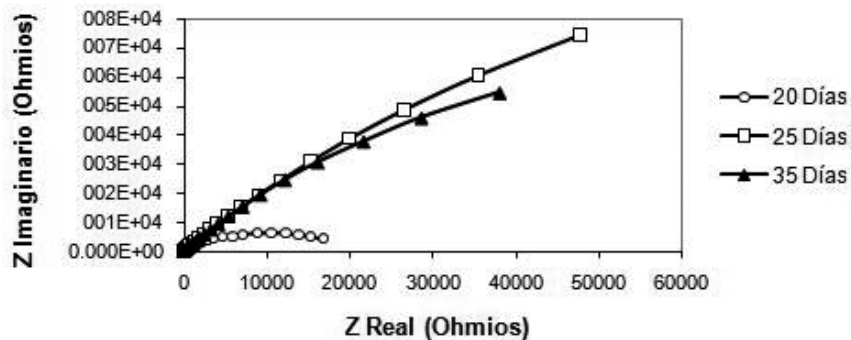


Figura 9. Prueba (EIS) probeta “Blanco” de 20, 25 y 35 días

De igual forma se observa que los valores de R_s son cercanos entre si para cada uno de los tiempos; lo cual indica que se ha presentado corrosión dado que la resistencia a la polarización es menor en los primeros tiempos de contacto de la probeta “Blanco” con el electrolito, donde la velocidad de corrosión es mucho mayor que la obtenida al finalizar la prueba.

El tratamiento térmico aplicado al material permite que se eliminen tensiones residuales remanentes, lo cual hace suponer que su estado de energía superficial disminuye, brindando la posibilidad que los productos de corrosión protejan de la corrosión general fácilmente al material, ofreciendo de esta manera una mayor estabilidad con el transcurso del tiempo.

De la misma manera que se utilizaron los valores de la constante de Stern – Geary, los valores de las betas anódicas y catódicas obtenidas mediante la técnica Tafel, y los valores de R_p obtenidos por EIS para calcular el I_{corr} de la probeta “Estado de Entrega”, se halló el valor de I_{corr} para la probeta “Blanco”, el cual fue $7,2677 \times 10^{-3} \mu A/cm^2$.

Análisis de los datos obtenidos en las pruebas de EIE.

En la **Figura 10** se observa un valor de R_p casi estable del material en estado de entrega, es decir que la velocidad de corrosión no varía con el tiempo. En la probeta “Blanco” se observa que hay un cambio de comportamiento entre 450 y 800 horas de exposición aproximadamente, debido a que el material tiene una velocidad de corrosión menor en los valores de tiempo más altos, lo cual indica que bajo la acción directa del electrolito sobre la superficie metálica disminuyó esta velocidad.

Se calculó el valor de la admitancia para cada uno de los tiempos de exposición de las probetas, dado que ésta es una medida física real de cada material, la cual determina la facilidad de permitir el paso de la corriente. La probeta “Estado de Entrega” presenta un valor de admitancia mayor, lo que indica que tuvo una mayor transferencia de carga durante el tiempo de ensayo, indicando un mayor deterioro, con respecto a la probeta “Blanco”. Se supone que para un determinado tiempo corto, aunque existe la capa de óxido sobre la superficie, ésta contiene defectos que son ocasionados por los iones cloruro los cuales son capaces de picar al material debajo de dicha capa.

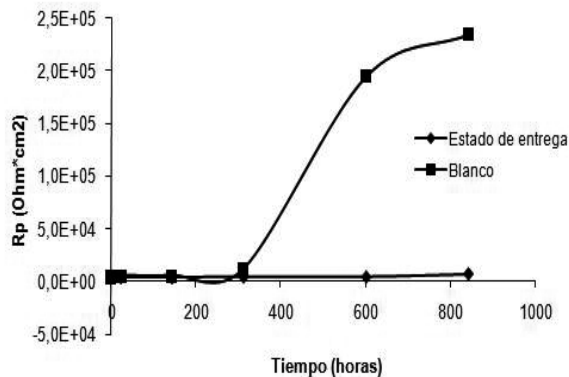


Figura 10. Resistencias obtenidas por corriente alterna de las probetas analizadas

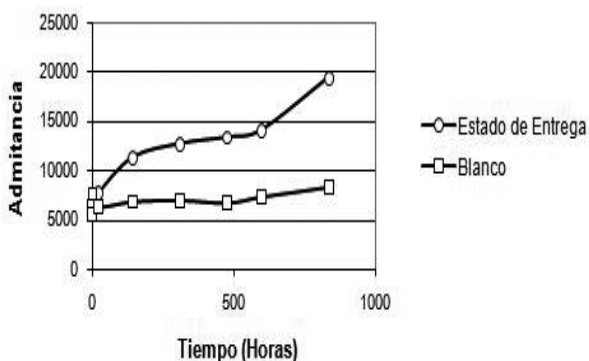


Figura 11. Admitancias obtenidas por corriente alterna de las probetas analizadas

Polarización Cíclica

Las **Figuras 12 y 13** muestran los valores de E_p (potencial de picado) y E_{pp} (potencial de protección); ver **Tabla 1**.

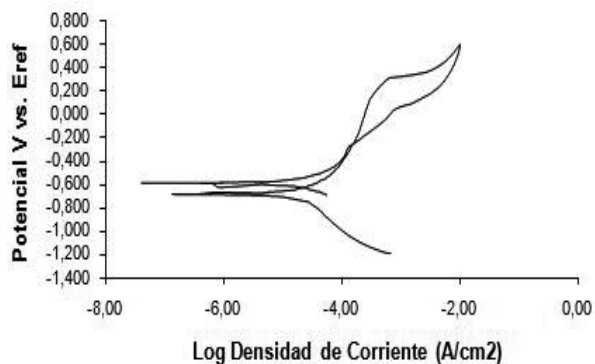


Figura 12. Polarización cíclica para la probeta “Estado de Entrega”

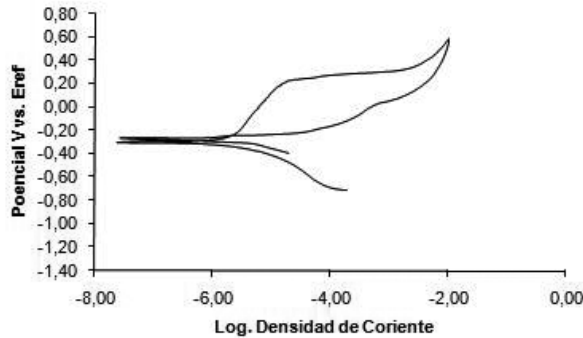


Figura 13. Polarización cíclica para la probeta “Blanco”

Tabla 1. Valores de E_{corr} , E_p y E_{pp} para las curvas de Polarización Cíclica

Probeta	E_{corr} (V vs. E_{ref})	E_p (V vs. E_{ref})	E_{pp} (V vs. E_{ref})
Estado Entrega	-0.692	0.303	-0.275
Blanco	-0.301	0.233	-0.217

Se puede observar que en la probeta “Estado de Entrega” el valor correspondiente al E_{corr} es menor con respecto a la probeta “Blanco”, indicando que es más susceptible a la corrosión uniforme. Los valores correspondientes a cada uno de los potenciales de picado en las figuras para las probetas evaluadas, muestran que la probeta “Blanco” alcanza primero este valor, comparada con la probeta “Estado de Entrega”, después de aplicar el método de polarización cíclica, lo que indica que es más susceptible a la corrosión por picado.

Los potenciales de protección (E_{pp}), indican la repasivación de las dos muestras, lo cual se corrobora observando la curva donde se invierte el potencial hasta alcanzar la zona pasiva notando que para la probeta “Estado de Entrega” el área en la curva de polarización cíclica (histéresis) es menor comparada con la de la probeta “Blanco”, demostrando que para la primera la repasivación se alcanza más fácilmente.

Aireación diferencial

Se tabularon los datos obtenidos, graficando el comportamiento del material en términos de voltaje respecto al logaritmo de la densidad de corriente; donde la probeta “Estado de Entrega” obtuvo un valor del potencial de corrosión igual a -0.497 (V), mientras que para la probeta “Blanco” el valor del potencial fue de -0.386 (V). Ver **Figuras 14 y 15**.

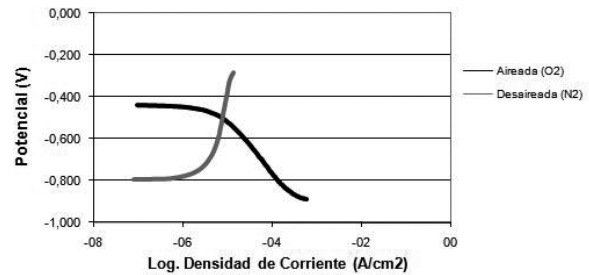


Figura 14. Curva de la celda de Aireación Diferencial para “Estado de Entrega”

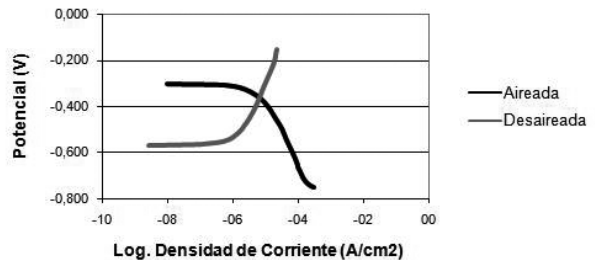


Figura 15. Curva de la celda de Aireación Diferencial para “Blanco”

Comparando los valores del potencial de corrosión obtenidos para cada probeta se puede determinar, que para la probeta “Estado de Entrega”, necesita un voltaje menor para que ocurra la corrosión del material.

Teniendo en cuenta el punto de corte de la curva catódica con la curva anódica, se pudo encontrar la velocidad de corrosión (I_{corr}) para cada probeta. La velocidad de corrosión para la probeta “Estado de Entrega” y “Blanco” son similares dado que los valores encontrados fueron, $7.8740E-6$ (A/cm²) para la probeta “Estado de Entrega”, y $7.3434E-6$ (A/cm²) para la probeta “Blanco”. Sin embargo, un potencial más positivo para la probeta blanco, permite deducir que la probeta “en estado de entrega” puede presentar más fácilmente, corrosión bajo aireación diferencial y por ende, ser más susceptible al daño por picado.

Temperatura crítica de picado

De la **Figura 16** se obtuvo la CPT para las probetas estudiadas, encontrando que cuando la densidad de corriente superó los $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ la temperatura crítica de picado es calculada directamente con respecto a los tiempos de aplicación del procedimiento, donde para la probeta “Estado de Entrega” la T_c es de 30°C , mientras que para la probeta “Blanco” la T_c es de 28°C . De esta manera a dicho valor de temperatura para cada probeta el material será más susceptible a la corrosión por picado.

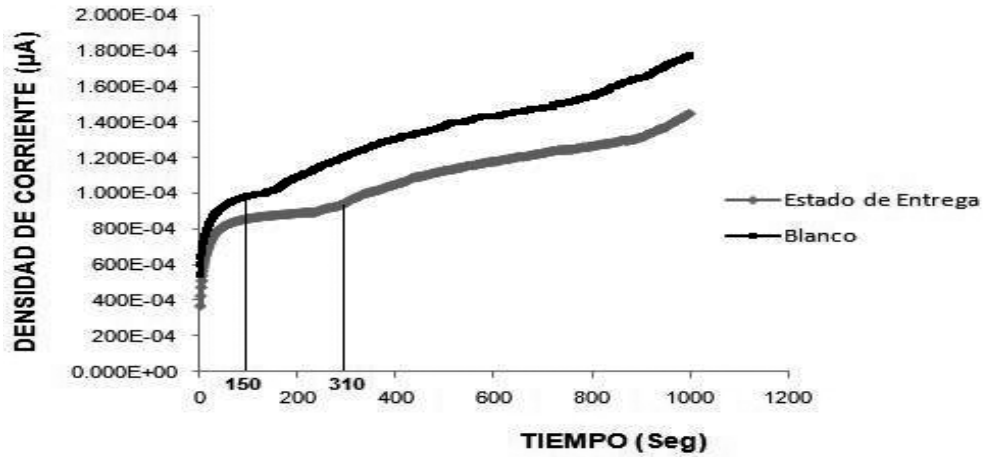


Figura 16. Curvas para el cálculo de la temperatura crítica de picado

En general, la probeta “Blanco” evidentemente podría alcanzar primero esta temperatura, dependiendo del lugar donde se encuentre en servicio. Para el caso del mar, que es el lugar en donde el eje estuvo operando, es factible para este material lograr esta temperatura, y por lo tanto sufrir ataque por picado.

Las probetas fueron analizadas en un microscopio electrónico de barrido JEOL-JSM 5910LV Mostrando que el tipo de daño presente en el material fue picado. La Figura 17 muestra la formación del picado en la superficie del material y el análisis realizado en el microscopio HYROX 7700.

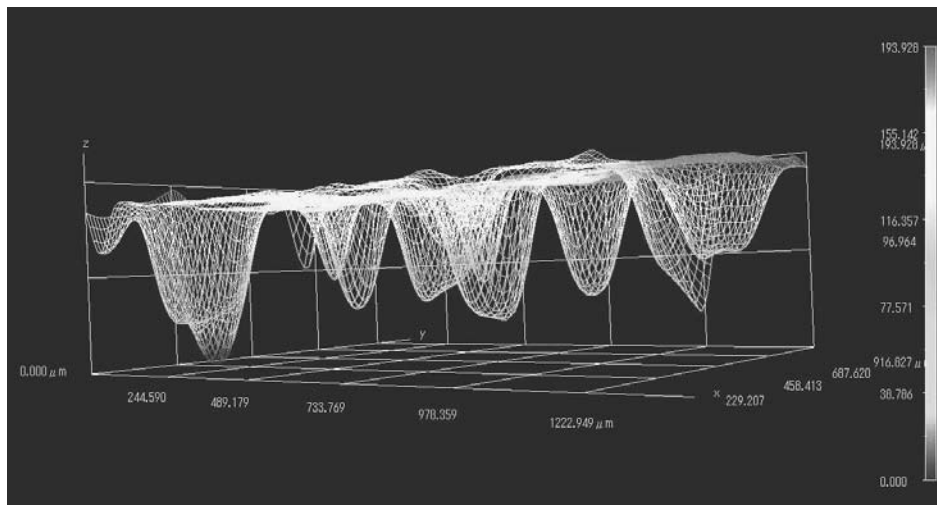
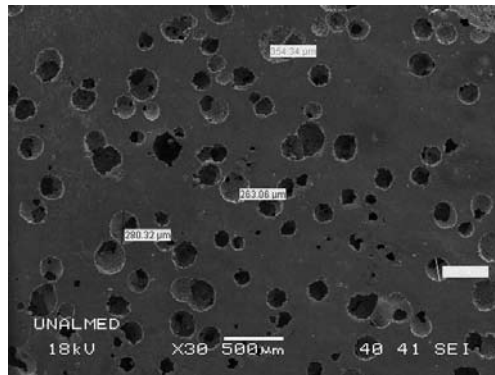


Figura 17. Micrografía de “Estado de Entrega” y perfil de profundidad del acero a 300X

En la **Figura 18** se puede observar la formación del picado, en la cual el material presenta un estado desarrollado del picado internamente y una delgada capa de material en la superficie con marcas de rompimiento a su alrededor.

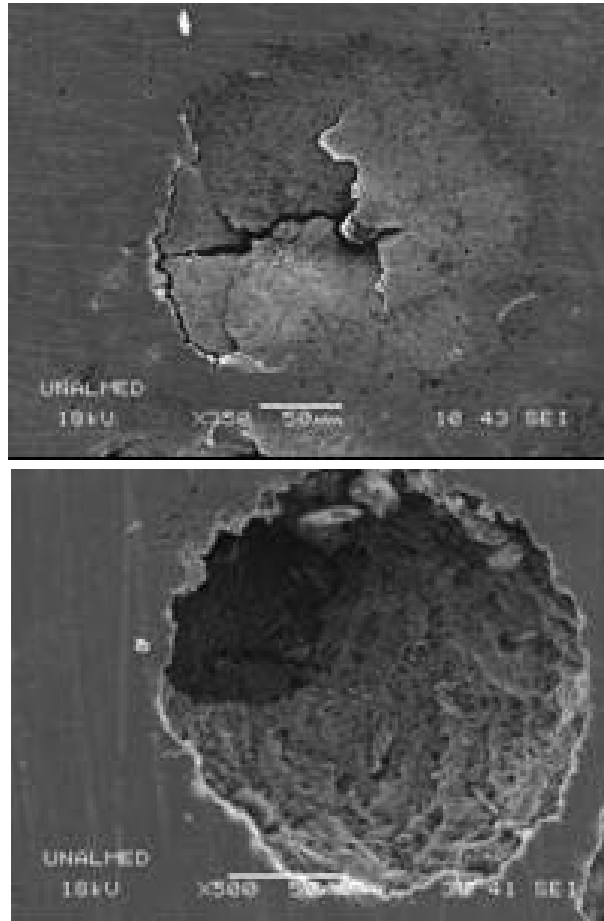


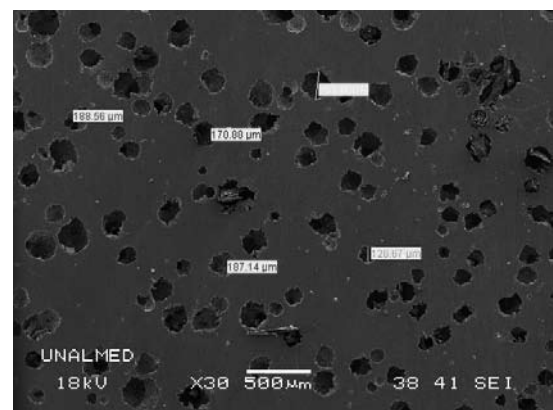
Figura 18. Rompimiento de la superficie del material, e iniciación del picado

A partir de la norma técnica NACE RP0775-2005, se calculó la velocidad máxima de picado (PR = pitting rate), donde se debe determinar la profundidad del mayor picado y dividiéndolo en el tiempo de exposición dada por la siguiente relación:

$$PR(\text{mpy}) = \frac{\text{La mayor profundidad de picado (mil)} * 365}{\text{El tiempo de exposicion (Días)}} \quad (1)$$

La mayor profundidad que se obtuvo en esta probeta “Estado de Entrega” fue de 167,2 µm, valor con el cual se calculó la velocidad de corrosión en mpy (**Ecuación 1**), para un tiempo de exposición de 35 días, la cual fue 69 mpy. Utilizando el mismo parámetro de comparación basado en la norma ASTM G46-99, se realizaron los análisis para la probeta “Blanco”, donde se encontró que

la densidad de picado fue la misma que la obtenida para la probeta “Estado de Entrega” (5.0E4/m²), y el valor del tamaño del área de una picadura (0.5mm²), como se observa en la **Figura 19** [8].



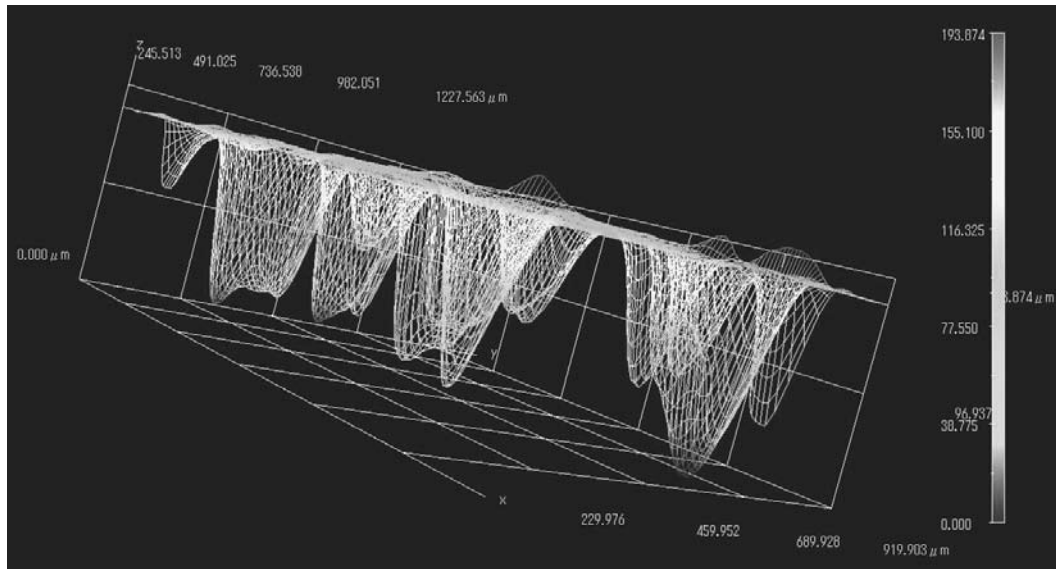


Figura 19. Micrografía de la probeta “Blanco” y perfil de profundidad del acero a 300X

La diferencia encontrada en la probeta “Blanco” respecto a la probeta “Estado de Entrega”, fue la variación del valor de la profundidad de penetración de picado en el material, encontrando que para la primera se obtuvo los mayores valores de profundidad. Con el perfil de profundidad se corroboró nuevamente el valor máximo de profundidad encontrado para la probeta “Blanco”.

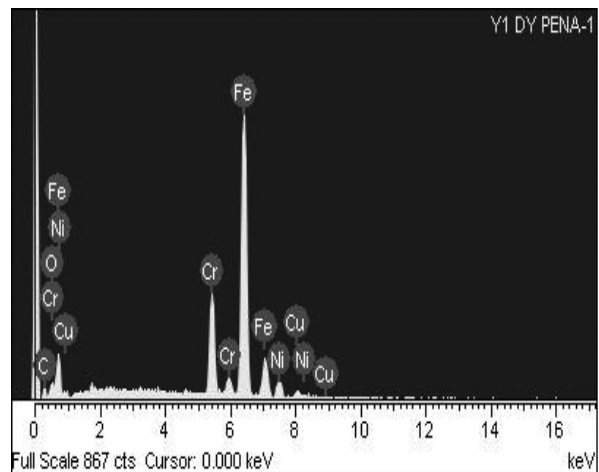
Al observar los valores obtenidos para la probeta “Blanco”, la mayor profundidad que se encontró fue 196,297 μm , con el cual se calculó el valor de la velocidad de corrosión en mpy bajo la norma NACE RP0775-2005 (**Ecuación 1**), para un tiempo de exposición de 35 días, la cual fue de 81 mpy. Con lo que se puede apreciar, que esta probeta fue quien sufrió un mayor deterioro originado por la corrosión por picado.

Con lo anterior se puede decir que se presentaron variaciones en las velocidades de corrosión para el material estudiado, dado que para la probeta “Estado de entrega” fue de 69 mpy, y para la probeta “Blanco” 81 mpy. Se puede observar que la velocidad de corrosión para la probeta que tiene el tratamiento térmico fue mayor, posiblemente debido a una modificación del tipo de martensita obtenida después del tratamiento térmico (más gruesa), comparada con la martensita que tiene la probeta de “Estado de entrega”, la cual es una martensita revenida.

La martensita más gruesa posiblemente hace al material más susceptible a la corrosión, dado a la inestabilidad que puede presentar este tipo de estructura, debido a la

distorsión que causa en la red el aumento del tamaño de la martensita, lo cual hace que tenga zonas de mayor energía.

Los elementos aleantes obtenidos por medio del EDS se encuentran dentro del rango teórico, con excepción del Tantalio, el cual no fue reportado en el análisis químico, y de acuerdo con la norma técnica ASTM A564-04, se establece que para este tipo de material el contenido del Nb y Ta es de gran importancia, dado que evitan la precipitación de carburos en los bordes de grano. Como se observó en las micrografías, efectivamente ocurrió una precipitación de carburos de cromo, los cuales producen una disminución de la resistencia a la corrosión por la ausencia de este elemento; ver **Figura 20**.



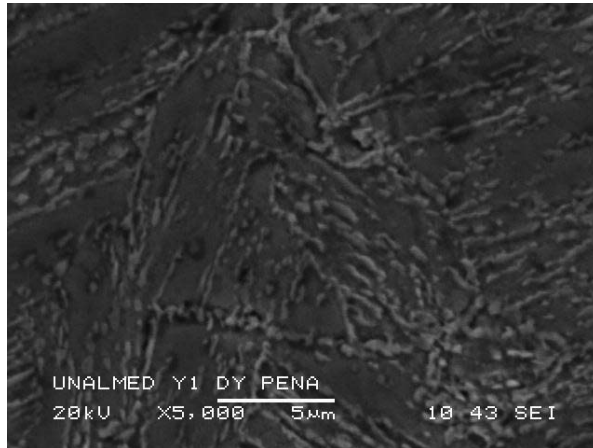


Figura 20. Imagen SEM y de EDS de una muestra del acero inoxidable antes de los ensayos de corrosión. 5.000X

En general, las dos profundidades de picado encontradas para las dos probetas, es perjudicial, ya que con el tiempo o este picado se puede repasar, o aumentar en profundidad, lo cual conlleva a la falla del material, tal y como ocurrió en el eje original del barco.

3. CONCLUSIONES

- Las pruebas EIS, con la cual se obtuvo el valor de R_p , mostraron que con el aumento del tiempo la resistencia a la polarización del acero inoxidable AISI-SAE 630 endurecido por precipitación aumentó, indicando que la velocidad de corrosión general disminuye considerablemente para los dos estados de las probetas. La R_p de la probeta “Blanco” es mayor que la de la probeta “Estado de Entrega”; a pesar de que las corrientes de corrosión son similares, las diferencias radican en las variaciones de las pendientes anódica y catódica de cada condición
- En la primera etapa de exposición de las probetas al electrolito, se presentó una velocidad de corrosión alta debido al ataque por cloruros contenidos en la solución, respecto a la etapa final donde se considera que el material entró en un estado pasivo.
- Se logró determinar la velocidad de corrosión general por medio del valor de I_{corr} en las dos probetas a partir de la ecuación Stern – Geary, en donde se obtuvieron valores similares entre las dos condiciones. Sin embargo no es posible calcular la velocidad de corrosión total E_{corr} debido a que el acero inoxidable AISI-SAE-630 endurecido por precipitación presentó una corrosión localizada.
- La probeta “Estado de Entrega” presentó un potencial de corrosión E_{corr} menor que la probeta “Blanco” por lo cual es más susceptible a la corrosión uniforme, mientras que la probeta “Blanco” es más susceptible

a la corrosión por picado debido al comportamiento que presentó en la curva de polarización cíclica.

- Aunque se reportó la misma densidad de picado para las dos probetas analizadas, se encontró que la velocidad de picado fue mayor para la probeta “Blanco” dado que la profundidad de picado fue superior con relación a la probeta “Estado de Entrega”. Cabe anotar que este picado es perjudicial para el material, ya que fue profundo para tan poco tiempo de experimentación
- La determinación de la temperatura crítica de picado es de gran importancia cuando el material en servicio se ve afectado por estas temperaturas, las cuales aumentan el riesgo de presentar falla por este tipo de corrosión. La temperatura crítica de picado para el acero inoxidable AISI-SAE 630 fue de $29 \pm 1^\circ\text{C}$, la cual está muy cercana a la temperatura de servicio, siendo esta variable (Temperatura) quien haya sido la causante del deterioro del material.

4. AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren dar un agradecimiento muy especial al grupo de Investigaciones en Corrosión por su apoyo financiero y a la escuela de Ingeniería Metalúrgica por el aporte del material y los ensayos mecánico y metalográfico. Además al **Ing. Oscar Peña** por su trabajo en el laboratorio de Corrosión.

5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] P.C. Pistorius, G.T. Burstein, “Aspects of the effects of electrolyte composition on the occurrence of metastable pitting on stainless steel,” Corrosion Science. Volume 36, Issue 3, March 1994, pp. 525-538.
- [2] Y.C. Lu, M.B. Ives, “Synergism of alloying elements and pitting corrosion resistance of stainless steels,” Advances in Corrosion and Protection, Corrosion Science. Volume 35, Issues 1-4, 1993, pp. 89-96.
- [3] T. Hong, M. Nagumo, “The effect of chloride concentration on early stages of pitting for type 304 stainless steel revealed by the AC impedance method. Corrosion Science. Volume 39, Issue 2, February 1997, pp. 285-293.
- [4] M.A. Baker, J.E. Castle, “The initiation of pitting corrosion of stainless steels at oxide inclusions”. Corrosion Science. Volume 33, Issue 8, August 1992, pp. 1295-1303.

[5] Standard specification for hot-rolled and cold-finished age-hardening Stainless Steel bars and shapes. ASTM A564-01.

[6] Standard specification for Substitute Ocean Water. ASTM D 1141-90.

[7] Standard test method for electrochemical critical pitting temperature testing of stainless steel. ASTM G 150-99.

[8] Standard guide for examination and evaluation of pitting corrosion. ASTM G 46-94.

6. CURRÍCULUM

Darío Yesid Peña Ballesteros. Profesor Asistente. UIS. Ph.D en Corrosión y Magíster en Ingeniería Metalúrgica. Director DIF Fisicoquímicas de la VIE-UIS. Grupo de Investigaciones en Corrosión.

Hugo A. Estupiñán Durán. Ingeniero Metalúrgico y Magíster en Ingeniería Metalúrgica. Candidato a Doctor en Ing. Química. Grupo de Investigaciones en Corrosión.

Wilson Vesga Rivera. Ingeniero Metalúrgico y Magíster en Ingeniería Metalúrgica. Candidato a Magister en Ing. de Materiales.