

UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA
“Prof. Jorge A. Sabato”

Determinación *in situ* del grado de sensibilizado de
aceros inoxidable austeníticos^(*)

por Ing. Pablo M. Altamirano

Directores:

Dr. Mariano A. Kappes
Dr. Martín A. Rodríguez

^(*)Tesis para optar al título de *Magíster en Ciencia y Tecnología de Materiales*

República Argentina

2022

Resumen

Los aceros inoxidable austeníticos son materiales muy utilizados en las industrias alimenticia, farmacéutica, química, petroquímica y nuclear, entre otras, debido a su buena combinación de propiedades tales como fabricabilidad, resistencia mecánica y a la corrosión. Sin embargo, pueden presentar problemas que deriven en fallas en servicio. Principalmente se destacan la susceptibilidad a la corrosión intergranular, a la corrosión bajo tensiones (SCC) con fisuras intergranulares (IGSCC) y transgranulares (TGSCC).

Para reducir la probabilidad de ocurrencia de fallas, es necesario mantener la pasividad de estos aceros, garantizando un mínimo de aproximadamente 10,5 % en peso de cromo en toda la superficie de un acero inoxidable. Por esa razón, estos materiales se suelen someter a tratamientos térmicos de solubilizado, entre 1050 °C y 1150 °C, donde se disuelve todo el cromo y el carbono en la matriz austenítica, seguido de un enfriamiento rápido a temperatura ambiente, con el fin de prevenir la precipitación de carburos. Este tratamiento, conocido como hipertemple, da lugar a una microestructura que presenta máxima resistencia a corrosión intergranular y bajo tensiones en una gran variedad de ambientes. Pero si estos materiales se someten a temperaturas en el rango de 500 °C a 800 °C, por ejemplo durante variaciones de temperatura en servicio o en las zonas afectadas por el calor en uniones soldadas, puede ocurrir la precipitación de Cr_{23}C_6 , un carburo rico en cromo, principalmente en los bordes de grano (GB). La precipitación de carburos produce el empobrecimiento en cromo de las zonas adyacentes a los mismos que, en concentraciones por debajo al 10,5 %, impiden la formación de una adecuada capa pasivante, con su consecuente menor resistencia a la corrosión. A este fenómeno se lo conoce como sensibilizado.

Una microestructura sensibilizada presenta menor resistencia a corrosión bajo tensiones en presencia de iones cloruros. Por otro lado, algunos procesos de SCC tales como SCC en ácidos politiónicos, que afecta a componentes de refinerías de petróleo, y SCC en medios con fluoruros, especies presentes en aislantes térmicos y en revestimientos de electrodos de soldadura, hasta el momento, sólo se han observado en materiales sensibilizados.

En la práctica industrial es importante conocer si un acero inoxidable austenítico se encuentra en estado sensibilizado. La detección temprana del problema permite tomar acciones que pueden prevenir y evitar tanto paradas no programadas, como accidentes, disminuyendo los riesgos e incluso brindando la posibilidad de aumentar la vida útil de un equipamiento o una instalación.

Existen diferentes métodos para evaluar el sensibilizado de los aceros inoxidable austeníticos. Entre ellos, se destacan las prácticas establecidas en la norma ASTM A 262 y las técnicas de reactivación potencioquinética electroquímica (EPR, electrochemical potentiokinetic reactivation), en sus versiones de lazo simple (SL-EPR, single loop-EPR) y de lazo doble (DL-EPR, double loop-EPR). Las mediciones electroquímicas brindan mayor información, dado que per-

miten cuantificar el estado de sensibilizado del material y, bajo ciertas condiciones, permiten la determinación de un índice denominado DOS (degree of sensitization).

Los métodos SL-EPR y DL-EPR son ampliamente utilizados para la caracterización de aceros inoxidable austeníticos, la aceptación/rechazo de partidas, la selección de parámetros de soldadura que no afecten a la aleación, entre otros. A pesar de que en sus orígenes las técnicas fueron desarrolladas para efectuarse en forma no destructiva, su aplicación habitual se realiza en laboratorio, para lo cual es necesario efectuar la toma de una muestra del material a evaluar, por lo tanto, habitualmente se emplean las técnicas en forma destructiva.

En algunas aplicaciones industriales de estos aceros es necesario conocer en forma no destructiva la aptitud para el servicio de instalaciones y equipos que han estado operando por cierto tiempo, han experimentado transitorios de temperatura que favorecen el proceso de sensibilizado o han sufrido reparaciones y/o modificaciones por procesos de soldadura o similares. Por lo tanto, es deseable la utilización de una técnica que posibilite la detección de zonas sensibilizadas en componentes de acero inoxidable mediante un método no destructivo *in situ*.

El objetivo del presente trabajo es retomar la idea original de aplicación *in situ* de una técnica electroquímica, para evaluar en forma no destructiva el estado de sensibilizado de aceros inoxidable austeníticos a componentes de equipos y/o instalaciones. Para ello se toma como base el método DL-EPR, y se analizan las modificaciones necesarias, tanto al método como al dispositivo experimental utilizado, para trasladar su aplicación habitual en laboratorio a mediciones en campo. En este método se realiza un barrido de potencial en sentido noble, desde el potencial de corrosión (E_{corr}), hasta un potencial de pasividad predeterminado. Luego se invierte el sentido del barrido de potenciales, que pasa a ser en dirección activa. El barrido finaliza al llegar al valor inicial de E_{corr} . La relación entre el pico de corriente de reactivación (I_r), obtenido en el barrido catódico (curva de vuelta), y el pico de corriente de activación (I_a), que se obtiene en el barrido anódico (curva de ida), se utiliza como parámetro para evaluar el estado de sensibilizado del material.

La solución utilizada para la medición de DL-EPR en aceros inoxidable austeníticos contiene ácido sulfúrico e iones tiocianatos y usualmente se prepara inmediatamente antes de ser utilizada. A la vez, la determinación en laboratorio se suele efectuar desoxigenando mediante burbujeo de nitrógeno. Esto resulta poco práctico a la hora de efectuar una medición *in situ*, sería conveniente utilizar la solución preparada de antemano y en condiciones de aireación natural. Por lo tanto, se estudió la influencia del contenido de oxígeno en la solución y el efecto del envejecimiento de la solución sobre la relación I_r/I_a medida.

Los ensayos se realizaron en acero inoxidable austenítico tipo AISI 304 (UNS S30400) y AISI 303 (UNS S30300). Ambas aleaciones tienen similares contenidos de Cr, pero el 303 posee contenidos superiores de P y S, a fin de mejorar la maquinabilidad. Utilizando estos aceros, se efectuaron diferentes tratamientos térmicos, a fin de obtener distintos estados de sensibilizado del material. Se varió el porcentaje de trabajado en frío del acero inoxidable 304, a fin de determinar su influencia en los resultados de la medición electroquímica. El acero inoxidable 303 posee mayor contenido de inclusiones, lo cual permitió estudiar la influencia de estas segundas fases en los resultados del ensayo.

Por último, se desarrolló una celda electroquímica simple y de bajo costo, que puede fijarse en superficies planas y curvas, tanto horizontales como verticales.

Como resultado de la tesis se concluye que:

- Es posible discriminar entre aceros inoxidables sensibilizados y no sensibilizados efectuando mediciones de DL-EPR en condiciones naturales de aireación.
- La solución utilizada en la medición puede ser almacenada por un periodo de tiempo de hasta cuatro semanas sin que ello afecte a la evaluación del estado de sensibilizado.
- El contenido de inclusiones modifica los valores de los picos de reactivación de materiales no sensibilizados en las curvas de DL-EPR, incidiendo directamente sobre la evaluación de sensibilizado. Este efecto puede derivar en falsos positivos. Sin embargo, si se cuenta con muestras testigo de un componente, o si se efectúa una medición previo a la puesta en servicio, es posible aplicar la técnica en forma comparativa, a fin de determinar si hubo sensibilizado del componente durante el servicio. En el caso que se desconozca el estado metalúrgico previo del acero inoxidable o no se cuente con muestras testigo, el falso positivo alerta sobre una susceptibilidad del material y justifica la realización de otros análisis, para hacer una caracterización más detallada del estado de situación.
- Con los niveles de deformación en frío utilizados se detectó una disminución en el pico de reactivación de las curvas de DL-EPR, incidiendo sobre la relación I_r/I_a . El efecto no fue suficiente para modificar la categorización respecto del estado de sensibilizado previo al trabajado en frío.
- Fue posible construir celdas de medición, que cumplan con la función requerida, a un bajo costo y con la suficiente versatilidad para amoldarse a las diferentes geometrías de los componentes de equipos y/o instalaciones a analizar. Para ello se utilizaron materiales disponibles en el laboratorio, como tubos tipo falcon comerciales, y se fabricaron accesorios de sujeción mediante impresión 3D.

Estas conclusiones promueven el uso de mediciones de DL-EPR *in situ* para determinar el estado de sensibilizado de aceros inoxidables austeníticos tipo 304 en forma no destructiva y alientan el estudio de factibilidad para la aplicación de la técnica en otros materiales de interés tecnológico.

Palabras clave: Corrosión intergranular, DL-EPR, sensibilizado, acero inoxidable.

Abstract

Austenitic stainless steels are widely used in food, pharmaceutical, chemical, petrochemical and nuclear industries, among others, due to their good combination of properties such as workability, mechanical strength and corrosion resistance. However, they can show problems which can lead to failures in service. One of the most important problems are the susceptibility to intergranular corrosion and stress corrosion cracking (SCC) with intergranular (IGSCC) and transgranular cracks (TGSCC).

To reduce the failure occurrence probability, it is necessary to maintain the passivity of these steels, ensuring a minimum of approximately 10.5 % by weight of chromium on the entire stainless steel surface. Therefore, these materials are usually subjected to thermal solubilization treatments, between 1050 °C and 1150 °C, to dissolve all the chromium and carbon in the austenitic matrix, followed by a rapid cooling to ambient temperature, to prevent the precipitation of carbides. This treatment allows to obtain a microstructure with maximum resistance to intergranular corrosion and SCC in a wide variety of environments. But, if these materials are subjected to temperatures in the range from 500 °C to 800 °C, for example by excursions in process variables or during welding, the precipitation of Cr_{23}C_6 , a chromium-rich carbide, can occur, preferentially at grain boundaries (GB). The precipitation of carbides at GB causes chromium-depleted zones in areas adjacent to GB. When Cr concentration falls below 10.5 %, the formation of an adequate passivating layer is impeded and corrosion resistance decreases. This phenomenon is known as sensitization.

A sensitized microstructure has lower resistance to chloride stress corrosion cracking. Moreover, some SCC processes such as SCC in polythionic acids, which affects components in petroleum refineries, and SCC in environments with fluorides, species present in thermal insulators and in welding electrode coatings, until now, only have been observed in sensitized materials.

In industrial practice it is important to know whether an austenitic stainless steel is sensitized. The early problem detection allows taking actions that can prevent and avoid unwanted outages or accidents, reducing risks and even allowing to increase the useful life of an equipment or facility.

There are different tests to evaluate the sensitization of austenitic stainless steels. Among them, the practices established in the ASTM A 262 standard and the electrochemical tests called electrochemical potentiokinetic reactivation (EPR), in the single-loop (SL-EPR) and double-loop (DL-EPR) variants. Electrochemical measurements provide more information, because they allow quantifying the material sensitization condition and, in certain cases, allow the determination of an index called degree of sensitization (DOS).

The SL-EPR and DL-EPR methods are widely used for the characterization of austenitic

stainless steel, acceptance/rejection of batches, selection of welding parameters that do not affect the alloy, among others. Despite the SL-EPR and DL-EPR methods were developed for non-destructive field measurements, in most cases they are performed in a laboratory on small samples, so, techniques are usually applied destructively.

In some industrial applications of these steels, it is necessary to determine, non-destructively, service aptitude of facilities and equipment that have been operating for a certain time, have experienced excursions in process variables that favor the sensitization process or have had repairs and/or modifications by welding or similar processes. Therefore, it is desirable to have a technique able to detect sensitized areas in stainless steel components non-destructively *in situ*.

The aim of this work is to return to the original idea of *in situ* application of an electrochemical technique, for determining non-destructively the sensitization condition of austenitic stainless steels in equipment and/or facilities components.

It is based on the DL-EPR test, and the necessary modifications, to the method and experimental cell, are analyzed, to transfer its usual application in the laboratory to *in situ* measurements. In this method, a potential sweep is carried out in the noble direction from the corrosion potential (E_{corr}) to a predetermined potential in the passive region. Then the direction of the potential sweep is reversed, in the active direction. The sweep ends upon reaching the initial value of E_{corr} . The ratio of the reactivation peak current (I_r), from the reverse scan, and the activation peak current (I_a), from the forward scan, is used as a parameter to quantify sensitization.

The solution used for DL-EPR measurement in austenitic stainless steels contains sulfuric acid and thiocyanate ions and is generally prepared immediately before use. Additionally, laboratory determination is usually made in nitrogen deaerated solutions. Since it is impractical when making a field measurement, it would be convenient to use a naturally aerated solution prepared in advance. Therefore, the influence of oxygen content in the solution and the effect of the solution aging on the ratio I_r/I_a was studied.

Tests were made in austenitic stainless steel AISI 304 (UNS S30400) and AISI 303 (UNS S30300). Both alloys have similar Cr contents, but 303 has higher P and S contents, to improve machinability. These steels were subjected to different heat treatments, to obtain different material sensitization conditions. The percentage of cold work on the 304 stainless steel was varied, to determine its influence on the electrochemical measurement. The 303 stainless steel has a higher inclusions content, which made possible to study the influence of these second phases on the test.

Finally, a simple and low-cost electrochemical cell was developed, which can be fixed on flat and curved surfaces, horizontal or vertical.

The conclusions of this thesis are as follows:

- It is possible to discriminate between sensitized and unsensitized stainless steels by DL-EPR measurements under natural aeration conditions.
- The solution can be stored for up to four weeks without significantly affecting the results.
- The inclusion content modifies the value of the reactivation peak in solubilized specimens in DL-EPR curves, directly affecting the I_r/I_a . This effect can lead to false positives. However, if there are control samples of a component, or if a measurement is made prior to start up, it is possible to apply the technique in a comparative way to determine if the

component was sensitized in service. If previous metallurgical condition of the stainless steel is unknown or there are no control samples, the false positive alerts about a susceptibility in the material and justifies further analyzes, to have a more detailed characterization of the situation.

- With the cold work percentages used, a decrease in the reactivation peak of DL-EPR curves was detected, affecting I_r/I_a . The effect was not enough to modify the categorization according to the sensitization condition prior to cold work.
- Measurement cells were fabricated with readily available materials and 3D-printed parts, providing the required functionality, at low cost and with enough versatility to adapt to the different geometries of the components.

These conclusions encourage the use of DL-EPR measurements *in situ* to determine non-destructively the sensitization condition of type 304 austenitic stainless steel and stimulate further work to extend this application to other materials.

Keywords: Intergranular corrosion, DL-EPR, sensitization, stainless steel.

Índice

Resumen	3
Abstract	7
Índice	11
Presentaciones en congresos y eventos	15
Proyectos científico-tecnológicos	17
Agradecimientos	19
1. Introducción	21
1.1. Aceros inoxidables	21
1.2. Sensibilizado	22
1.3. Corrosión intergranular	24
1.4. Corrosión bajo tensiones	24
1.5. Técnicas para evaluación de sensibilizado	26
1.5.1. Prácticas estándar	26
1.5.2. Técnicas de reactivación potenciocinética electroquímica	30
1.5.2.1. Lazo simple (SL-EPR)	30
1.5.2.2. Lazo doble (DL-EPR)	32
2. Objetivo de la Tesis	35
3. Desarrollo experimental	39
3.1. Preparación de muestras	39
3.1.1. Contenido de inclusiones	40
3.1.2. Trabajado en frío	41
3.2. Mediciones electroquímicas	41
3.2.1. Mediciones de DL-EPR	42

3.2.2.	Curvas de polarización potenciodinámicas cíclicas	43
3.2.3.	Espectroscopía de Impedancia Electroquímica	44
3.3.	Observación posterior a mediciones de DL-EPR	44
3.4.	Evaluación estadística de los resultados	44
4.	Resultados	47
4.1.	Caracterización de inclusiones	47
4.2.	Influencia de las condiciones de la solución de ensayo	49
4.2.1.	Deaireado de la solución	49
4.2.2.	Envejecido de la solución	53
4.3.	Influencia de factores metalúrgicos del material	55
4.3.1.	Contenido de inclusiones	55
4.3.2.	Trabajado en frío	56
4.4.	Observación posterior a mediciones de DL-EPR	58
4.5.	Curvas de polarización potenciodinámicas cíclicas	64
4.6.	Celda electroquímica para mediciones <i>in situ</i>	66
4.6.1.	Diseño de la celda	66
4.6.2.	Comparación con celda de laboratorio	68
4.6.2.1.	Efecto de la caída óhmica	68
4.6.2.2.	Mediciones de DL-EPR	71
4.6.3.	Aplicación en un caso real	72
5.	Evaluación estadística de los resultados	75
5.1.	Influencia de las condiciones de la solución de ensayo	75
5.1.1.	Deaireado de la solución	75
5.1.2.	Envejecido de la solución	82
5.2.	Influencia de factores metalúrgicos del material	84
5.2.1.	Contenido de inclusiones	84
5.2.2.	Trabajado en frío	85
5.3.	Celda electroquímica para mediciones <i>in situ</i>	86
6.	Conclusiones	89
	Trabajos a futuro	93
	Listado de tablas	95
	Listado de figuras	97

Referencias

101

Presentaciones en congresos y eventos

- “Desarrollo de técnica para detección *in-situ* del grado de sensibilizado de aceros inoxidable”, Encuentro temático de Y-TEC: Materiales - Materiales metálicos, llevado a cabo en las instalaciones de Y-TEC en Berisso, Provincia de Buenos Aires, durante el 03 de diciembre de 2019.
- “Determinación *in situ* del grado de sensibilizado de aceros inoxidable austeníticos”, 4^o Congreso de Integridad y Corrosión en la Industria del Petróleo y del Gas, organizado por el Instituto Argentino del Petróleo y del Gas (IAPG), llevado a cabo de manera virtual, entre el 31 de mayo y el 02 de junio del 2021. El trabajo fue el ganador del Concurso de Jóvenes Profesionales de la Industria de los Hidrocarburos que premia al mejor trabajo presentado por profesionales menores de 35 años.
- “*In-situ* determination of the degree of sensitization in austenitic stainless steels”, 21st International Corrosion Congress & 8th International Corrosion Meeting, llevado a cabo de manera virtual desde San Pablo, Brasil, entre el 20 y 23 de julio de 2021.
- “*In-situ* determination of the degree of sensitization in austenitic stainless steels by DL-EPR”, Association for Materials Protection and Performance (AMPP) 2022 Annual Conference, llevado a cabo en forma presencial en San Antonio, Texas, USA, entre el 6 y 10 de marzo de 2022.
- “Determinación *in situ* del grado de sensibilizado de aceros inoxidable austeníticos por DL-EPR”, 20^o Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales SAM-CONAMET 2022, llevado a cabo en forma presencial en Mar del Plata, Provincia de Buenos Aires, entre el 2 y 6 de mayo de 2022.

Proyectos científico-tecnológicos

Este trabajo forma parte del siguiente Proyecto de Investigación Científica y Tecnológica (PICT):

- Código: PICT-2016-0082.
- Título: Evaluación, modelado del comportamiento y selección de materiales para contenedores de residuos radioactivos y componentes de reactores nucleares.
- Investigador responsable: Dr. Gustavo S. Duffó.
- Categoría: Temas abiertos.
- Tipo: A.
- Área temática: Tecnología Energética, Minera, Mecánica y de Materiales.
- Institución beneficiaria: Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA).

Agradecimientos

Quiero agradecer a mi familia por fomentar mis estudios, inculcarme lo importante de ello y apoyarme en todo momento; y a mi compañera, que supo apoyarme durante toda esta etapa.

Al Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI) por brindarme los recursos necesarios para poder acceder a esta formación de posgrado. Especialmente agradezco a quien fue la coordinadora del grupo de Corrosión y Protección, Liliana Berardo, que supo impulsarme a recorrer este camino. A mis compañeros del sector, Cecilia y Héctor, quienes colaboraron conmigo para poder dedicarle tiempo a la maestría, y a todos mis compañeros de Procesos Superficiales. También a los integrantes del grupo de Diseño Industrial de INTI, que me ayudaron en el diseño y confección de la celda de ensayo, en particular a Manuel y Ladislao.

Al Instituto Sabato, dentro de la Universidad Nacional de San Martín (UNSAM), y a la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), que me brindaron diversas herramientas para poder formarme en el ámbito de los materiales. Particularmente, a mis directores de tesis, Mariano y Martín, por guiarme durante todo el desarrollo de este trabajo. A Dannisa, por haber detectado la necesidad en la industria que dió origen a este trabajo de tesis. A las autoridades, personal docente y no docente del Instituto Sabato, en especial a Ricardo, Ana y Manuel. A los diferentes integrantes del grupo de Corrosión de CNEA, quienes supieron ayudarme y colaborar conmigo para que pueda trabajar de la mejor manera en sus diferentes laboratorios. Al personal de los distintos sectores de CNEA, quienes siempre se mostraron con la mejor predisposición para ayudarme en todo lo que necesité para el desarrollo de mi tesis, los vidrieros para encapsular las muestras, el grupo de difusión para los tratamientos térmicos, de metalografía y del microscopio electrónico para la caracterización. También a todos mis compañeros de la maestría, que dada mi cursada en modalidad no intensiva, fueron muchos, y me fueron acompañando en diferentes etapas de todo este proceso.

A Raúl Rebak que muy amablemente se encargó de presentar este trabajo en la Conferencia Anual de AMPP (ex NACE).

A la Universidad Nacional de Hurlingham (UNaHur), por financiar mis estudios durante momentos difíciles, cuando quienes conducían el destino del país consideraban que la capacitación del personal de ciencia y técnica en el ámbito estatal no era una prioridad. Sin esta financiación me hubiera resultado muy complicado continuar con la maestría.

Al Estado Nacional que, mediante sus políticas de acceso a la educación, me permitió llevar a cabo una carrera de posgrado y me incentivó para que la desarrolle, de la misma manera que anteriormente me permitió acceder a una formación universitaria, logrando ser el primer egresado universitario dentro de mi círculo familiar, y espero que, próximamente, también de posgrado.

A Alexandra Asánovna Elbakián, que gracias a su página pude acceder a numerosas publicaciones de interés para el desarrollo de esta tesis.

Capítulo 1

Introducción

1.1. Aceros inoxidables

Los aceros inoxidables son aleaciones ferrosas, que contienen al menos 10,5 % de cromo y un máximo de 1,2 % de carbono [1–3]. El cromo permite la formación de una película de óxido delgada, compacta, continua, adherente y autoregenerante que le brinda al material mayor resistencia a la corrosión, por ello se la suele llamar capa pasiva [2, 4]. Esta característica le da su nombre de “inoxidable”, dado que esta película evita la formación de herrumbre en la superficie, en ambientes húmedos sin contaminantes [1]. Usualmente los aceros inoxidables suelen ser categorizados en cinco grupos, de acuerdo a la estructura cristalina y la microestructura o el mecanismo de endurecimiento que presentan [2]:

- Aceros inoxidables ferríticos
- Aceros inoxidables austeníticos
- Aceros inoxidables martensíticos
- Aceros inoxidables duplex
- Aceros inoxidables endurecibles por precipitación

Si bien los aceros dentro de cada grupo poseen ciertas características en común, hay un amplio rango de composiciones químicas dentro de cada categoría, y existen diferentes sistemas para identificarlos, entre ellos se destacan los establecidos por *Unified Numbering System (UNS)* y *American Iron and Steel Institute (AISI)* [3].

De estos cinco grupos, los aceros inoxidables austeníticos son los más ampliamente utilizados, representando aproximadamente el 75 % de la producción mundial de aceros inoxidables [5]. Son vastamente empleados en las industrias alimenticia, farmacéutica, química, petroquímica y nuclear, entre otras, debido a su buena combinación de propiedades tales como fabricabilidad, resistencia mecánica y a la corrosión [2, 4, 5]. Estos aceros poseen una estructura cristalina tipo fcc (cúbica centrada en las caras) debido al agregado de níquel, manganeso y/o nitrógeno que estabilizan la fase austenita (γ) [2, 3]. Dentro de los austeníticos, son los de la serie 300, de acuerdo a la codificación de AISI, los que tienen mayor uso [6]. Los aceros de esta serie poseen aproximadamente 18 % de cromo y entre 8 % y 10 % de níquel en peso. Dentro de esta familia, se destacan el acero inoxidable AISI 304 (UNS S30400), siendo el acero inoxidable más ampliamente utilizado de todos [2], y sus modificaciones con bajo y alto carbono, AISI 304L (UNS S30403) y AISI 304H (UNS S30409), respectivamente. El agregado de 2,5 % de molibdeno en peso, contribuye a incrementar la resistencia a la corrosión por picado y en rendijas, dando

origen al acero inoxidable AISI 316 (UNS S31600) y su versión de bajo carbono, AISI 316L (UNS S31603) [2, 4, 7].

Uno de los problemas más importantes que presentan los aceros inoxidable austeníticos, y que puede conducir a fallas en servicio, es la susceptibilidad a la corrosión intergranular y a la corrosión bajo tensiones (SCC) con fisuras intergranulares (IGSCC) [8,9]. Como ya se mencionó, se requiere un mínimo de aproximadamente 10,5 % en peso de cromo para mantener la pasividad de estos aceros. Por esta razón, estos materiales generalmente se someten a tratamientos térmicos de solubilizado entre 1050 °C y 1150 °C, donde se disuelve todo el cromo y el carbono en la matriz austenítica, seguido de un enfriamiento rápido a temperatura ambiente, con el fin de prevenir la precipitación de carburos. Este tratamiento, conocido como hipertemple, da lugar a una microestructura que presenta máxima resistencia a corrosión intergranular y bajo tensiones en una gran variedad de ambientes [2, 4, 7]. Sin embargo, si estos materiales son sometidos a temperaturas en el rango de 500 °C a 800 °C, puede ocurrir la precipitación de carburos ricos en cromo principalmente en los bordes de grano (GB) [4]. Esto puede suceder debido a excursiones de la temperatura de servicio o en las zonas afectadas por el calor en uniones soldadas. La precipitación de carburos Cr_{23}C_6 produce el empobrecimiento en cromo de las zonas adyacentes a los bordes de grano, debido al bajo coeficiente de difusión de este elemento en comparación con el del carbono [3,8]. El cromo puede alcanzar concentraciones muy por debajo al 10,5 % requerido para formar una adecuada capa pasivante. A este fenómeno se lo conoce como sensitizado o sensibilizado, y provoca una microestructura susceptible a la corrosión intergranular y bajo tensiones.

1.2. Sensibilizado

El sensibilizado está directamente relacionado con la cantidad de carburos ricos en cromo que precipitan en los bordes de grano, y el consecuente empobrecimiento de cromo en las zonas aledañas. Hay diagramas que permiten identificar el riesgo de sensibilizado, se los conoce como diagramas temperatura-tiempo-sensibilizado. En la Figura 1.1 se muestra uno de ellos, donde también se puede apreciar el efecto del contenido de carbono en la aleación [10]. Se observa que, para evitar el sensibilizado, a mayor contenido de carbono en la aleación, menor es el tiempo al cual el material puede permanecer en el rango de temperatura de riesgo.

Se ha comprobado experimentalmente la deficiencia de cromo en las zonas aledañas a los bordes de grano en materiales sensibilizados, mediante microscopía electrónica de transmisión con escaneo analítico (ASTEM) [11]. En la Figura 1.2 se representa de manera esquemática la zona afectada por la precipitación de carburos, donde la cantidad de cromo es menor al mínimo necesario para mantener una apropiada capa pasiva, por ende, más susceptible a procesos de corrosión [10].

Para evitar el sensibilizado se puede [1, 3, 4, 12]:

- Limitar el contenido de carbono en la aleación por debajo del 0,03 %, aumentando el tiempo necesario para la precipitación de carburos, como se observa en la Figura 1.1. Esta medida es efectiva para prevenir el sensibilizado durante soldaduras, aunque exposiciones de mayor duración, por ejemplo en servicio a temperatura elevada, puede dar lugar al sensibilizado.
- Agregar elementos estabilizantes, como el titanio o niobio, que tienen mayor afinidad para

formar carburos, evitando el empobrecimiento en cromo.

- Si hay sensibilizado, la única manera para revertirlo es con un tratamiento térmico de hipertemple. Como medida paliativa se puede efectuar un tratamiento de “desensibilizado”, a temperaturas del orden de 920 °C, que, si bien no redissuelve los carburos, permite reducir notablemente la zona empobrecida, mediante la difusión de cromo desde la matriz hacia esa zona, mejorando las características de pasividad en las cercanías al borde de grano.

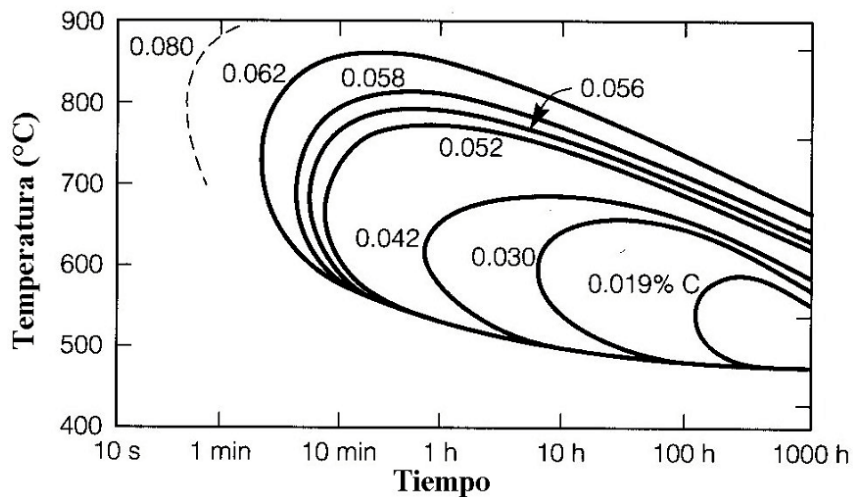


Figura 1.1: Diagrama Temperatura-Tiempo-Sensibilizado (TTS) para aceros inoxidables con diferentes contenidos de carbono [10].

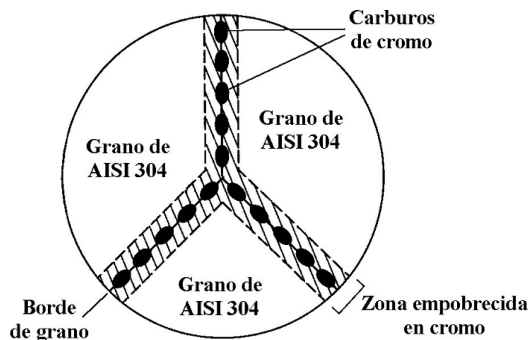


Figura 1.2: Representación del borde de grano de un acero inoxidable sensibilizado [10].

Un índice muy utilizado en la determinación de estado de sensibilizado es el grado de sensibilizado (DOS: degree of sensitization), que se define como la extensión de la zona empobrecida en cromo en los bordes de grano debido a la precipitación de carburos y está relacionado con tres parámetros característicos, la cobertura (proporción de la longitud de borde de grano con zonas empobrecidas en cromo), el ancho (la extensión en longitud de la zona empobrecida en cromo, medida en forma perpendicular al borde de grano) y la profundidad (relacionada con la caída en concentración en cromo cerca del borde de grano, respecto al valor original de la matriz) [8].

En la práctica industrial es sumamente importante conocer la microestructura de un material metálico, la cual controla, junto con su composición química, su resistencia a la corrosión. Por ende, en aceros inoxidables, una caracterización completa de su microestructura requiere conocer el estado de sensibilizado del material.

1.3. Corrosión intergranular

Es un tipo de corrosión localizada que ocurre en los bordes de grano. Se encuentra asociado a una heterogeneidad en el material, por la cual esta zona se corroe más rápidamente que otras. Este tipo de proceso corrosivo es muy importante, ya que puede provocar fallas catastróficas. Los bordes de grano son zonas donde se encuentran arreglos cristalográficos diferentes, generando un ordenamiento defectuoso de los átomos, que se ven desplazados de sus posiciones de equilibrio. Estas zonas poseen un estado energético mayor que en el seno del grano, por ende, tienen mayor actividad química. Además, la movilidad de átomos a través de los bordes de grano es más rápida, por lo que los procesos difusivos se ven favorecidos en estas zonas [10].

Por lo general, los procesos de corrosión intergranular en aceros inoxidable se encuentran directamente relacionados con el sensibilizado del material. Los carburos de cromo encuentran en los bordes de grano condiciones preferenciales para la precipitación, dejando las zonas aledañas empobrecidas en cromo. En el proceso corrosivo no son los precipitados los que se disuelven, sino que lo que ocurre es la disolución preferencial de las zonas aledañas a los carburos, que poseen deficiencia de cromo [3]. En la Figura 1.3 se muestra la microestructura de un acero inoxidable AISI 304 (UNS S30400) que sufrió corrosión intergranular [13]. Se aprecia la disolución preferencial en la zona de bordes de grano.

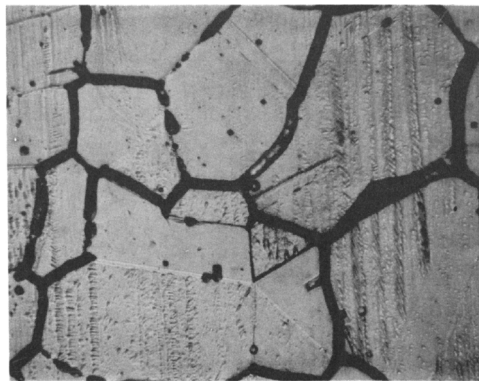


Figura 1.3: Microestructura de un acero inoxidable con corrosión intergranular (400X) [13].

Cabe destacar que el sensibilizado del material no es la única condición para que ocurra un proceso de corrosión intergranular, también es necesario que haya un medio corrosivo capaz de atacar en forma preferencial a esas zonas deficientes en cromo del acero inoxidable [3].

Si bien la mayoría de los casos de corrosión intergranular se encuentran asociados a una microestructura sensibilizada, se detectaron casos en materiales solubilizados expuestos a soluciones altamente oxidantes de ácido nítrico conteniendo ciertos iones metálicos disueltos que desarrollan este ataque en el rango de potenciales de transpasividad [4].

1.4. Corrosión bajo tensiones

La corrosión bajo tensiones (SCC, por su sigla en inglés) es un proceso de corrosión localizada. Para que el proceso ocurra se tienen que combinar esfuerzos de tracción, con un ambiente corrosivo y un material susceptible [2]. Tiene la particularidad de ocurrir a tensiones muy por debajo de las admisibles y que materiales que deberían tener un comportamiento dúctil, presentan fisuras de apariencia frágil, sin deformación plástica. Las tensiones involucradas pueden ser

las de trabajo o las residuales que posea el material, por ejemplo, del proceso de fabricación o luego de una soldadura [3].

Las fisuras demoran en aparecer un período conocido como tiempo de inducción. Esto se debe a diversas cuestiones, por ejemplo, la acumulación de algún elemento agresivo dentro de una picadura; entonces, en este ejemplo, el tiempo de inducción va a estar condicionado al tiempo en el que se desarrollen las primeras picaduras [10]. Luego, ocurre un proceso de propagación de las fisuras, en diferentes etapas, que pueden variar en función del sistema.

El proceso puede desarrollarse mediante avance intergranular, transgranular o mezcla de ambos. En las Figuras 1.4, 1.5 y 1.6 se muestran superficies de fractura con cada una de estas tres morfologías de avance [10], respectivamente.

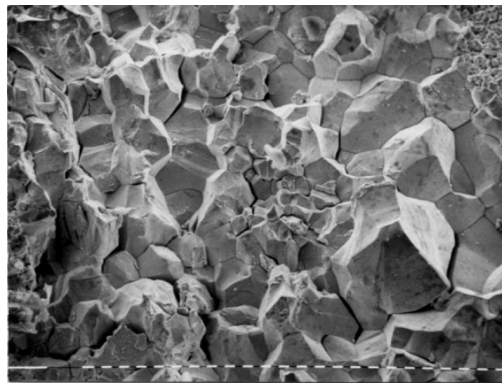


Figura 1.4: Superficie de fractura, corrosión bajo tensiones con avance intergranular (400X) [10].

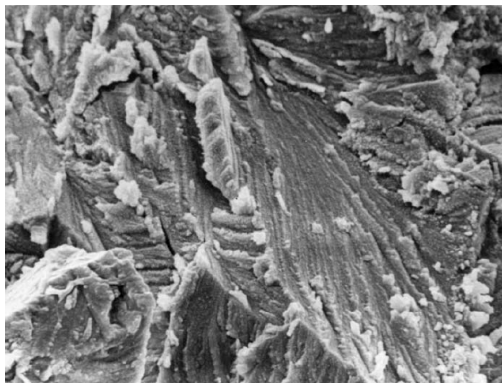


Figura 1.5: Superficie de fractura, corrosión bajo tensiones con avance transgranular (400X) [10].

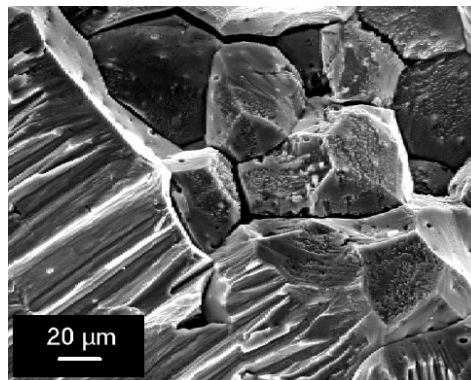


Figura 1.6: Superficie de fractura, corrosión bajo tensiones con avance mixto (intergranular y transgranular) [10].

Los aceros inoxidables austeníticos suelen presentar una buena resistencia a la corrosión bajo

tensiones, sin embargo se han detectado problemas, principalmente en presencia de iones cloruro [1]. Una microestructura sensibilizada presenta menor resistencia a corrosión bajo tensiones en presencia de iones cloruro [4]. Por otro lado, algunos procesos de SCC tales como SCC en ácidos poliónicos, que afecta a componentes de refineries de petróleo, y SCC en medios con fluoruro, especies presentes en aislantes térmicos y en revestimientos de electrodos de soldadura, sólo se han observado hasta el momento en materiales sensibilizados [14–18]. Los aceros inoxidable sensibilizados poseen mayor susceptibilidad a la corrosión bajo tensión en agua pura a alta temperatura, fenómeno de interés para centrales nucleares de potencia [4, 19].

1.5. Técnicas para evaluación de sensibilizado

Existen diferentes métodos apropiados para la evaluación de sensibilizado de aceros inoxidable austeníticos [4, 8, 20], los mayormente utilizados son:

- Prácticas estándar para la detección de susceptibilidad a ataque intergranular en aceros inoxidable austeníticos según ASTM A 262 [21].
- Técnica de reactivación potencioquinética electroquímica de lazo simple según ASTM G 108 [22].
- Técnica de reactivación potencioquinética electroquímica de lazo doble según ISO 12732 [23].

1.5.1. Prácticas estándar para la detección de susceptibilidad a ataque intergranular en aceros inoxidable austeníticos

La norma ASTM A 262 presenta cinco métodos diferentes para la detección de susceptibilidad a la corrosión intergranular, los cuales emplean distintas soluciones:

- Práctica A - Ácido oxálico 10 %
- Práctica B - Ácido sulfúrico 50 %/Sulfato férrico 2,5 %
- Práctica C - Ácido nítrico 65 %
- Práctica E - Ácido sulfúrico 16 %/Sulfato de cobre 6 %/Cobre metálico
- Práctica F - Ácido sulfúrico 50 %/Sulfato de cobre 6 %/Cobre metálico

La Práctica A - Ácido oxálico 10 % es un análisis cualitativo que permite detectar rápidamente si el material está sensibilizado o no, en un 90 % de los casos [10]. Con esta determinación es posible aceptar un material, pero no rechazarlo. En el caso de que el ensayo arroje un resultado desfavorable, se debe complementar con alguna de las otras prácticas establecidas.

El ensayo consiste en efectuar un ataque electroquímico en una solución de ácido oxálico al 10 %, a temperatura ambiente, durante 1,5 min, aplicando una densidad de corriente de 1 A/cm². Finalmente se hace una inspección visual con aumentos entre 250 X y 500 X, donde se pueden dar estas situaciones:

- Estructura escalonada (step): escalones entre granos, ningún grano con su borde completamente rodeado, como se muestra en la Figura 1.7.
- Estructura intermedia (dual): con surcos entre los granos, aunque sin ningún grano completamente rodeado, como se muestra en la Figura 1.8.

- Estructura tipo trincheras (ditch): uno o más granos con sus bordes completamente atacados, como se muestra en la Figura 1.9.
- Estructura con ferrita aislada: escalones entre la matriz austenítica y las zonas de ferrita, como se muestra en la Figura 1.10. Se pueden observar en fundiciones y en soldaduras.
- Estructura con surcos interdendríticos: surcos profundos interconectados, como se muestra en la Figura 1.11. Se pueden observar en fundiciones y en soldaduras.
- Estructura con picaduras I: algunas picaduras profundas, junto con picaduras superficiales, cuando se observa a 500 X, como se muestra en la Figura 1.12.
- Estructura con picaduras II: muchas picaduras profundas, cuando se observa a 500 X, como se muestra en la Figura 1.13.



Figura 1.7: Estructura escalonada según Práctica A, observada a 500 X [21].

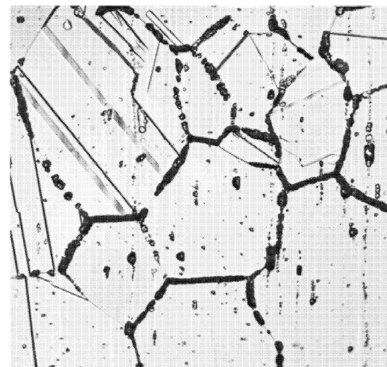


Figura 1.8: Estructura intermedia según Práctica A, observada a 250 X [21].

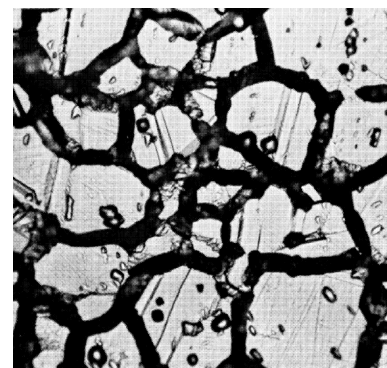


Figura 1.9: Estructura tipo trincheras según Práctica A, observada a 500 X [21].

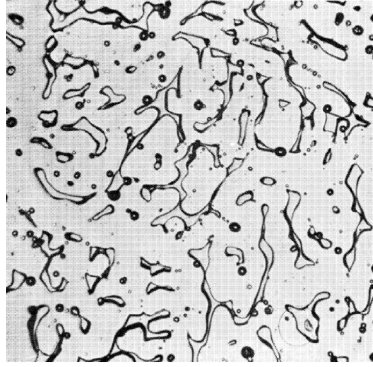


Figura 1.10: Estructura con ferrita aislada según Práctica A, observada a 250 X [21].

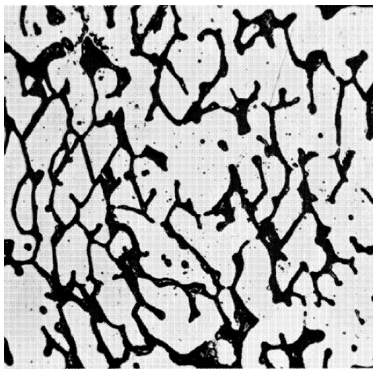


Figura 1.11: Estructura con surcos interdendríticos según Práctica A, observada a 250 X [21].

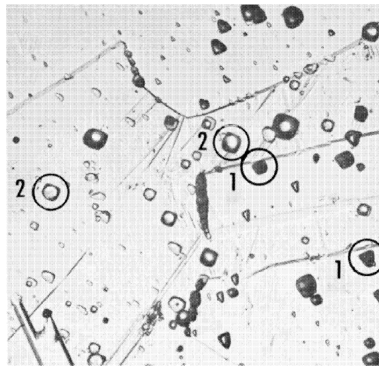


Figura 1.12: Estructura con picaduras I según Práctica A, observada a 500 X [21]. En la imagen se identifican con **1** las picaduras profundas y con **2** a las superficiales.

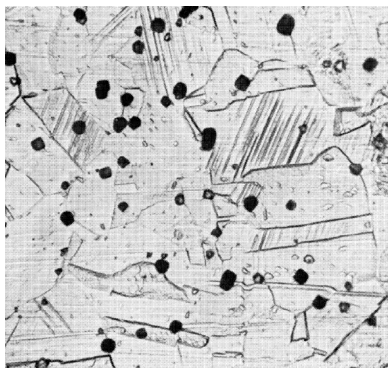


Figura 1.13: Estructura con picaduras II según Práctica A, observada a 500 X [21].

Las estructuras escalonadas, intermedias, con ferrita aislada y con picaduras I indican que el material no es susceptible a la corrosión intergranular. En cambio, las estructuras tipo trincheras, con surcos interdendríticos y con picaduras II deben complementarse con alguna de las otras prácticas para poder determinar la susceptibilidad a la corrosión intergranular. En la norma ASTM A 262 se establecen criterios específicos para seleccionar con cuál de las otras prácticas es más conveniente continuar en cada caso y para cada aleación.

La Práctica B - Ácido sulfúrico 50 %/Sulfato férrico 2,5 % se aplica en los casos indicados en la Tabla 1.1 y consiste en determinar la pérdida de peso en una solución 50 % H_2SO_4 + 2,5 % $Fe_2(SO_4)_3$ en ebullición, durante 120 h, con un sistema de reflujo para evitar la evaporación. Con la pérdida de peso obtenida se calcula una velocidad de corrosión. La norma no establece criterio de aceptación para ninguna de las prácticas que involucran pérdida de peso, pero se puede considerar como susceptible a un material con velocidades de corrosión mayores a 0,5 mm/año [10].

Tabla 1.1: Aplicación de la Práctica B de acuerdo a los resultados obtenidos en la Práctica A [21]

Aleación	Estructura aceptable	Estructura sospechosa
304, 304L, 316, 316L, 317, 317L (AISI)	Escalonada, intermedia, con picaduras I y II	Trincheras
CF-3, CF-8, CF-3M, CF-8M (ACI)	Escalonada, intermedia, con ferrita aislada	Trincheras, surcos interdendríticos

La Práctica C - Ácido nítrico 65 % se aplica en los casos indicados en la Tabla 1.2 y consiste en determinar la pérdida de peso en una solución 65 % HNO_3 en ebullición, luego de 5 períodos de 48 h cada uno, con renovación de la solución en cada período, en un dispositivo con reflujo para evitar pérdidas de solución por evaporación. Con la pérdida de peso obtenida se calcula una velocidad de corrosión.

Tabla 1.2: Aplicación de la Práctica C de acuerdo a los resultados obtenidos en la Práctica A [21]

Aleación	Estructura aceptable	Estructura sospechosa
304, 304L (AISI)	Escalonada, intermedia, con picaduras I	Trincheras, con picaduras II
CF-3, CF-8 (ACI)	Escalonada, intermedia, con ferrita aislada	Trincheras, surcos interdendríticos

La Práctica E - Ácido sulfúrico 16 %/Sulfato de cobre 6 %/Cobre se aplica en los casos indicados en la Tabla 1.3 y consiste en una exposición en una solución 16 % H_2SO_4 + 6 % $CuSO_4$ en ebullición, con un sistema de reflujo para evitar la evaporación. Se cubre la superficie del material con granallas o partículas de cobre grado electrolítico. La cantidad de cobre utilizado no es relevante, se asume en exceso, lo que se busca es el efecto galvánico que genera. La exposición se lleva a cabo durante 15 h, aunque de ser necesario se puede prolongar por más tiempo, teniendo que renovar la solución máximo a las 72 h. Una vez terminada la exposición, se dobla el material a evaluar 180° y se observa con magnificación entre 5X y 20X. La presencia de fisuras o grietas revelan la susceptibilidad a la corrosión intergranular. En caso de que haya dudas, se puede observar con un microscopio metalográfico, con aumentos entre 100X y 250X.

Tabla 1.3: Aplicación de la Práctica E de acuerdo a los resultados obtenidos en la Práctica A [21]

Aleación	Estructura aceptable	Estructura sospechosa
201, 202, 301, 304, 304L, 304H, 316, 316L, 316H, 317, 317L, 321, 347 (AISI)	Escalonada, intermedia, con picaduras I y II	Trincheras

Práctica F - Ácido sulfúrico 50 %/Sulfato de cobre 6 %/Cobre se aplica en los casos indicados en la Tabla 1.4 y consiste en determinar la pérdida de peso en una solución 50 % H_2SO_4 + 6 % $CuSO_4$ + una pieza de 3mm x 20mm x 40 mm de Cu (o masa equivalente) por cada 600 ml de solución, en ebullición, durante 120 h, con un sistema de reflujo para evitar la evaporación. Con la pérdida de peso obtenida se calcula una velocidad de corrosión.

Tabla 1.4: Aplicación de la Práctica F de acuerdo a los resultados obtenidos en la Práctica A [21]

Aleación	Estructura aceptable	Estructura sospechosa
CF-3M, CF-8M (ACI)	Escalonada, intermedia, con ferrita aislada	Trincheras, surcos interdendríticos

Éstas prácticas se basan en la determinación de la proporción de la longitud de borde de grano con zonas empobrecidas en cromo, pero no tiene en cuenta el ancho ni la profundidad del empobrecimiento. En cambio, la determinación de DOS mediante técnicas electroquímicas, que se describen a continuación, tienen en cuenta los tres parámetros [8].

1.5.2. Técnicas de reactivación potenciocinética electroquímica

La técnica de Reactivación Potenciocinética Electroquímica (EPR: electrochemical potentiokinetic reactivation) permite la medición del sensibilizado de manera cuantitativa, mediante la determinación de DOS. Inicialmente se desarrolló la técnica de lazo simple (SL-EPR, single loop-EPR) y posteriormente surgió la técnica de lazo doble (DL-EPR, double loop-EPR).

1.5.2.1. Lazo simple (SL-EPR)

La técnica fue ideada originalmente por Cihal [24, 25] y luego desarrollada por varios investigadores, como Clarke [26–28] y Novak [29], para finalmente concluir en la versión normalizada vigente [8, 22]. El análisis se efectúa polarizando la muestra a un potencial de pasividad, +200 mV vs. ECS, durante 2 min. Luego se inicia un barrido de potenciales, a rápida velocidad, 6 V/h, hacia potenciales de la zona activa. Este proceso se denomina reactivación. En la Figura 1.14 se muestra la celda recomendada para efectuar el análisis [22].

La medición se efectúa en un medio ácido (H_2SO_4 0,5 mol/l + $KSCN$ 0,01 mol/l) a temperatura ambiente. Si bien en los trabajos originales la medición se efectuaba deaireando con N_2 , con intención de minimizar la corriente catódica de reducción de O_2 , en algunos trabajos posteriores, e incluso en la norma ASTM que regula el ensayo, la técnica se aplica en condiciones de aireación natural [22, 30]. En uno de los trabajos precursores de la técnica, se mencionaba la posibilidad de efectuar este tipo de mediciones electroquímicas en condiciones naturales de aireación [28], pero no se encontraron evidencias reportadas posteriores que fundamenten este cambio.

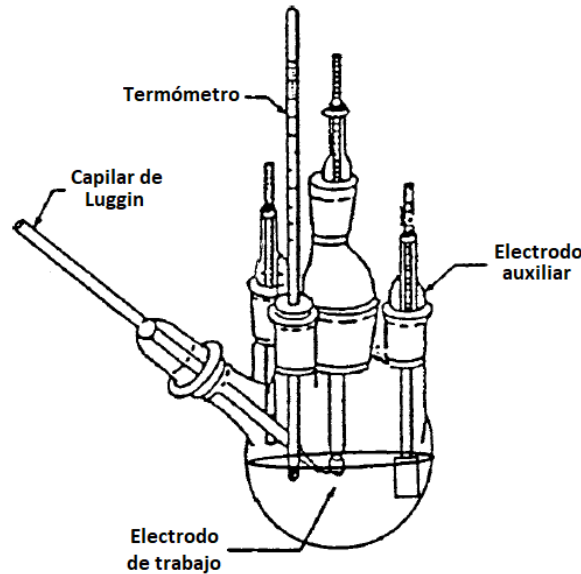


Figura 1.14: Diagrama de una celda electroquímica para aplicar la técnica de SL-EPR [22].

En sus orígenes, la técnica se llevaba a cabo sólo con H_2SO_4 , a $70\text{ }^\circ\text{C}$, lo cual implicaba cierta dificultad experimental [10]. Esto se simplificó con el agregado de KSCN, en baja concentración, que actúa como activador o despasivante, y promueve la disolución selectiva de las zonas empobrecidas en cromo durante la reactivación, permitiendo efectuar la medición a temperatura ambiente [8, 13, 28, 31]. Esta solución de H_2SO_4 0,5 mol/l + KSCN 0,01 mol/l puede ser almacenada hasta por un mes a temperatura ambiente [22].

La Figura 1.15 presenta un esquema del método SL-EPR aplicado a un acero inoxidable 304 sensibilizado y no sensibilizado [22]. El fundamento teórico de esta técnica se basa en que las zonas donde hay cromo suficiente para formar una película protectora, permanecerán pasivas, mientras que aquellas que tengan deficiencias de cromo, en las zonas cercanas al borde de grano, adyacentes a los precipitados de Cr_{23}C_6 , se disolverán durante la reactivación [8, 20]. Como resultado, un acero inoxidable sensibilizado presentará una curva diferente de aquel que se encuentra no sensibilizado, y esto se verá reflejado en el área bajo el pico de reactivación, que es directamente proporcional a la carga (Q) que circuló durante el proceso de reactivación y por eso es mayor en materiales sensibilizados.

Para obtener el DOS se debe conocer el tamaño de grano (G), según ASTM [32], del material analizado. Con G y el área expuesta (A) del material durante la medición, se calcula el área de borde de grano (X) según $X = A \cdot (5,1 \cdot 10^{-3} \cdot e^{0,35 \cdot G})$ para luego normalizar la carga Q según $P_a = Q/X$. Este valor es el que se utiliza como índice DOS para evaluar el sensibilizado.

El criterio para la evaluación de estos resultados puede variar. En la norma ASTM G 108 se establece una guía práctica para la interpretación de estos valores, de carácter no mandatorio:

- $P_a < 0,1$ corresponde a un material no sensibilizado
- $0,1 < P_a < 0,4$ corresponde a un material levemente sensibilizado
- $P_a > 0,4$ corresponde a un material sensibilizado

Si bien este método permite cuantificar el DOS de un acero inoxidable, posee ciertas desventajas: se debe conocer el tamaño de grano ASTM del material, requiere un pulido a espejo (pasta de diamante de $1\text{ }\mu\text{m}$) de la probeta a ensayar y es muy sensible a la contaminación superficial de la probeta [22].

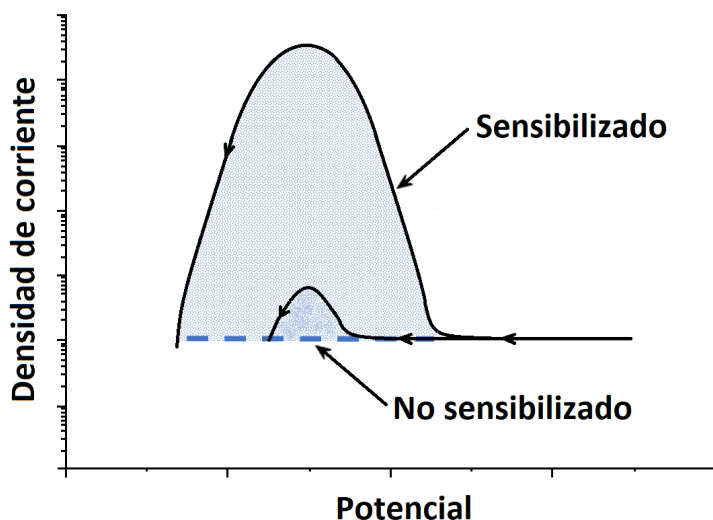


Figura 1.15: Curvas esquemáticas del método SL-EPR para un acero inoxidable 304 [22].

1.5.2.2. Lazo doble (DL-EPR)

En la búsqueda de un análisis más práctico, se hicieron una serie de modificaciones a la técnica de SL-EPR, dando origen a la técnica de DL-EPR. Estos cambios fueron llevados a cabo por varios investigadores, entre los que se destacan Akashi y colaboradores [33], Majidi y Streicher [13,34], y Cihal y Stefec [20], para finalmente concluir en la versión normalizada actual, basada en el método propuesto por Cihal [23]. En esta técnica se realiza un barrido de potencial en sentido noble desde el potencial de corrosión (E_{corr}) hasta un potencial de pasividad, +300 mV vs. ECS. Luego se invierte el sentido del barrido de potenciales, que pasa a ser en dirección activa. El barrido finaliza al llegar al valor inicial de E_{corr} . Tanto el barrido de ida, como el de vuelta, se efectúan a una velocidad de 6 V/h. En la Figura 1.16 se muestra la celda recomendada para efectuar el análisis [23].

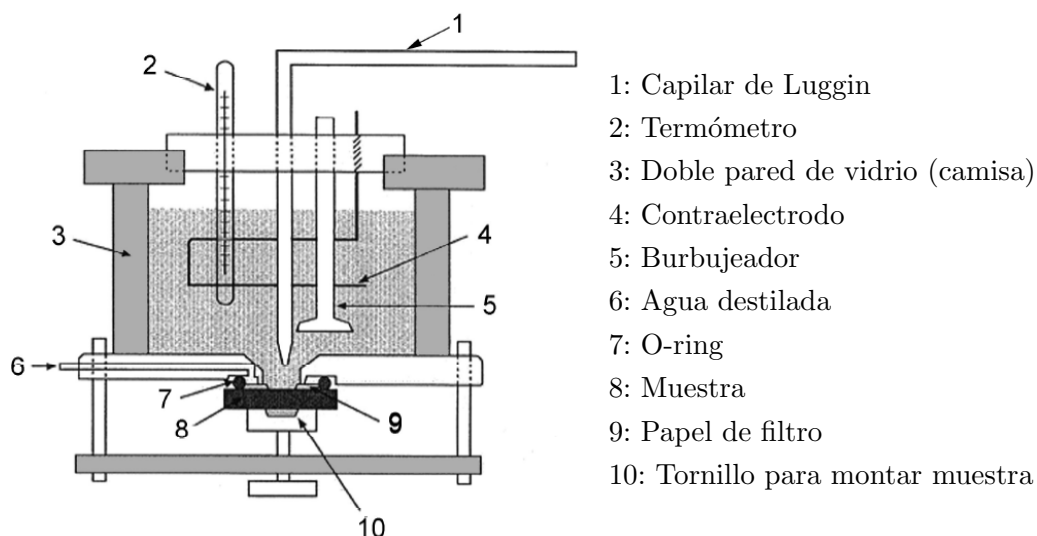


Figura 1.16: Diagrama de una celda electroquímica para aplicar la técnica de DL-EPR [23].

Se utiliza el mismo medio ácido que para la técnica de SL-EPR (H_2SO_4 0,5 mol/l + KSCN 0,01 mol/l) y también se efectúa a temperatura ambiente. La solución utilizada, al igual que con la técnica de SL-EPR, puede ser almacenada hasta por un mes a temperatura ambiente [23].

Nuevamente ocurre que, si bien en los trabajos originales la medición se efectuaba deaireando con N_2 , con intención de minimizar la corriente catódica de reducción de O_2 , hay trabajos publicados posteriormente donde se aplica la técnica en condiciones de aireación natural [20, 35–38], sin encontrarse evidencias reportadas que fundamenten este cambio. Incluso la propia norma ISO 12732, no indica deairear, pero en la celda recomendada para aplicar la técnica se muestra un burbujeador de gases que permitiría hacerlo [23].

En la Figura 1.17 se presenta un esquema del método de DL-EPR [23]. El fundamento teórico que sustenta esta técnica es equivalente al mencionado para la técnica de SL-EPR. Como consecuencia, un acero inoxidable sensibilizado presentará una curva diferente de aquel que se encuentra no sensibilizado. El valor de DOS se suele obtener como el cociente entre la corriente máxima del pico de reactivación (I_r), obtenida en el barrido de vuelta, y la corriente máxima del pico de activación (I_a), obtenida durante el barrido de ida, de acuerdo a $DOS = I_r/I_a$.

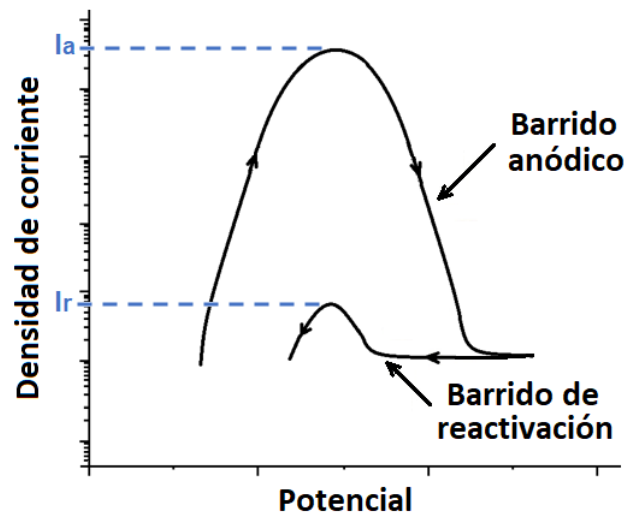


Figura 1.17: Curva esquemática del método DL-EPR [23].

A diferencia del procedimiento desarrollado por Majidi y Streicher [13], la norma ISO 12732 requiere mediciones del tamaño de grano de las muestras sensibilizadas para normalizar los resultados [23]. Sin embargo, en muchos trabajos publicados se determina el estado de sensibilizado calculando un DOS a partir de la relación de corrientes, sin tener en cuenta la determinación de tamaño de grano [35, 36, 39–56].

A diferencia del método de SL-EPR, la técnica de DL-EPR es menos sensible a variaciones en la terminación superficial de las probetas y presenta mejor reproducibilidad [57]. Esto se debe a que se comparan parámetros obtenidos de dos barridos sobre la misma superficie, uno en el sentido noble y otro en dirección activa. Por otro lado, si existiera algún contaminante superficial, se disolvería durante el barrido anódico, sin afectar la pasivación del acero inoxidable [8]. Además, la relación entre las corrientes de ambos picos es una propiedad intensiva, independiente del área de medición utilizada, lo que simplifica el análisis de los resultados.

Al igual que con la técnica de SL-EPR, la interpretación de los resultados de DOS puede variar. La norma ISO 12732 presenta una guía general para la interpretación de resultados, a modo informativo, donde indica:

- $I_r/I_a < 0,01$ corresponde a un material no sensibilizado
- $0,01 < I_r/I_a < 0,05$ corresponde a un material levemente sensibilizado

- $I_r/I_a > 0,05$ corresponde a un material sensibilizado

En los trabajos iniciales se indicaba que el contenido de inclusiones en el material no modifica el valor de DOS, mencionando esta situación como una ventaja más sobre la medición de SL-EPR [13]. Sin embargo, en trabajos posteriores donde se efectuaron mediciones de DL-EPR en materiales con inclusiones de MnS, se detectaron picos de reactivación en materiales no sensibilizados, que se atribuyeron a la disolución de inclusiones y/o de las zonas en los alrededores de las inclusiones, derivando en un valor de DOS mayor del esperado [35, 44, 47]. Estos DOS no se correlacionan con la condición del material (no sensibilizado), lo que sugiere la posibilidad de falsos positivos en la detección de susceptibilidad a la corrosión intergranular aplicando esta técnica.

A la vez, hay un trabajo publicado donde se aplica la técnica de DL-EPR a un acero inoxidable 304 solubilizado y se compara el resultado obtenido sobre el mismo material deformado en frío, detectando variaciones en el valor de DOS [41]. Si bien hay numerosos trabajos donde se evalúa como el trabajado en frío afecta la cinética del proceso de sensibilizado a alta temperatura [8, 9, 42, 48, 49, 58], no se encontraron otras referencias bibliográficas, aparte de la ya mencionada, donde se evalúe el efecto en el DOS del trabajado en frío luego del proceso de sensibilizado. Este es otro punto a tener en cuenta, dado que puede derivar en falsos positivos en la medición.

Capítulo 2

Objetivo de la Tesis

El objetivo del presente trabajo es retomar la idea original de aplicación *in situ* de una técnica electroquímica [59,60], para evaluar en forma no destructiva el estado de sensibilizado de aceros inoxidable austeníticos, a componentes de equipos y/o instalaciones luego de su fabricación, reparación o modificación, en planta o taller, así como también, a componentes de equipos y/o instalaciones que se encuentren en servicio, efectuando la medición durante paradas de planta.

Si bien las técnicas electroquímicas de SL-EPR y DL-EPR son ampliamente utilizadas para la caracterización de aceros inoxidable austeníticos, la aceptación/rechazo de partidas, la optimización de parámetros de soldadura, entre otros, típicamente se utilizan luego de una toma de muestra para poder efectuar el estudio en el laboratorio, por lo tanto, habitualmente se emplean las técnicas en forma destructiva, a pesar de que en sus orígenes las técnicas fueron desarrolladas para efectuarse en forma no destructiva [59,60].

Existen aplicaciones industriales de estos aceros que requieren conocer en forma no destructiva la aptitud para el servicio de componentes de instalaciones y equipos previo a la puesta en servicio, o luego de haber estado operando por cierto tiempo, pudiendo haber experimentado transitorios de temperatura que favorecen el proceso de sensibilizado o haber sufrido reparaciones o modificaciones por procesos de soldadura o similares. Por lo tanto, es deseable la aplicación de una técnica que posibilite la detección de zonas sensibilizadas en componentes de acero inoxidable en forma no destructiva *in situ*.

De las técnicas mencionadas, la que presenta mayores ventajas para mediciones *in situ* es la de DL-EPR. Se tomaron como base las condiciones experimentales establecidas para esta técnica en la norma ISO 12732, realizando las modificaciones necesarias, tanto al método como al dispositivo experimental (celda electroquímica) utilizado, para su adecuación al trabajo en campo.

La norma ISO 12732, a diferencia del procedimiento desarrollado por Majidi y Streicher, requiere mediciones del tamaño de grano de las muestras sensibilizadas para normalizar los resultados [13,23]. Para utilizar una prueba simple y rápida en el campo, la determinación del tamaño de grano no sería práctico, por lo tanto, se utilizó como parámetro para la determinación del estado de sensibilizado la relación de I_r/I_a , sin tener en cuenta el tamaño de grano, como se efectúa habitualmente en muchos trabajos publicados [35,36,39–56,61].

Generalmente, $I_r/I_a < 0,05$ se considera aceptable (materiales no sensibilizados o ligeramente sensibilizados) e $I_r/I_a > 0,05$ es inaceptable (materiales sensibilizados) [13,23,56]. En esta cate-

gorización no se suele tener en cuenta la normalización de los resultados con el tamaño de grano del material. En este trabajo se considerará no sensibilizados a los materiales cuyos valores de $I_r/I_a < 0,01$ y sensibilizados a los que presenten valores de $I_r/I_a > 0,01$; sin diferenciar entre materiales sensibilizados o levemente sensibilizados. Se utiliza este criterio, en forma conservadora, para evitar incurrir en errores, dado que si queremos determinar fehacientemente si el material se encuentra levemente sensibilizado o sensibilizado se deberían hacer correcciones de los resultados teniendo en cuenta el tamaño de grano del material, algo que no resulta práctico para el objetivo planteado en la tesis.

Como se mencionó en la introducción, en los trabajos originales la medición de DL-EPR se efectuaba desplazando el O_2 mediante burbujeo de N_2 [13], con intención de minimizar la corriente catódica de reducción de O_2 . Por lo tanto, en condiciones de aireadas se esperan corrientes anódicas mayores que en condiciones aireadas, sobre todo en la zona de bajas corrientes o de pasividad. Hay numerosos trabajos publicados donde se efectúan mediciones de DL-EPR de aireando la solución [8,31,39,42,44,45,49,51,54,58,61–65]. Sin embargo, en uno de los trabajos precursores de la técnica, se mencionaba la posibilidad de efectuar este tipo de mediciones electroquímicas en condiciones naturales de aireación [28]. Actualmente se pueden encontrar algunos trabajos donde se aplica la técnica en condiciones de aireación natural [20,35–38], y muchos otros donde no se especifica sobre la condición de oxigenación durante la medición [40,41,43,46–48,50,52,53,55,66,67]. Incluso la propia norma ISO 12732, no indica de airear, pero en la celda recomendada para aplicar la técnica se muestra un burbujeador de gases para hacerlo [23].

Resulta fundamental evaluar este aspecto para la medición *in situ*, dado que la posibilidad de medir en condiciones naturales de aireación simplificaría notablemente las cuestiones experimentales. Es por ello que uno de los puntos evaluados en la tesis es el efecto del de aireado en la determinación de sensibilizado mediante DL-EPR.

La medición de DL-EPR se efectúa en un medio ácido (H_2SO_4 0,5 mol/l + KSCN 0,01 mol/l) a temperatura ambiente. El KSCN, que actúa como activador o despasivante, es una sustancia deliquescente, absorbe la humedad del aire [23]. A la vez, en el laboratorio se suele preparar la solución de ensayo en el día o incluso inmediatamente antes de efectuar la medición, debido a que el KSCN se descompone en el medio ácido utilizado [30,55]. En las normas que regulan las mediciones de EPR, se recomienda no almacenar durante más de un mes la solución ya preparada [22,23]. Teniendo en cuenta la dinámica de trabajo en campo, la posibilidad de preparar la solución en laboratorio para después utilizarla *in situ*, simplifica la aplicación de la técnica, en caso de que la solución no se vea alterada, en las condiciones habituales de almacenamiento, y no afecte el resultado del ensayo. Para determinar este punto se decidió evaluar el efecto del envejecido de la solución en los parámetros medidos durante el ensayo de DL-EPR.

Hay referencias bibliográficas que indican que el contenido de inclusiones y el porcentaje de trabajado en frío en los aceros inoxidable pueden modificar los valores de corriente de activación y reactivación en la medición electroquímica [35,41,44,47]. Por ello, otro de los puntos estudiados en la tesis es el efecto de estos parámetros sobre la determinación de sensibilizado mediante DL-EPR.

Por último, es necesario diseñar una celda electroquímica que se adapte a las mediciones *in situ*, capaz de fijarse tanto en superficies planas como curvas, orientadas vertical u horizontalmente,

sin que la geometría de la celda afecte a la medición.

En resumen, los principales puntos estudiados en esta tesis son:

- Influencia de las condiciones de la solución de ensayo sobre los parámetros medidos:
 - Efecto del deaireado de la solución
 - Efecto del envejecido de la solución
- Influencia de factores metalúrgicos de los aceros inoxidable austeníticos sobre los parámetros medidos:
 - Efecto del contenido de inclusiones
 - Efecto del trabajado en frío
- Diseño de celda electroquímica para mediciones *in situ*.

Capítulo 3

Desarrollo experimental

3.1. Preparación de muestras

Debido a que los aceros inoxidable austeníticos de la serie 300, según la clasificación de AISI, son los que tienen mayor uso [6], se decidió trabajar con aleaciones de esta serie.

Se prepararon probetas de alambre de acero inoxidable austenítico tipo AISI 304, con bajo contenido de inclusiones (304 SS), de 0,8 mm de diámetro y 25 cm de largo. Se efectuaron diferentes tratamientos térmicos a las probetas, encapsuladas dentro de un tubo de cuarzo con atmósfera de argón, para evitar la descarburización del material, que puede invalidar los resultados del ensayo [23]. Se dividieron las probetas en dos grupos. A ambos grupos se les efectuó un tratamiento de solubilizado (SA: solution annealed), que consistió en llevarlos a una temperatura de 1050 °C durante 1 h, con un posterior enfriamiento rápido en agua. Este tratamiento permite modificar las condiciones microestructurales dadas por el proceso de fabricación de los alambres, disolviendo los carburos presentes, si es que los hubiera, y enfriando lo suficientemente rápido para que no vuelvan a formarse. Luego, a un grupo de probetas se le efectuó un tratamiento de sensibilizado (S) a 677 °C durante 2 h. Esta temperatura fue seleccionada teniendo en cuenta el diagrama de tiempo-temperatura-transformación para este material. A dicha temperatura se encuentra la condición óptima para la precipitación de carburos de cromo [4]. En la Tabla 3.1 se resumen los tratamientos térmicos efectuados para cada grupo de probetas y la identificación de las mismas.

También se prepararon probetas de 12 mm de ancho, por 19 mm de largo y 5 mm de espesor, a partir de una barra de sección cuadrada de un acero inoxidable austenítico, con alto contenido de inclusiones (303 SS), que originalmente había sido suministrada como acero inoxidable tipo AISI 304 (UNS S30400), pero después de ser analizada se calificó como fuera de especificación. Se efectuó un agujero de 2,5 mm en uno de los extremos de cada probeta, que se utilizó para la conexión eléctrica en las mediciones electroquímicas. Las probetas quedaron confeccionadas como se muestra en la Figura 3.1. Al igual que con las muestras de alambre, estas probetas se encapsularon en atmósfera inerte de argón, dentro de un tubo de cuarzo, para luego ser sometidas a diferentes tratamientos térmicos. Se dividieron las probetas en 5 grupos. En la Tabla 3.1 se resumen los tratamientos térmicos efectuados para cada grupo de probetas y su correspondiente identificación. A todas las probetas se les efectuó un tratamiento térmico de solubilizado (SA). Luego se efectuaron tratamientos a 677 °C con diferentes duraciones, para lograr distintos grados

de sensibilizado del material (S). Se lijó una de las caras de cada probeta con papeles con carburo de silicio bajo agua, utilizando la siguiente secuencia: 100, 220, 320, 400, 600. En todos los casos, la cara sobre la que se efectuaron las mediciones corresponde a la sección transversal de la barra.



Figura 3.1: Probetas de acero inoxidable con alto contenido de inclusiones (303 SS).

Tabla 3.1: Tratamientos térmicos efectuados a las probetas

Identificación	Tratamiento térmico
SA 304 SS	1 h a 1050 °C (solubilizado)
SA + S 2h 304 SS	1 h a 1050 °C (solubilizado) + 2 h a 677 °C
SA 303 SS	1 h a 1050 °C (solubilizado)
SA + S 1h 303 SS	1 h a 1050 °C (solubilizado) + 1 h a 677 °C
SA + S 2h 303 SS	1 h a 1050 °C (solubilizado) + 2 h a 677 °C
SA + S 3h 303 SS	1 h a 1050 °C (solubilizado) + 3 h a 677 °C
SA + S 10h 303 SS	1 h a 1050 °C (solubilizado) + 10 h a 677 °C

3.1.1. Contenido de inclusiones

Se efectuó un análisis de composición química del acero inoxidable austenítico con alto contenido de inclusiones. Las determinaciones de carbono y azufre fueron realizadas en un equipo LECO modelo CS-200 basándose en la norma ASTM E1019. Las determinaciones de manganeso, cromo, níquel, molibdeno, cobre y vanadio fueron realizadas por espectrometría de emisión óptica por plasma inductivamente acoplado (ICP-OES). Las determinaciones de fósforo y silicio fueron realizadas según la norma ASTM E353. Este estudio fue efectuado por el departamento de compuestos y productos inorgánicos del INTI.

A la vez, se evaluó la condición microestructural del material. Para ello se pulieron las probetas con pasta de diamante, primero de 3 μm y luego de 1 μm , sobre un paño, utilizando etilenglicol como lubricante. El ataque metalográfico se efectuó mediante ataque electroquímico por inmersión, en solución de ácido oxálico 10 % m/m, aplicando una diferencia de potencial de 10 V durante 30 s. La observación y captura de imágenes fue efectuada con un microscopio metalográfico marca OLYMPUS modelo BX 60M.

Se caracterizaron las inclusiones mediante microanálisis dispersivo en energía (Energy Dispersive Spectrometry-EDS) en un microscopio electrónico de barrido ambiental (Environmental Scanning Electron Microscope-ESEM) marca FEI modelo Quanta 200.

3.1.2. Trabajado en frío

Para evaluar el efecto del trabajado en frío (CW: cold work), se deformaron las muestras de alambre 304 SS, hasta su rotura, utilizando una velocidad de deformación constante de 0,7 mm/s en una máquina de tracción universal EMIC con celda de carga de 20 kN. En la Figura 3.2 se muestra una fotografía del proceso efectuado.

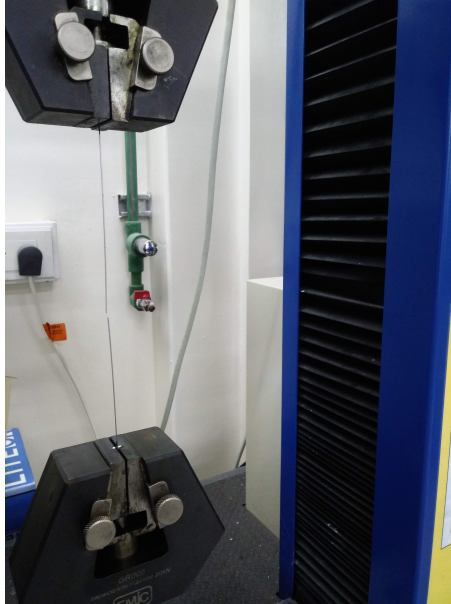


Figura 3.2: Probeta de acero inoxidable con bajo contenido de inclusiones (304 SS) deformada hasta su rotura.

3.2. Mediciones electroquímicas

Se enmascararon los alambres de 304 SS para que el área expuesta durante la medición sea de aproximadamente 1 cm². Para ello se utilizó una laca resistente al medio utilizado. Para los cálculos, se midió el área exacta expuesta durante la medida. Las probetas de alambre fueron cortadas lo suficientemente largas para que no haya necesidad de empalme a otro material para efectuar el contacto eléctrico. Luego de efectuada la medición, se descartó cada alambre utilizado.

En el caso de las probetas de 303 SS, se efectuó el contacto eléctrico mediante un alambre de cobre enlazado a través del orificio y ajustado mediante una pinza, colocando un tubo de vidrio para recubrir el alambre y enmascarando la superficie de las probetas y el empalme con el conductor eléctrico con resina epoxi transparente, de dos componentes (Poxipol ®), dejando expuesta para la medición un área de aproximadamente 1 cm². Para los cálculos, se midió con calibre la zona exacta expuesta durante la medición electroquímica. Luego de cada ensayo, se retiró el Poxipol ®, sumergiendo las muestras en agua caliente. Las probetas se lijaron con la misma secuencia ya mencionada y se reutilizaron. Cuando se evaluaron estas probetas con la celda diseñada para mediciones *in situ*, no fue necesario enmascararlas, dado que la celda propuesta delimita la zona del material a evaluar mediante un O-ring y deja parte de la probeta fuera de inmersión, permitiendo efectuar la conexión eléctrica con el potencióstato en esa zona.

Todas las mediciones efectuadas se realizaron mínimamente por duplicado, utilizando un potencióstato marca *Gamry* modelo *Reference 600* y un software de control *Framework*. Para las

condiciones de laboratorio se utilizó una celda electroquímica de 500 ml y en el caso de la celda propuesta para mediciones *in situ* el volumen es de 50 ml. Se utilizó un sistema de tres electrodos. Como electrodo de trabajo se utilizó el material a evaluar, como contra electrodo una barra de grafito y como electrodo de referencia se utilizó uno de Ag/AgCl ($E = -0.047$ V vs. ECS).

3.2.1. Mediciones de DL-EPR

Se utilizó como parámetro para la determinación del estado de sensibilizado la relación de I_r/I_a obtenida a partir del método electroquímico de DL-EPR. Se tomaron como condiciones iniciales las indicadas en la norma ISO 12732, es decir, velocidad de barrido de 6 V/h (1,67 mV/s), solución de 0,50 mol/l H_2SO_4 + 0,01 mol/l KSCN, a temperatura ambiente, polarizando desde E_{corr} hasta 300 mV (ECS), e invirtiendo el barrido hasta alcanzar nuevamente E_{corr} [20, 23]. Al utilizar como electrodo de referencia uno de Ag/AgCl, se efectuaron las correcciones de potencial necesarias para aplicar los potenciales que se encuentran referidos a ECS. Estas condiciones son equivalentes a las propuestas por Majidi y Streicher, y a las utilizadas en una comparación interlaboratorio reciente de la técnica [13, 56].

La solución fue preparada en el mismo día que se efectuaron las mediciones, excepto cuando se evaluó el efecto del envejecido de la solución, donde se preparó con el tiempo de antelación que se detalla en cada caso y se la almacenó en botella de vidrio color caramelo, en las condiciones ambientales del laboratorio.

Para las mediciones de aireado, se efectuó el desplazamiento del oxígeno disuelto en la solución mediante burbujeo de nitrógeno durante una hora previo a comenzar con el ensayo y manteniendo el burbujeo durante toda la medición. Para evitar el ingreso de aire se colocó una trampa de gases en la celda, se selló la unión de las partes que componen la celda con grasa siliconada y se sujetaron mediante una abrazadera de teflón.

En la Figura 3.3 se muestra el equipamiento y la celda utilizados en las condiciones de laboratorio.

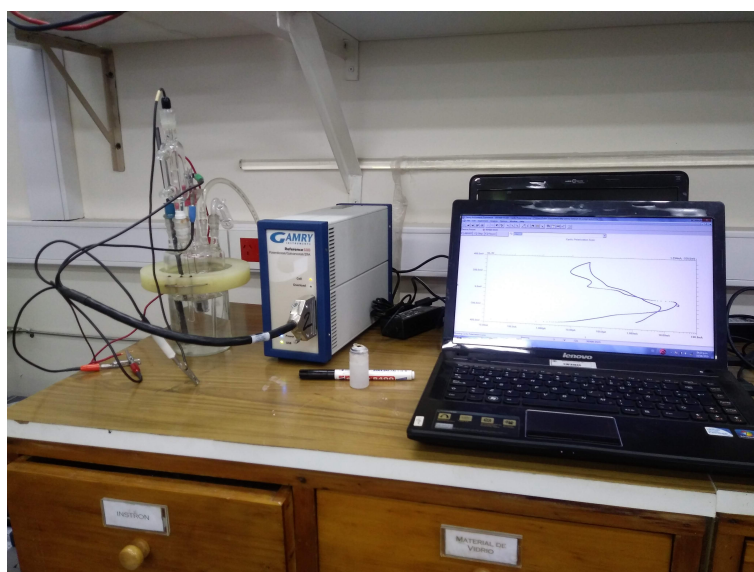


Figura 3.3: Celda electroquímica y equipamiento utilizado para las mediciones de DL-EPR.

3.2.2. Curvas de polarización potenciodinámicas cíclicas

Para caracterizar el comportamiento de los diferentes materiales evaluados se efectuaron curvas de polarización potenciodinámicas. Esta técnica de medición permite detectar los fenómenos de corrosión generalizada, pasividad o corrosión localizada, repasivación, entre otros, que pueden llevarse a cabo sobre un material metálico en contacto con un dado medio.

Las curvas que se obtienen como respuesta a esta polarización, muestran el valor que alcanza la corriente del sistema metal-medio para un amplio intervalo de potenciales aplicados en un barrido hacia valores positivos, respecto del E_{corr} que adquiere el metal en contacto con el electrolito. Dado un sistema metal-medio, el perfil de la curva de polarización es característico de su comportamiento.

Cuando la densidad de corriente aumenta en forma monótona en todo el rango de barrido de potencial, el material presenta un comportamiento activo, sin formación de una película protectora. Si la densidad de corriente es constante y muy baja en un amplio rango de potenciales, se dice que el material permanece pasivo, y la resistencia a la corrosión depende de la calidad de la película protectora que se forma sobre la superficie. Cuando ésta se rompe por acción de un medio agresivo, se produce un aumento de corriente en la curva de polarización, asociado con un proceso de corrosión localizada. A este potencial se lo conoce como potencial de picado (E_{pic}). En la Figura 3.4 se muestran las diferentes zonas características posibles de una curva de polarización [10].

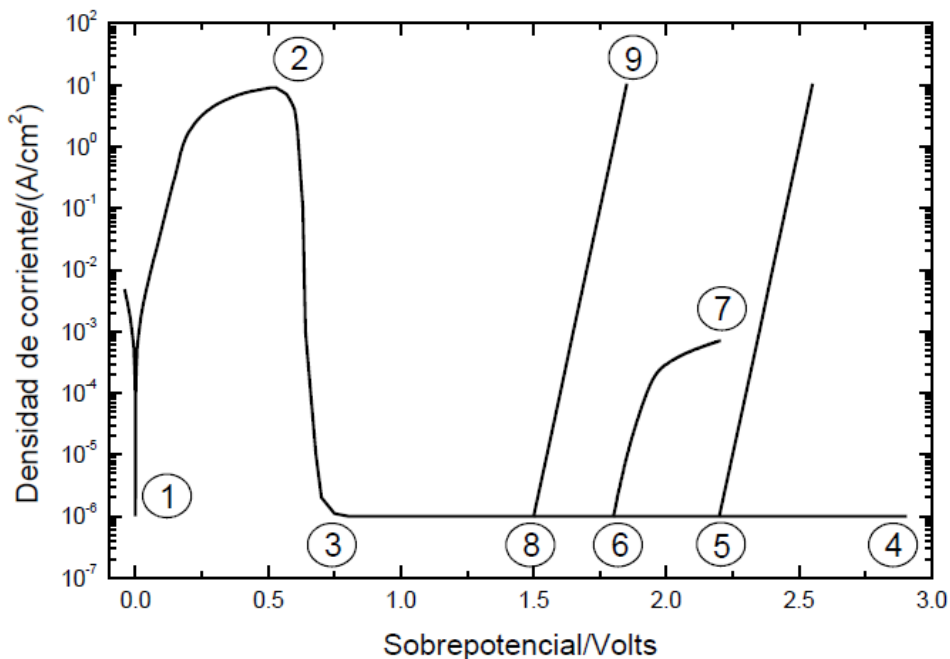


Figura 3.4: Representación esquemática de los posibles resultados de curvas de polarización. 1-2: disolución generalizada o activa; 2-3: pasivación; 3-4: pasividad; 5: oxidación del solvente; 6-7: transpasividad; 8-9: picado o ataque intergranular [10].

Si una vez alcanzado el E_{pic} se invierte la dirección de barrido, retornando al E_{corr} , puede evaluarse la tendencia a la repasivación del material, es decir, si una vez dañada la película protectora se puede regenerar. Se conoce como potencial de repasivación (E_{rep}) al potencial al cual la densidad de corriente desciende notablemente. Mientras mas alejado se encuentre el E_{pic} del E_{corr} , menor es la susceptibilidad del material a picarse. Mientras mas cercano se encuentre

el E_{rep} del E_{pic} , mayor es la tendencia del material a regenerar la capa pasiva.

Para estas medidas se utilizó como medio una solución de NaCl 3,5 % m/m. Las curvas se trazaron partiendo de un potencial a 100 mV por debajo de E_{corr} en dirección anódica, con una velocidad de barrido de 6 V/h (1,67 mV/s), hasta alcanzar una densidad de corriente de 10^{-5} A/cm². Luego, se invirtió la dirección de barrido, utilizando la misma velocidad, hasta retornar al potencial inicial de 100 mV por debajo del E_{corr} .

3.2.3. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

Para evaluar el efecto de la caída óhmica en las curvas de DL-EPR obtenidas con la celda propuesta para mediciones *in situ* y poder efectuar correcciones, en caso de ser necesario, se midió la resistencia del electrolito mediante espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS, por su sigla en inglés) y se compararon los resultados con los obtenidos con la celda de laboratorio.

Esta técnica se basa en la aplicación de una señal alterna y la medición de la respuesta del sistema. El método más comúnmente utilizado consta de la aplicación de una pequeña variación de potencial, con una amplitud de unos pocos milivolts, y la medición de la corriente de respuesta, a diferentes frecuencias que suelen variar desde pocos miliHertz hasta los megaHertz.

Los espectros obtenidos suelen ser simulados mediante circuitos eléctricos equivalentes que representen el comportamiento del sistema evaluado.

Si bien esta técnica permite obtener información sumamente valiosa para poder caracterizar un sistema desde el punto de vista de la corrosión, en este caso simplemente se utilizó para medir la resistencia del electrolito, que se obtiene como la impedancia del sistema en el límite de alta frecuencia.

La técnica se efectuó aplicando una amplitud de potencial de 10 mV, aplicando un barrido de frecuencias de 10^6 Hz a 10^{-1} Hz, tomando cinco puntos equiespaciados por cada década logarítmica de frecuencias.

3.3. Observación posterior a mediciones de DL-EPR

Se efectuaron observaciones para evaluar la condición microestructural de las probetas luego de las mediciones de DL-EPR.

Para analizar las probetas de 304 SS, debido a su geometría cilíndrica, las observaciones fueron efectuadas en un ESEM marca FEI modelo Quanta 200. En cambio, en las probetas de 303 SS, de superficie plana, las observaciones se efectuaron con un microscopio metalográfico marca OLYMPUS modelo BX 60M.

3.4. Evaluación estadística de los resultados

En los casos que fue necesario comparar los resultados de I_r/I_a obtenidos, se aplicó la prueba de *t de Student* [68]. Esta es una prueba de hipótesis que asume que las dos muestras a comparar provienen de la misma población (hipótesis nula). El resultado de la prueba permite rechazar esta hipótesis o no, de acuerdo al nivel de confianza elegido. El rechazo de la hipótesis nula

se considera evidencia suficiente de que las dos muestras provienen de poblaciones diferentes, es decir, que hay una diferencia significativa entre las medias de cada muestra que no puede atribuirse a variaciones aleatorias. En lo que respecta a esta tesis, el rechazo de la hipótesis nula se corresponde con muestras consideradas diferentes. De lo contrario se considera que las muestras son equivalentes.

Para comparar grupos de mediciones, con resultados individuales x_i , un total de mediciones n y valores promedios \bar{x} , lo primero que se debe hacer es calcular las desviaciones estándar de cada grupo, según:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_i^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (\text{Ecuación 3.1})$$

Luego se comparan los desvíos estándar de cada grupo. Para ello se aplicó la prueba F , calculando los grados de libertad para cada grupo de mediciones y un valor de F según:

$$\text{Grados de libertad (GL)} = n - 1 \quad (\text{Ecuación 3.2})$$

$$F_{\text{calculado}} = \frac{s_1^2}{s_2^2} \quad (\text{Ecuación 3.3})$$

$F_{\text{calculado}}$ debe ser mayor o igual a 1, por ello, para calcularlo, siempre se debe colocar el desvío estándar (s) mayor en el numerador. El $F_{\text{calculado}}$ se compara con un F obtenido de tabla (F_{tabla}). Para ello, se debe determinar un nivel de confianza, dado que toda práctica experimental tiene errores aleatorios inevitables. Se adoptó el criterio de un 95 % de confianza, que es lo que habitualmente se utiliza [68]. En la Figura 3.5 se presenta una tabla con los valores de F , con un 95 % de confianza, en función de los grados de libertad de cada grupo de mediciones. Si el $F_{\text{calculado}}$ es mayor que F_{tabla} , se consideran que los desvíos estándar son diferentes.

Degrees of freedom for s_2	Degrees of freedom for s_1													
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	30	∞
2	19.0	19.2	19.2	19.3	19.3	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.5	19.5
3	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.84	8.81	8.79	8.74	8.70	8.66	8.62	8.53
4	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.91	5.86	5.80	5.75	5.63
5	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77	4.74	4.68	4.62	4.56	4.50	4.36
6	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06	4.00	3.94	3.87	3.81	3.67
7	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.64	3.58	3.51	3.44	3.38	3.23
8	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.35	3.28	3.22	3.15	3.08	2.93
9	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.14	3.07	3.01	2.94	2.86	2.71
10	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.98	2.91	2.84	2.77	2.70	2.54
11	3.98	3.59	3.36	3.20	3.10	3.01	2.95	2.90	2.85	2.79	2.72	2.65	2.57	2.40
12	3.88	3.49	3.26	3.11	3.00	2.91	2.85	2.80	2.75	2.69	2.62	2.54	2.47	2.30
13	3.81	3.41	3.18	3.02	2.92	2.83	2.77	2.71	2.67	2.60	2.53	2.46	2.38	2.21
14	3.74	3.34	3.11	2.96	2.85	2.76	2.70	2.65	2.60	2.53	2.46	2.39	2.31	2.13
15	3.68	3.29	3.06	2.90	2.79	2.71	2.64	2.59	2.54	2.48	2.40	2.33	2.25	2.07
16	3.63	3.24	3.01	2.85	2.74	2.66	2.59	2.54	2.49	2.42	2.35	2.28	2.19	2.01
17	3.59	3.20	2.96	2.81	2.70	2.61	2.55	2.49	2.45	2.38	2.31	2.23	2.15	1.96
18	3.56	3.16	2.93	2.77	2.66	2.58	2.51	2.46	2.41	2.34	2.27	2.19	2.11	1.92
19	3.52	3.13	2.90	2.74	2.63	2.54	2.48	2.42	2.38	2.31	2.23	2.16	2.07	1.88
20	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.51	2.45	2.39	2.35	2.28	2.20	2.12	2.04	1.84
30	3.32	2.92	2.69	2.53	2.42	2.33	2.27	2.21	2.16	2.09	2.01	1.93	1.84	1.62
∞	3.00	2.60	2.37	2.21	2.10	2.01	1.94	1.88	1.83	1.75	1.67	1.57	1.46	1.00

Figura 3.5: Valores de F con un nivel de confianza del 95 % [68].

Para los casos en los que los desvíos estándar puedan ser considerados equivalentes, se calcula un valor de t según:

$$t_{calculado} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{s_{conjunta}} \cdot \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{n_1 + n_2}} \quad (\text{Ecuación 3.4})$$

$$s_{conjunta} = \sqrt{\frac{s_1^2 \cdot (n_1 - 1) + s_2^2 \cdot (n_2 - 1)}{GLC}} \quad (\text{Ecuación 3.5})$$

$$\text{Grados de libertad conjunto (GLC)} = n_1 + n_2 - 2 \quad (\text{Ecuación 3.6})$$

Para los casos en los que los desvíos estándar se consideran diferentes, si bien comúnmente se sigue hablando de prueba de t de Student, en estos casos la prueba de hipótesis recibe el nombre de t de Welch, y se calcula un valor de t según:

$$t_{calculado} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{s_1^2/n_1 + s_2^2/n_2}} \quad (\text{Ecuación 3.7})$$

$$\text{Grados de libertad conjunto (GLC)} = \frac{(s_1^2/n_1 + s_2^2/n_2)^2}{\frac{(s_1^2/n_1)^2}{n_1+1} + \frac{(s_2^2/n_2)^2}{n_2+1}} - 2 \quad (\text{Ecuación 3.8})$$

Finalmente se compara el $t_{calculado}$ con un t obtenido de tabla (t_{tabla}). Para ello, nuevamente se debe tener en cuenta el nivel de confianza, tal como se mencionó anteriormente, dado que en ensayos experimentales no es esperable que los resultados obtenidos entre dos grupos de mediciones sean exactamente los mismos. Se vuelve a adoptar el criterio de un 95 % de confianza [68]. Si el $t_{calculado}$ es mayor que t_{tabla} , se consideran que los resultados son diferentes. En la Figura 3.6 se presenta una tabla con los valores de t de Student en función de los grados de libertad y el nivel de confianza.

Degrees of freedom	Confidence level (%)						
	50	90	95	98	99	99.5	99.9
1	1.000	6.314	12.706	31.821	63.656	127.321	636.578
2	0.816	2.920	4.303	6.965	9.925	14.089	31.598
3	0.765	2.353	3.182	4.541	5.841	7.453	12.924
4	0.741	2.132	2.776	3.747	4.604	5.598	8.610
5	0.727	2.015	2.571	3.365	4.032	4.773	6.869
6	0.718	1.943	2.447	3.143	3.707	4.317	5.959
7	0.711	1.895	2.365	2.998	3.500	4.029	5.408
8	0.706	1.860	2.306	2.896	3.355	3.832	5.041
9	0.703	1.833	2.262	2.821	3.250	3.690	4.781
10	0.700	1.812	2.228	2.764	3.169	3.581	4.587
15	0.691	1.753	2.131	2.602	2.947	3.252	4.073
20	0.687	1.725	2.086	2.528	2.845	3.153	3.850
25	0.684	1.708	2.060	2.485	2.787	3.078	3.725
30	0.683	1.697	2.042	2.457	2.750	3.030	3.646
40	0.681	1.684	2.021	2.423	2.704	2.971	3.551
60	0.679	1.671	2.000	2.390	2.660	2.915	3.460
120	0.677	1.658	1.980	2.358	2.617	2.860	3.373
∞	0.674	1.645	1.960	2.326	2.576	2.807	3.291

Figura 3.6: Valores de t de Student [68].

Capítulo 4

Resultados

4.1. Caracterización de inclusiones

En la Tabla 4.1 se resumen los resultados obtenidos del análisis de composición química del material con alto contenido de inclusiones. Esta barra se suministró originalmente como acero inoxidable tipo AISI 304 (UNS S30400), pero la composición química no es acorde a esa especificación. El material tiene una composición química acorde a un acero inoxidable tipo AISI 303 (UNS S30300), que contiene un contenido mínimo de azufre de 0,15 % para mejorar la maquinabilidad [4].

Tabla 4.1: Composición química de barra de acero inoxidable con alto contenido de inclusiones, compatible con la de un acero tipo AISI 303 [4].

Elemento	Porcentaje en peso
C	0,09
Mo	0,51
Cr	17,6
S	0,209
Mn	1,96
Cu	0,23
Ni	9,76
Si	0,53
P	0,163
V	<0,20

En la Figura 4.1 se muestran las imágenes obtenidas sobre la superficie pulida del material 303 SS y en la Figura 4.2 se muestra la microestructura revelada luego del ataque electroquímico con ácido oxálico. Las inclusiones se aprecian como numerosos puntos negros en los cortes transversales y como líneas paralelas a la dirección de trabajado de la barra en los cortes longitudinales.

En la Figura 4.3 se muestra la imagen del área analizada por microscopía electrónica, indicando las diferentes zonas donde se efectuaron análisis puntuales con la microsonda dispersiva en energía. En la matriz de la aleación, en la zona marcada con **1** en la Figura 4.3, se aprecian los elementos mayoritarios de la aleación, como se aprecia en el espectro **1** de la Figura 4.4. En cambio, en los análisis puntuales efectuados sobre las inclusiones, en las zonas marcadas con

2, 3 y 4 en la Figura 4.3, se aprecia un aumento considerable de los picos correspondientes a manganeso y azufre, como se aprecia en los espectros 2, 3 y 4 de la Figura 4.4. Con estos resultados, se infiere que las inclusiones presentes son mayoritariamente de MnS.

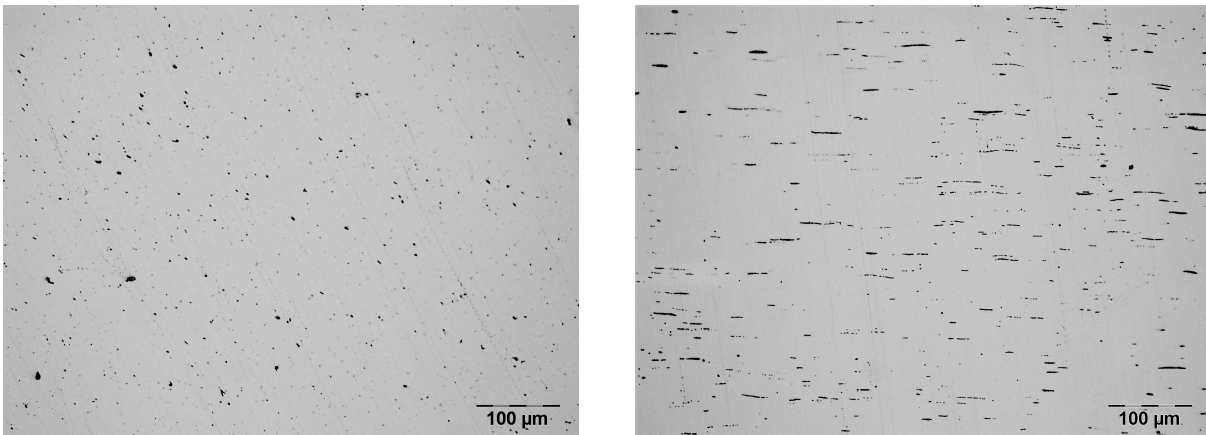


Figura 4.1: Microestructura de probeta 303 SS, corte transversal (izquierda) y longitudinal (derecha), sin ataque.

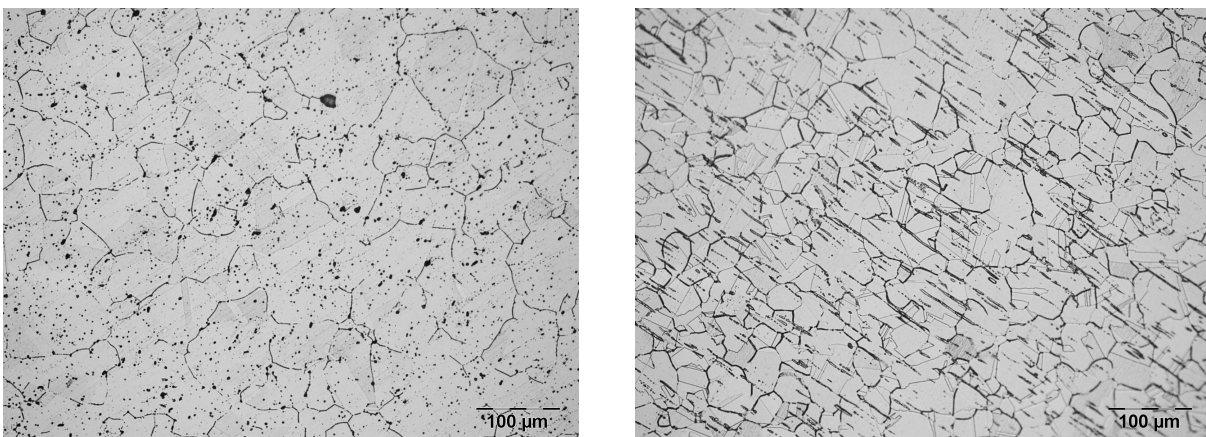


Figura 4.2: Microestructura de probeta 303 SS, corte transversal (izquierda) y longitudinal (derecha), luego del ataque metalográfico.

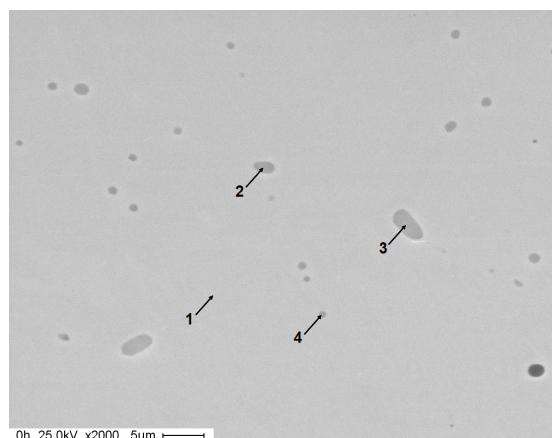


Figura 4.3: Sección transversal del material 303 SS observada con SEM.

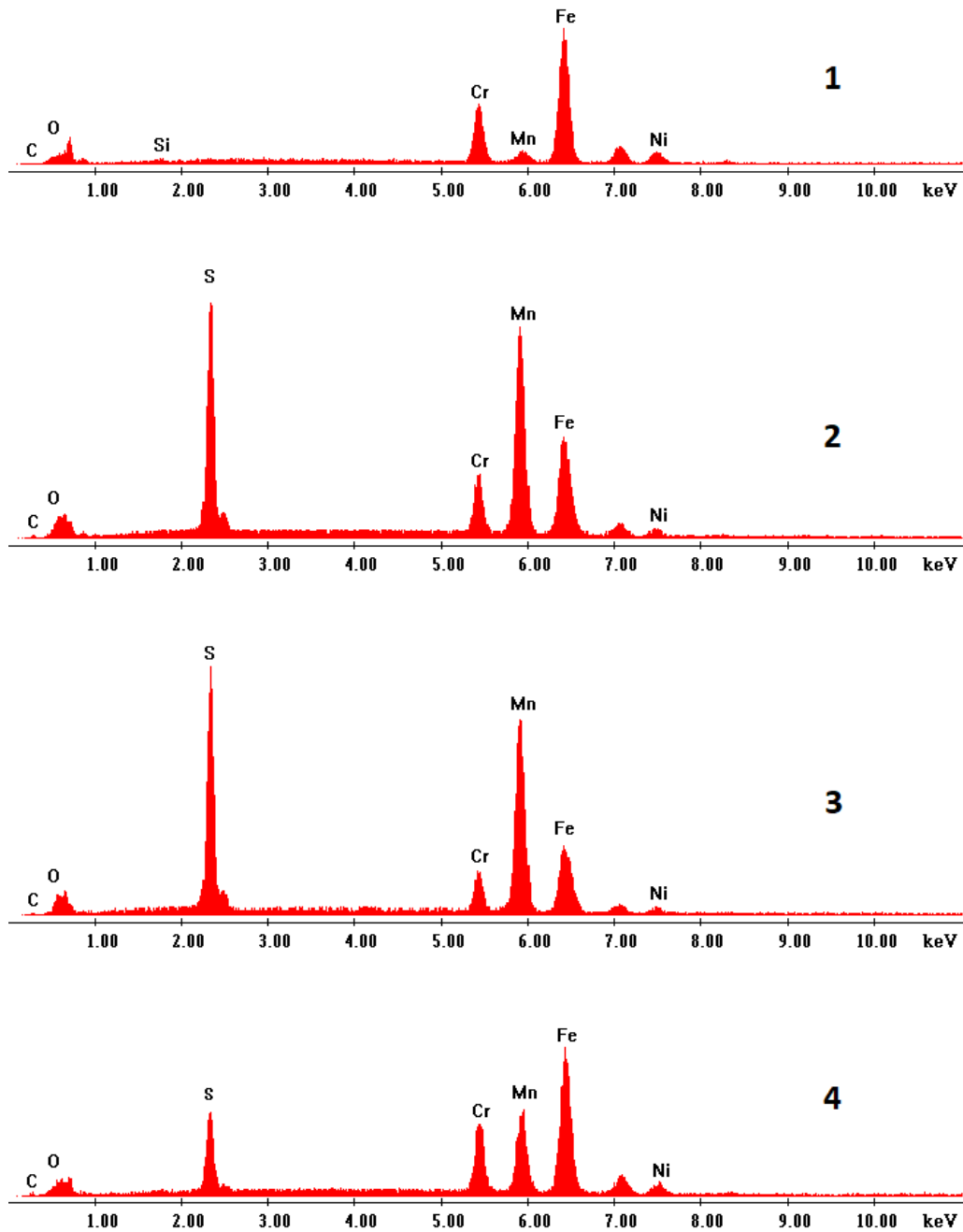


Figura 4.4: Espectros correspondientes al análisis elemental de las zonas **1**, **2**, **3** y **4** marcadas en la Figura 4.3.

4.2. Influencia de las condiciones de la solución de ensayo

4.2.1. Deaireado de la solución

El primer punto evaluado fue el efecto del deaireado de la solución de ensayo sobre los valores obtenidos en las mediciones de DL-EPR. Se compararon los resultados de las mediciones efectuadas deaireando con los obtenidos en condiciones naturales de aireación. En las Figuras 4.5 y 4.6 se muestran las curvas obtenidas sobre las muestras de alambre 304 SS. Las mediciones, efectuadas por triplicado, mostraron una aceptable reproducibilidad en el ensayo. Esto se profundizará en la evaluación estadística de los resultados.

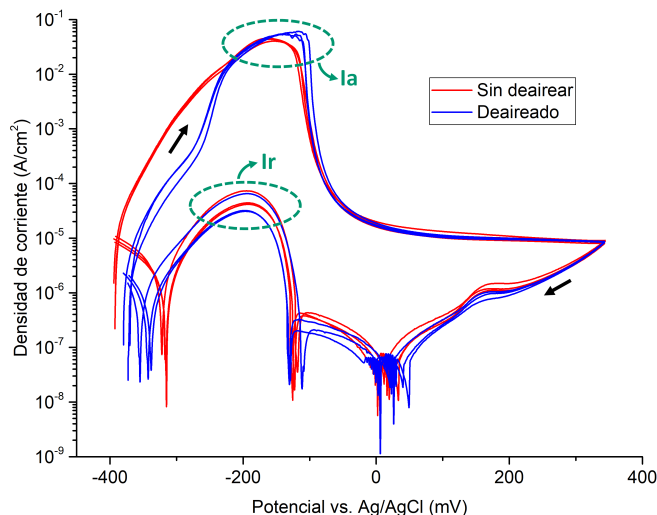


Figura 4.5: Efecto del deaerado con N₂ en mediciones de DL-EPR sobre SA 304 SS.

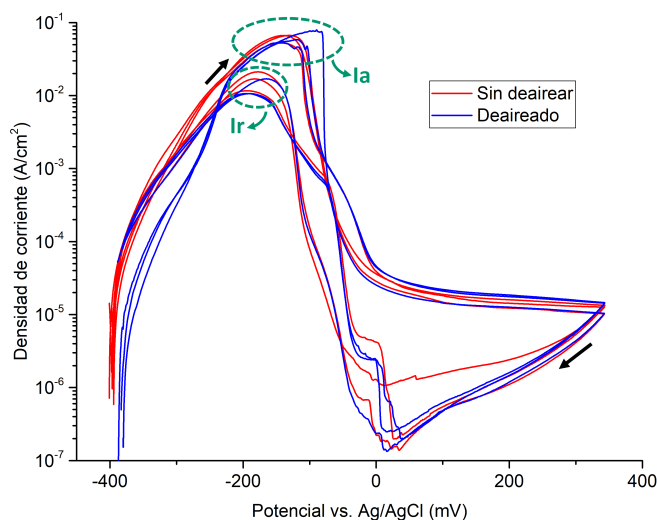


Figura 4.6: Efecto del deaerado con N₂ en mediciones de DL-EPR sobre SA + S 2h 304SS.

Los valores de I_r/I_a obtenidos se muestran en la Figura 4.7. Tal como se esperaba, de acuerdo a la bibliografía [8, 13, 23, 40], las muestras SA 304 SS presentaron valores de I_r/I_a menores que las muestras SA + S 2h 304 SS. De acuerdo a la categorización adoptada, los resultados obtenidos indican que las probetas SA 304 SS se encuentran no sensibilizadas, ya que los resultados de I_r/I_a son menores a 0,01 y las SA + S 2h 304 SS se encuentran sensibilizadas, ya que se obtuvieron valores de I_r/I_a mayores a 0,01. Se llega a la misma conclusión, independientemente del contenido de oxígeno durante la medición de DL-EPR. La categorización obtenida se correlaciona con la condición del material.

Se efectuaron mediciones de DL-EPR sobre las probetas de 303 SS, por triplicado, con aceptable reproducibilidad. Las curvas obtenidas se muestran en las Figuras 4.8 a 4.12. En la Figura 4.13 se presenta un gráfico comparativo de los valores de I_r/I_a obtenidos. Los resultados para las muestras no sensibilizadas SA 303 SS fueron notablemente menores que los obtenidos para las muestras sensibilizadas SA + S 1h 303 SS, SA + S 2h 303 SS, SA + S 3h 303 SS y SA + S 10h 303 SS, tal como era de esperarse [8, 13, 40]. Estas diferencias fueron independientes del contenido de oxígeno en la solución.

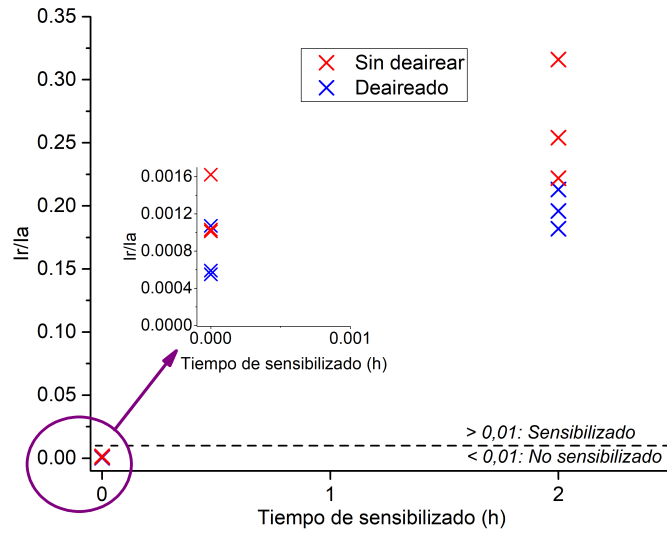


Figura 4.7: I_r/I_a obtenidos mediante DL-EPR en función del tiempo de sensibilizado en probetas de 304 SS, mostrando el efecto del deaireado en la solución.

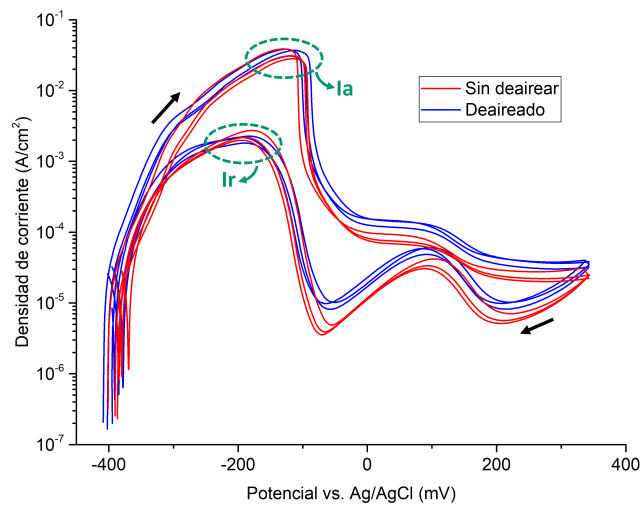


Figura 4.8: Efecto del deaireado con N_2 en mediciones de DL-EPR sobre SA 303SS.

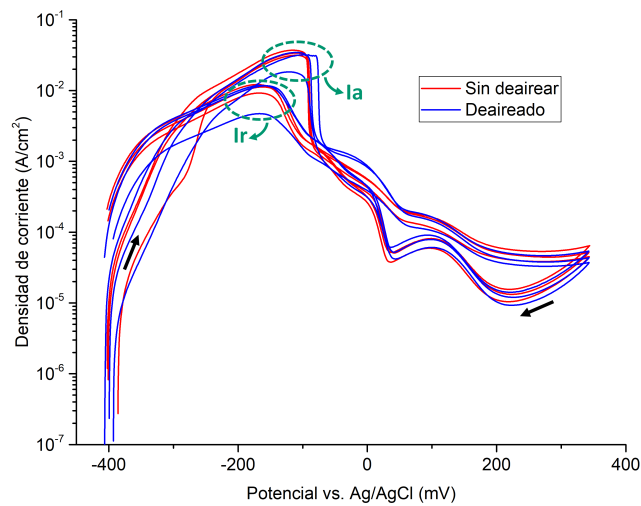


Figura 4.9: Efecto del deaireado con N_2 en mediciones de DL-EPR sobre SA + S 1h 303SS.

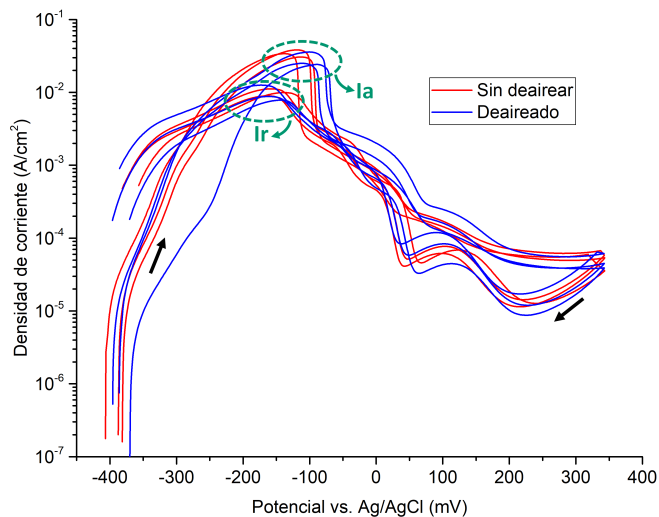


Figura 4.10: Efecto del deaerado con N₂ en mediciones de DL-EPR sobre SA + S 2h 303SS.

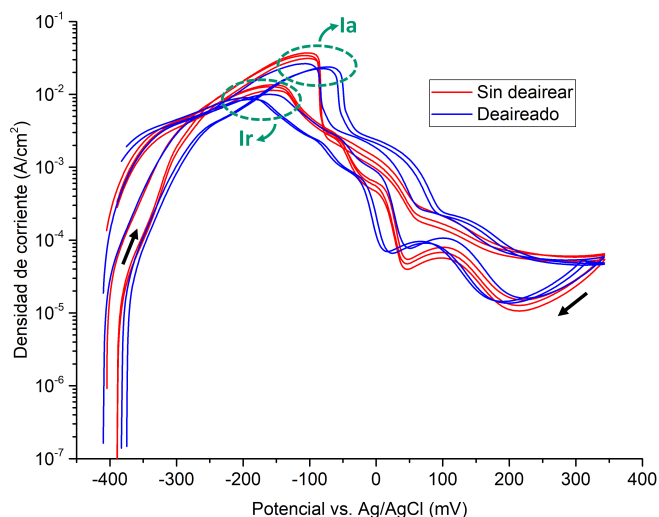


Figura 4.11: Efecto del deaerado con N₂ en mediciones de DL-EPR sobre SA + S 3h 303SS.

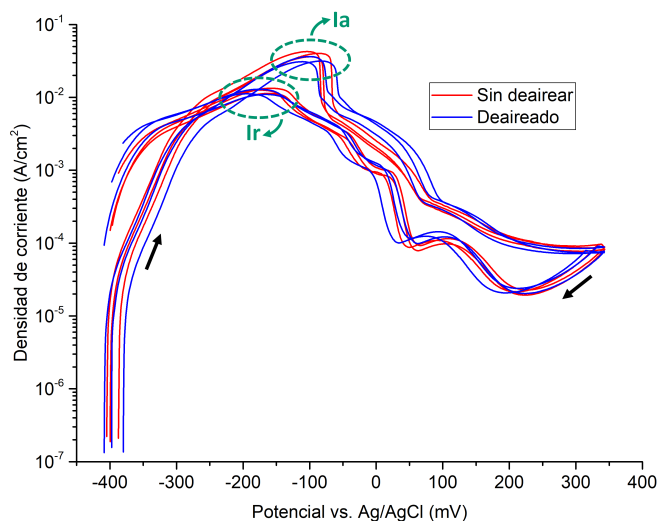


Figura 4.12: Efecto del deaerado con N₂ en mediciones de DL-EPR sobre SA + S 10h 303SS.

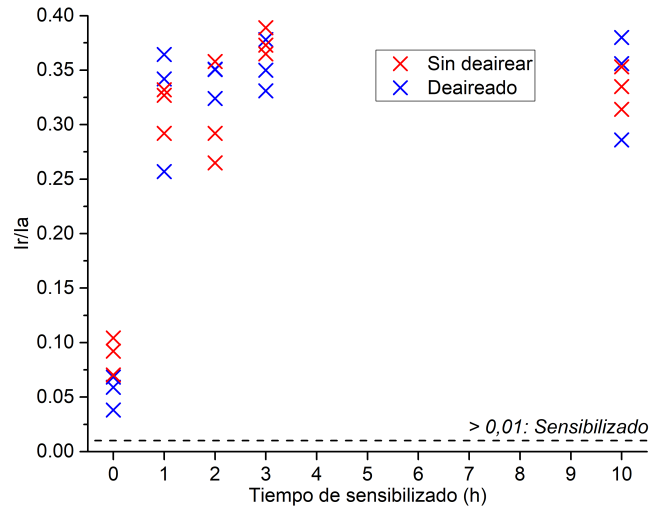


Figura 4.13: I_r/I_a obtenidos mediante DL-EPR en función del tiempo de sensibilizado en probetas de 303 SS, mostrando el efecto del deaireado en la solución.

De acuerdo a la categorización adoptada, los resultados obtenidos en las probetas SA 303 SS no son acordes a los esperados para un material no sensibilizado, independientemente del contenido de oxígeno. Esto se profundizará en la evaluación del efecto de las inclusiones. En las probetas SA + S 1h 303 SS, SA + S 2h 303 SS, SA + S 3h 303 SS y SA + S 10h 303 SS se obtuvieron valores de I_r/I_a mayores a 0,01, lo que se correlaciona con la condición microestructural del material. Esta categorización no se vió afectada por el contenido de oxígeno en la solución. En todas las curvas obtenidas sobre las diferentes probetas de 303 SS se aprecia un pico alrededor de los 100 mV, que será evaluado en el punto de observación posterior a la medición electroquímica.

Las Figuras 4.7 y 4.13 confirman que la categorización respecto del estado de sensibilizado de un acero inoxidable austenítico, en base a los resultados de la medición de DL-EPR, es independiente del contenido de oxígeno en la solución. Es por ello que las siguientes mediciones se efectuaron en condiciones de aireación natural, lo que representa una simplificación desde el punto de vista experimental.

4.2.2. Envejecido de la solución

Para evaluar el efecto del envejecido de la solución sobre la evaluación de sensibilizado mediante DL-EPR, se compararon las curvas obtenidas, en condiciones de aireación natural, con solución preparada inmediatamente antes de efectuar la medición electroquímica, con las obtenidas con solución preparada y almacenada durante 2 y 4 semanas previo a ser utilizada.

En las Figuras 4.14 y 4.15 se pueden apreciar las curvas de DL-EPR obtenidas sobre probetas de SA 304 SS y SA + S 2h 304 SS, respectivamente. Las mediciones, efectuadas por triplicado, mostraron una aceptable reproducibilidad en el ensayo. Esto se profundizará en la evaluación estadística de los resultados.

Los valores de I_r/I_a obtenidos se muestran en la Figura 4.16. De acuerdo a la categorización adoptada, los resultados obtenidos indican que las probetas SA 304 SS se encuentran no sensibilizadas, ya que los valores de I_r/I_a son menores a 0,01 y las SA + S 2h 304 SS se encuentran sensibilizadas, ya que se obtuvieron valores de I_r/I_a mayores a 0,01, en todos los casos, independientemente del tiempo de envejecido de la solución. La categorización obtenida se correlaciona con la condición del material.

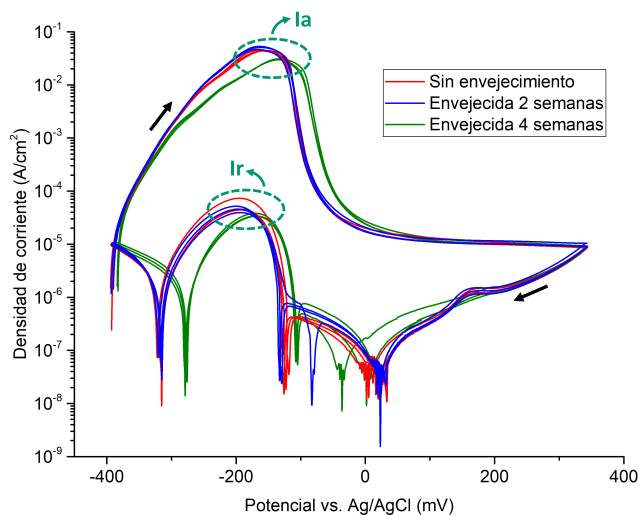


Figura 4.14: Efecto del envejecido de la solución en curvas de DL-EPR sobre SA 304 SS.

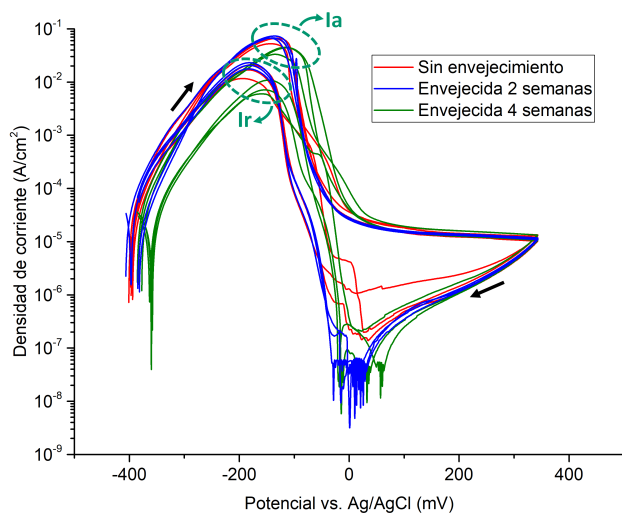


Figura 4.15: Efecto del envejecido de la solución en curvas de DL-EPR sobre SA + S 2h 304 SS.

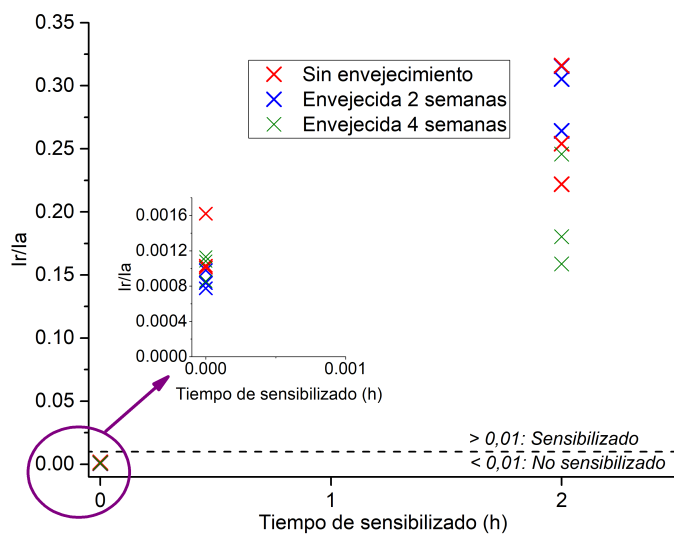


Figura 4.16: I_r/I_a obtenidos mediante DL-EPR en función del tiempo de sensibilizado en probetas de 304 SS, mostrando el efecto del envejecido de la solución.

4.3. Influencia de factores metalúrgicos del material

4.3.1. Contenido de inclusiones

En las mediciones efectuadas en las muestras solubilizadas, se apreció que el pico de reactivación en las probetas de SA 303 SS, Figura 4.8, fue más de 10 veces mayor que el pico de reactivación de las muestras de SA 304 SS, Figura 4.5. Para poder observar el efecto con mayor claridad, se comparan las curvas en la Figura 4.17. Ésto se podría atribuir a la disolución de las inclusiones y/o de zonas deficientes en cromo alrededor de las mismas [35, 44, 47, 69]. En las observaciones posteriores a las mediciones electroquímicas se analizará esta suposición.

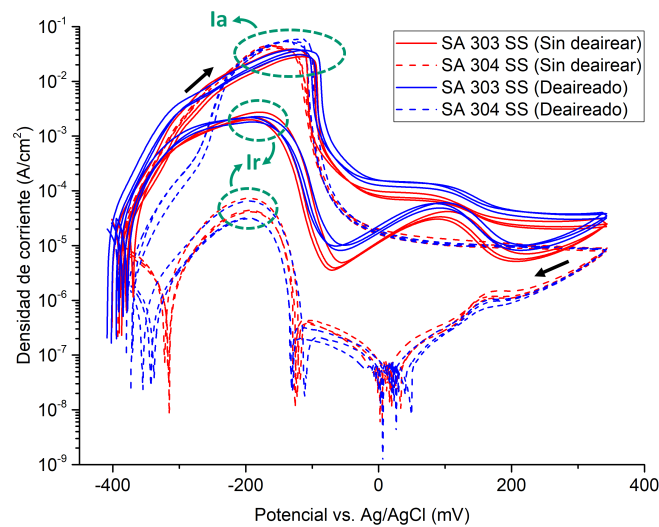


Figura 4.17: Curvas de DL-EPR de muestras solubilizadas, mostrando el efecto del contenido de inclusiones.

En las mediciones efectuadas en las muestras sensibilizadas, no se apreciaron cambios relevantes en los picos característicos en las curvas de DL-EPR, como se muestra en la Figura 4.18, obtenida a partir de la comparación de la Figura 4.6 y la Figura 4.10.

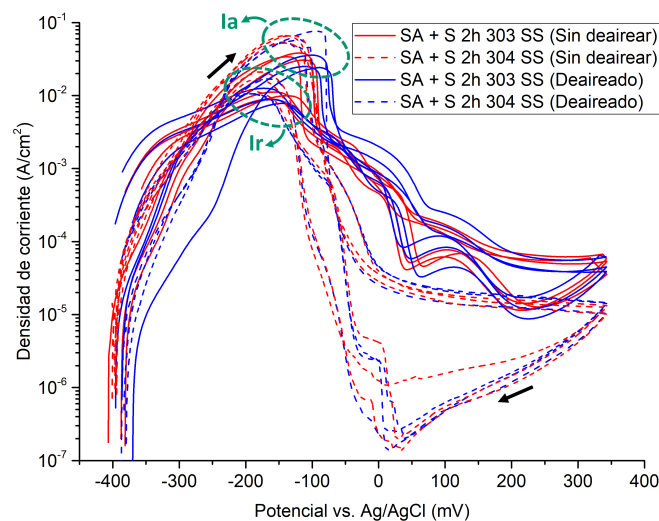


Figura 4.18: Curvas de DL-EPR de muestras sensibilizadas, mostrando el efecto del contenido de inclusiones.

En las Figuras 4.17 y 4.18 también se puede apreciar que la densidad de corriente pasiva para las probetas de 303 SS es aproximadamente de un orden de magnitud mayor que la obtenida para las muestras de 304 SS, independientemente del tratamiento térmico.

En la Figura 4.19, obtenida a partir de la comparación de la Figura 4.7 y la Figura 4.13, se muestran los valores de I_r/I_a obtenidos para ambos materiales. Como se apreció en las probetas SA 303 SS, la presencia de inclusiones influye directamente sobre la relación de I_r/I_a y puede conducir a interpretaciones erróneas del estado de sensibilizado del material. Se pueden pensar estrategias para evitarlo, como por ejemplo, tomar muestras de un componente crítico previo a su puesta en funcionamiento o efectuar una medición antes de ponerlo en servicio, y de esa manera aplicar la técnica de forma comparativa a fin de determinar si existió el sensibilizado durante el servicio. La capacidad de la técnica de detectar un contenido elevado de inclusiones puede pensarse como una ventaja, ya que estas pueden facilitar otros mecanismos de corrosión, como, por ejemplo, corrosión localizada de tipo picado.

En las probetas sensibilizadas de 303 SS y 304 SS se obtuvieron valores de I_r/I_a mayores a 0,01, independientemente del contenido de inclusiones. En estos casos la categorización no se vió afectada por el contenido de inclusiones en el material.

La influencia del contenido de inclusiones en los resultados obtenidos se profundizará en la evaluación estadística de los resultados.

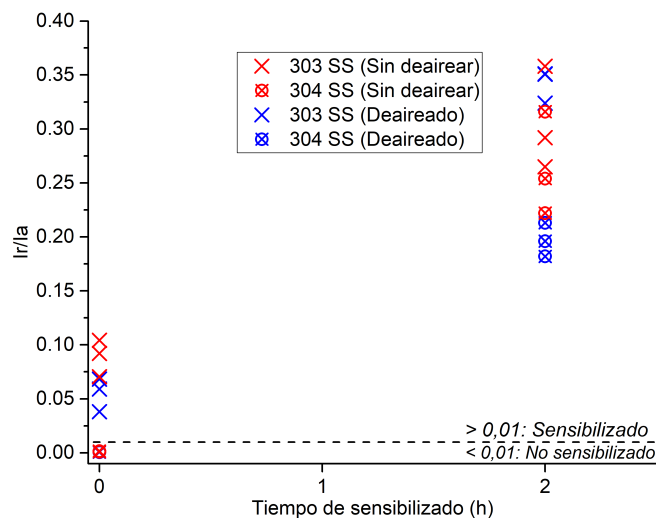


Figura 4.19: I_r/I_a obtenidos mediante DL-EPR en función del tiempo de sensibilizado en probetas de 303 SS y 304 SS, mostrando el efecto del contenido de inclusiones en el material.

4.3.2. Trabajado en frío

Para evaluar el efecto del trabajado en frío, se deformaron las muestras de 304 SS hasta su rotura. Se obtuvieron porcentajes de deformación cercanos al 50% para las probetas de SA 304 SS, mientras que con los alambres de SA + S 2h 304 SS se obtuvieron porcentajes de deformación alrededor del 46%.

Luego se efectuaron mediciones de DL-EPR a las probetas deformadas, lejos de la zona de estricción característica de materiales dúctiles, que aparece una vez superada la carga máxima. La elongación plástica uniforme fue de aproximadamente 47% para las probetas SA 304 SS y

44 % para SA + S 2h 304 SS de acuerdo a las mediciones efectuadas con calibre sobre puntos marcados previamente a la deformación.

Las curvas de DL-EPR obtenidas se muestran en las Figuras 4.20 y 4.21, donde se superponen con las curvas obtenidas con probetas con igual tratamiento térmico, pero diferente porcentaje de trabajado en frío. Se apreció una disminución en la altura del pico de reactivación luego de la deformación en las muestras. Este efecto fue más pronunciado en las probetas SA 304 SS.

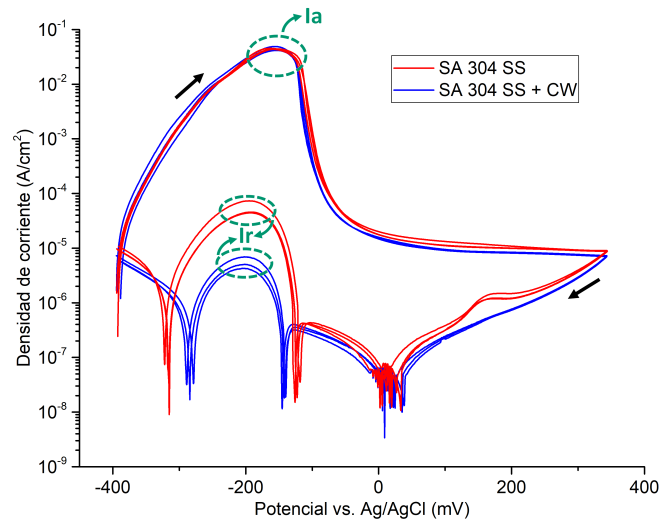


Figura 4.20: Efecto del trabajado en frío en curvas de DL-EPR sobre SA 304 SS.

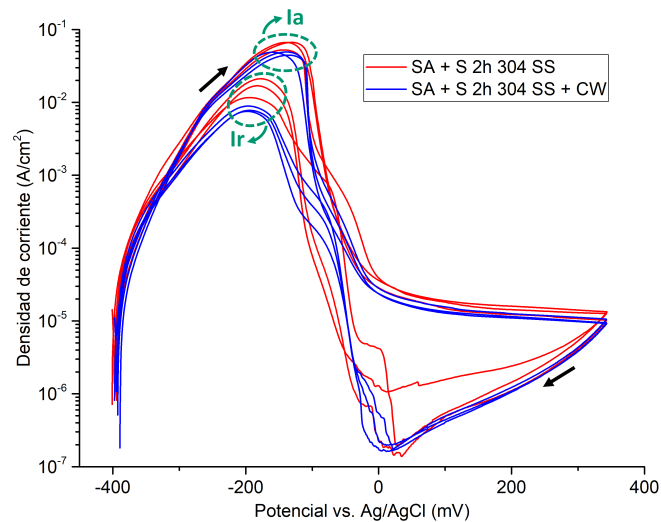


Figura 4.21: Efecto del trabajado en frío en curvas de DL-EPR sobre SA + S 2h 304 SS.

En la Figura 4.22 se presenta un gráfico comparativo de los resultados de I_r/I_a obtenidos. Se detectó una disminución en la relación de corrientes luego del trabajado en frío. En las muestras solubilizadas el efecto fue más marcado y se apreciaron disminuciones de un orden de magnitud en este parámetro.

De acuerdo al criterio adoptado, las probetas de SA 304 SS se encuentran no sensibilizadas, mientras que las muestras SA + S 2h 304 SS se encuentran sensibilizadas, en ambos casos independientemente del porcentaje de trabajado en frío.

Con estos resultados se deduce que el trabajado en frío no puede derivar en falsos positivos, al analizar los resultados de mediciones de DL-EPR, dado que la deformación provoca una

disminución en los valores de I_r/I_a . Entonces, se puede pensar que el trabajado en frío podría provocar falsos negativos en materiales sensibilizados. En las muestras sensibilizadas analizadas, si bien se aprecia una disminución, el efecto no tiene la incidencia suficiente para modificar la categorización del estado de sensibilizado.

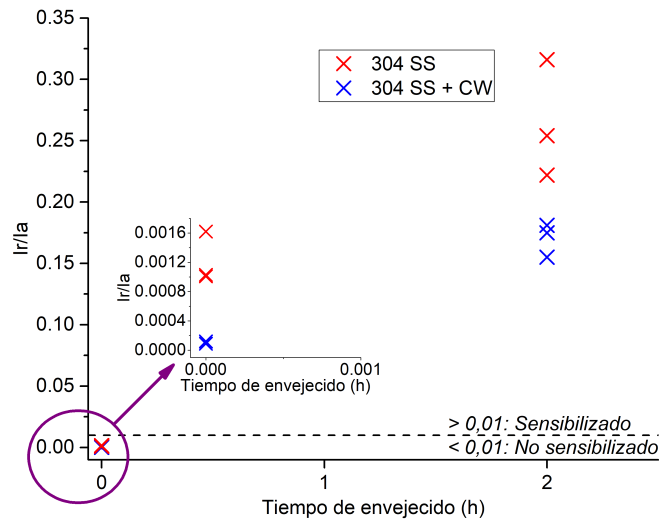


Figura 4.22: I_r/I_a obtenidos mediante DL-EPR en función del tiempo de sensibilizado en probetas de 304 SS, mostrando el efecto del trabajado en frío.

Cabe destacar que se evaluaron niveles de trabajado en frío elevados, que son muy poco probable que se produzcan debido a deformaciones generadas en el servicio de componentes reales.

Los resultados obtenidos en este trabajo son opuestos a los obtenidos por Johns y Miller [41], donde el trabajado en frío incrementó la altura del pico de reactivación en mediciones de DL-EPR efectuadas sobre probetas solubilizadas. En este trabajo se deformaron muestras de alambres mediante tracción, generándoles una reducción de área de aproximadamente un 19 % en las probetas de SA 304 SS y de un 17 % en las de SA + S 2h 304 SS. En cambio, en el trabajo de Johns y Miller utilizaron cupones con geometría de paralelepípedo, que fueron deformados por laminado, generándoles una reducción del 25 % de su espesor. Además, en esa publicación evalúan el efecto del boro sobre la susceptibilidad a la corrosión intergranular de los aceros inoxidables, trabajando con un AISI 304 con agregado de 18 ppm de boro. En esta tesis no se determinó el contenido de boro en el material utilizado.

4.4. Observación posterior a mediciones de DL-EPR

Para verificar los resultados obtenidos se efectuaron observaciones luego de las mediciones electroquímicas, analizando la condición microestructural de las diferentes probetas y de esa forma validar la metodología empleada [67]. Este análisis también permite evaluar otros factores que pueden influir en los resultados, como, por ejemplo, daño por picado [23]. En todos los casos, las imágenes que se presentan corresponden a mediciones efectuadas en condiciones de aireación natural.

En la Figura 4.23 se muestra el estado de una probeta de SA 304 SS luego de la medición de DL-EPR. Esta imagen fue tomada por SEM, debido a la geometría cilíndrica de la muestra.

Se puede apreciar un ataque de tipo *step*, donde los granos se visibilizan porque se atacaron a diferentes velocidades. Esta situación se condice con la evaluación efectuada por DL-EPR, donde se categorizó al material como no sensibilizado y con la condición metalúrgica del material. Se aprecia también la presencia de algunas picaduras y rayas de trefilado del alambre.

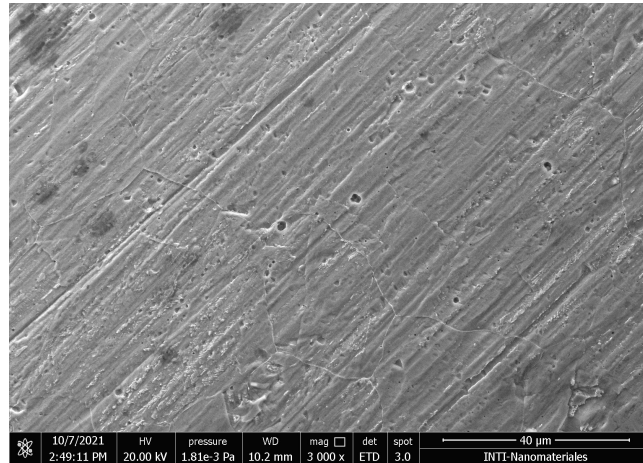


Figura 4.23: Observación con SEM de SA 304 SS luego de medición de DL-EPR.

En la Figura 4.24 se muestra el estado de una probeta de SA + S 2h 304 SS luego de la medición de DL-EPR. Esta imagen fue tomada por SEM, debido a la geometría cilíndrica de la muestra. Se puede apreciar que la mayoría de los granos presentan sus bordes completamente atacados. Esta situación se condice con la evaluación efectuada por DL-EPR, donde se categorizó al material como sensibilizado y con la condición metalúrgica del material. Se aprecia también la presencia de algunas picaduras y rayas de trefilado del alambre.

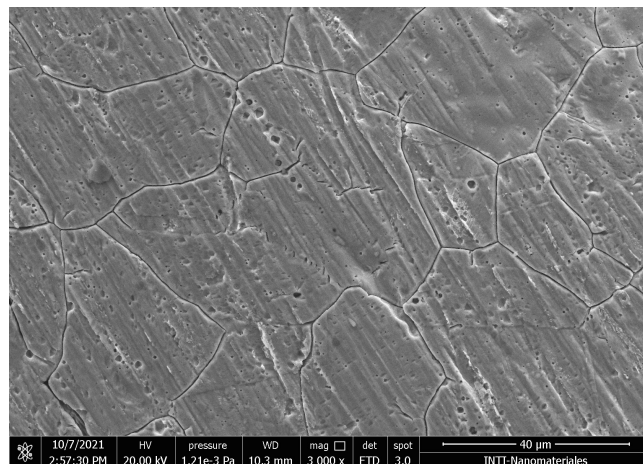


Figura 4.24: Observación con SEM de SA + S 2h 304 SS luego de medición de DL-EPR.

En la Figura 4.25 se aprecia el estado de una probeta de SA 303 SS luego de la medición de DL-EPR. Se puede observar que los bordes de grano no se encuentran atacados. Esta situación se condice con la condición metalúrgica del material, pero no con la evaluación efectuada por DL-EPR, donde los resultados obtenidos de I_r/I_a son acordes al de un material sensibilizado. Se observó ataque localizado en las zonas donde se encontraban las inclusiones.

En las Figuras 4.26, 4.27, 4.28 y 4.29, correspondientes a probetas de SA + S 1h 303 SS, SA + S 2h 303 SS, SA + S 3h 303 SS y SA + S 10h 303 SS luego de la medición de DL-EPR, respectivamente, se puede observar que, en todos los casos, la mayoría de los granos presentan

sus bordes completamente atacados. Esta situación se condice con la condición metalúrgica del material y con la evaluación efectuada por DL-EPR, donde se categorizó al material como sensibilizado. Se observó ataque localizado en las zonas donde se encontraban las inclusiones.

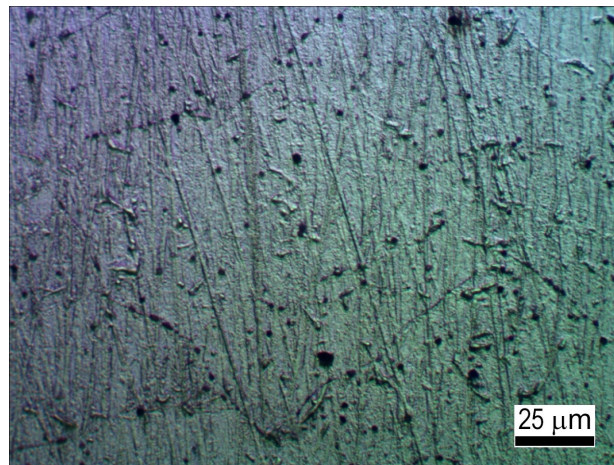


Figura 4.25: Observación con microscopio metalográfico de SA 303 SS luego de medición de DL-EPR.

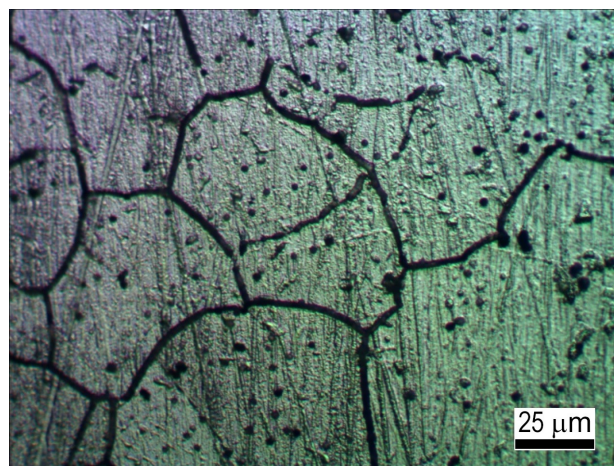


Figura 4.26: Observación con microscopio metalográfico de SA + S 1h 303 SS luego de medición de DL-EPR.

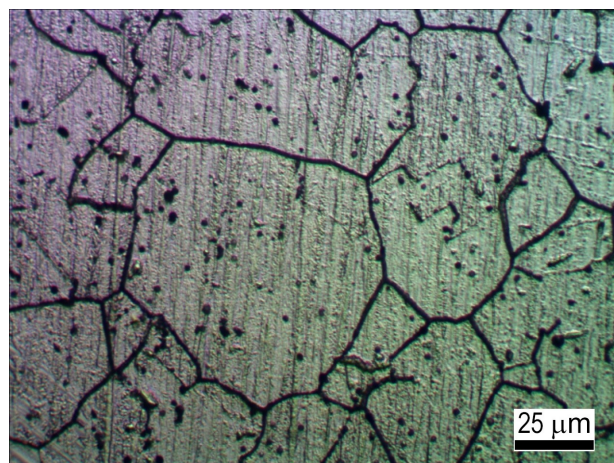


Figura 4.27: Observación con microscopio metalográfico de SA + S 2h 303 SS luego de medición de DL-EPR.

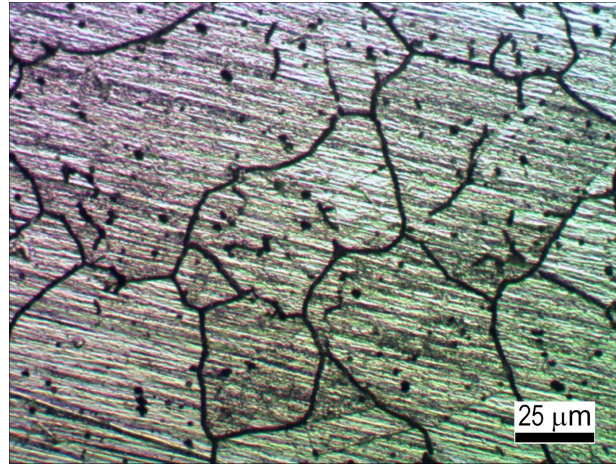


Figura 4.28: Observación con microscopio metalográfico de SA + S 3h 303 SS luego de medición de DL-EPR.

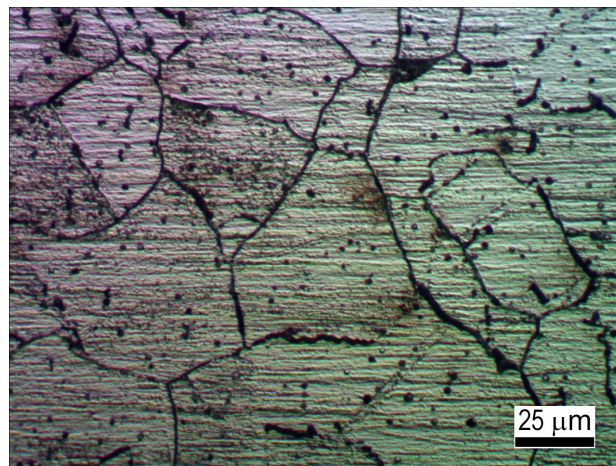


Figura 4.29: Observación con microscopio metalográfico de SA + S 10h 303 SS luego de medición de DL-EPR.

En todas las curvas obtenidas sobre las diferentes probetas de 303 SS se apreció un pico alrededor de los 100 mV. Para determinar a qué se puede atribuir ese pico, se utilizaron las probetas de SA 303 SS y SA + S 2h 303 SS, y se efectuó una medición electroquímica que consistió en efectuar un barrido a una velocidad de 6 V/h (1,67 mV/s), desde E_{corr} hasta 300 mV (ECS), e invertir el barrido, con la misma velocidad, hasta 100mV, manteniendo este potencial durante 300 segundos. Luego se observaron las probetas con el microscopio metalográfico.

En la Figura 4.30 se muestra el estado de una probeta de SA 303 SS luego de la medición potencioestática a 100 mV. Se aprecia que no se atacaron los bordes de grano, al igual que en la imagen obtenida luego de la medición de DL-EPR sobre la misma muestra (Figura 4.25). Se observó ataque localizado en las zonas donde se encontraban las inclusiones.

En la Figura 4.31 se muestra el estado de una probeta de SA + S 2h 303 SS luego de la medición potencioestática a 100 mV. Se aprecia un menor ataque en los bordes de grano, a diferencia de la imagen obtenida luego de la medición de DL-EPR sobre la misma muestra (Figura 4.27). Se observó ataque localizado en las zonas donde se encontraban las inclusiones.

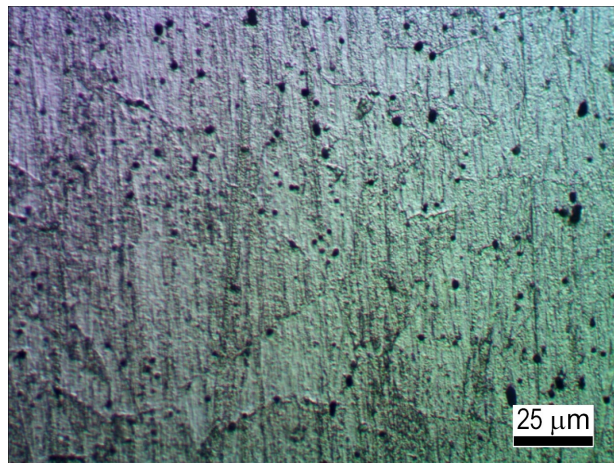


Figura 4.30: Observación con microscopio metalográfico de SA 303 SS luego de medición potencioestática a 100 mV.

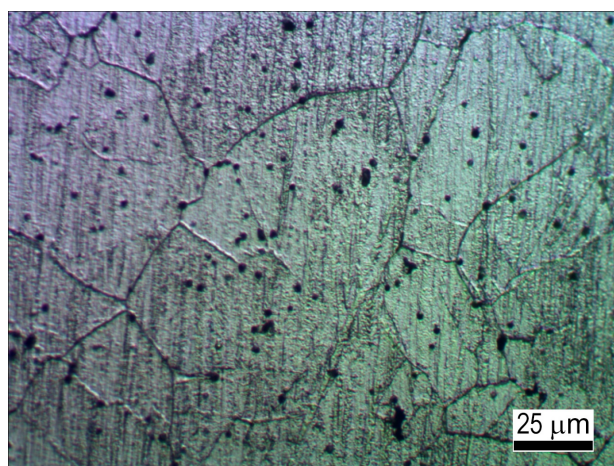


Figura 4.31: Observación con microscopio metalográfico de SA + S 2h 303 SS luego de medición potencioestática a 100 mV.

Con estas observaciones se puede inferir que el pico observado en curvas de DL-EPR a un potencial cercano a los 100 mV en las probetas de 303 SS está relacionado con la presencia de inclusiones de MnS. Si bien se sabe que la presencia de este tipo de inclusiones disminuye la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidable [47, 70–72], hay ciertos aspectos respecto a la influencia de las mismas y al mecanismo del proceso que aún requieren de estudio [73, 74]. Algunos autores señalan la presencia de zonas con deficiencia de cromo alrededor de las mismas [69, 74]. Sin embargo, varios otros indican que no existen tales deficiencias [44, 70, 72, 75–77]. Incluso algunos plantean que si existieran estas zonas con bajo contenido de cromo alrededor de las mismas, no son tan determinantes para la disminución de la resistencia a la corrosión como lo son la presencia de las inclusiones de MnS en sí mismas [70]. Hay publicaciones donde plantean la posible generación de rendijas alrededor de las inclusiones, por desarreglos en la estructura cristalina alrededor de éstas, en la interfase con la matriz metálica, notando que sólo las inclusiones de MnS disminuyen notablemente la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidable, por sobre cualquier otra inclusión que genera un desorden equivalente a nivel atómico [78]. Todo indica que el proceso tiene relación con la naturaleza química de las inclusiones de MnS y no a posibles rendijas ni a zonas con deficiencia de cromo alrededor de las mismas. Se plantean entonces diferentes mecanismos de disolución de las inclusiones, con formación de

especies químicas agresivas. Si bien hay trabajos donde plantean que la disolución de inclusiones de MnS es netamente químico [79], muchos otros plantean la formación de especies mediante procesos faradaicos, como formación de sulfatos [80] o tiosulfatos [81], y la gran mayoría plantea la formación de azufre elemental durante el proceso [44, 70, 77, 78, 80–83]. La formación de estas especies por procesos faradaicos sería lo que origina el pico a 100 mV observado en la medición electroquímica de DL-EPR en las muestras de 303 SS con inclusiones de MnS.

En la Figura 4.32 se muestra el estado de una probeta de SA 304 SS + CW luego de la medición de DL-EPR. Esta imagen fue tomada por SEM, debido a la geometría cilíndrica de la muestra. Se puede apreciar un muy leve ataque sobre algunos bordes de grano, con ningún grano completamente bordeado. Esta situación se condice con la condición metalúrgica del material y la evaluación efectuada por DL-EPR, donde se categorizó al material como no sensibilizado. También se observan marcas de trefilado en el alambre.

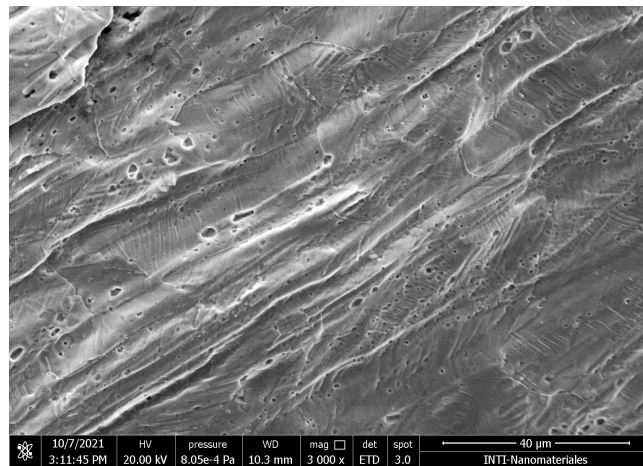


Figura 4.32: Observación con SEM de SA 304 SS + CW luego de medición de DL-EPR.

En la Figura 4.33 se muestra el estado de una probeta de SA + S 2h 304 SS + CW luego de la medición de DL-EPR. Esta imagen fue tomada por SEM, debido a la geometría cilíndrica de la muestra. Se puede apreciar que la mayoría de los granos presentan sus bordes completamente atacados. Esta situación se condice con la condición metalúrgica del material y con la evaluación efectuada por DL-EPR, donde se categorizó al material como sensibilizado. También se observan marcas de trefilado en el alambre.

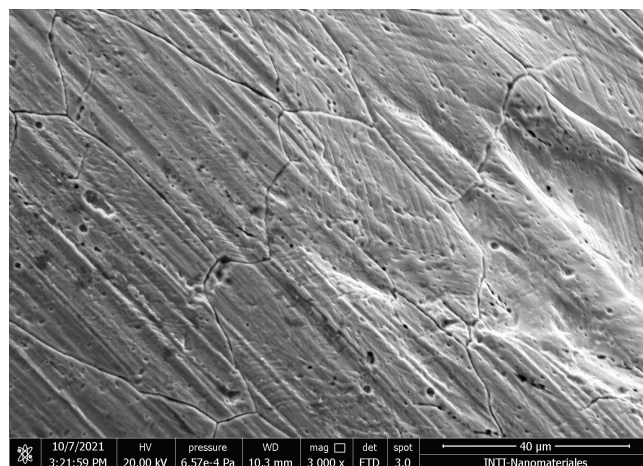


Figura 4.33: Observación con SEM de SA + S 2h 304 SS + CW luego de medición de DL-EPR.

En las Figuras 4.32 y 4.33 se aprecia un leve ataque preferencial en las bandas de deslizamiento, en coincidencia a lo observado por Johns y Miller [41].

4.5. Curvas de polarización potenciodinámicas cíclicas

Para caracterizar el comportamiento de los materiales utilizados se efectuaron curvas de polarización en solución de NaCl 3,5 %. En la Figura 4.34 se muestran las curvas obtenidas sobre probetas de SA 304 SS y SA + S 2h 304 SS. Se puede observar que las probetas de SA 304 SS se pican a unos 300 mV y la repasivación se dá alrededor de unos -75 mV. En cambio, las probetas de SA + S 2h 304 SS se pican a unos 200 mV y la repasivación ocurre alrededor de los 50 mV. El potencial de picado de las probetas sensibilizadas es inferior al que presentan las probetas solubilizadas, como se esperaba, en base a otros trabajos publicados [71,83]. Los potenciales de repasivación no son comparables debido a que dependen de la profundidad de las picaduras, que fue distinta en cada caso.

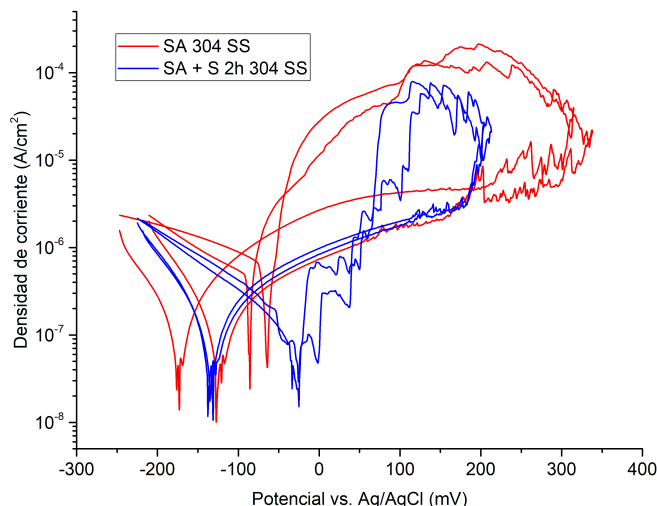


Figura 4.34: Curvas de polarización potenciodinámicas cíclicas de muestras SA 304 SS y SA + S 2h 304 SS en solución de NaCl 3,5 %.

En la Figura 4.35 se muestran las curvas obtenidas sobre probetas de SA 303 SS y SA + S 2h 303 SS. Se puede observar que las probetas de SA 303 SS se pican a un potencial levemente superior a los 300 mV y la repasivación ocurre a un potencial cercano a 0 mV. Las probetas de SA + S 2h 303 SS se pican a un potencial levemente superior a los 250 mV y la repasivación ocurre entre -125 mV y -175 mV. El potencial de picado de las probetas sensibilizadas es inferior al que presentan las probetas solubilizadas, como se esperaba de acuerdo a otros estudios publicados [71, 83]. Los potenciales de repasivación no son comparables debido a que dependen de la profundidad de las picaduras, que fue distinta en cada caso.

Se obtuvieron potenciales de picado superiores en las probetas de 303 SS que en las de 304 SS. Se espera que un acero inoxidable austenítico con mayor contenido de inclusiones de MnS posea un potencial de picado menor en comparación con otro material con menor contenido [47]. En este caso, el acero inoxidable con mayor contenido de inclusiones, 303 SS, posee molibdeno en su composición química, que mejora la resistencia al picado de los aceros inoxidable [3,4]. Además, para analizar el comportamiento obtenido, se incluyeron probetas longitudinales y transversales

de las muestras de alambre de 304 SS, se pulieron y se observaron al microscopio metalográfico. En las Figuras 4.36 y 4.37 se aprecian las imágenes obtenidas, donde se pueden observar diferentes defectos superficiales presentes en los alambres, que tienen una profundidad considerable. Este tipo de defectos fomentan a la corrosión localizada por picado [3,10]. La conjunción de estos dos factores, el contenido de molibdeno en el 303 SS y la presencia de defectos superficiales en las muestras de 304 SS, pueden causar el comportamiento obtenido.

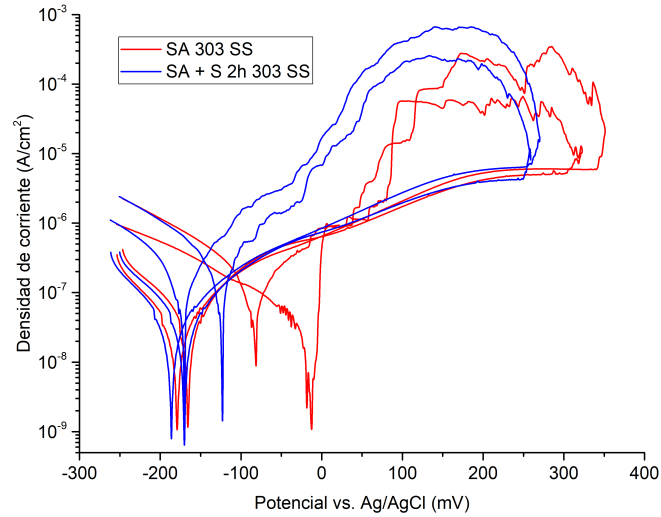


Figura 4.35: Curvas de polarización potenciodinámicas cíclicas de muestras SA 303 SS y SA + S 2h 303 SS en solución de NaCl 3,5 %.

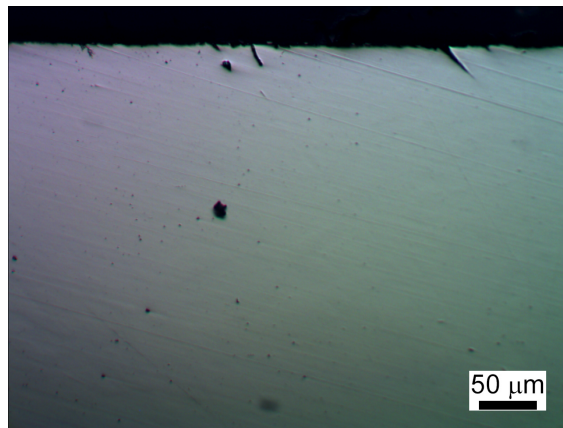


Figura 4.36: Corte longitudinal de probeta de alambre de 304 SS.

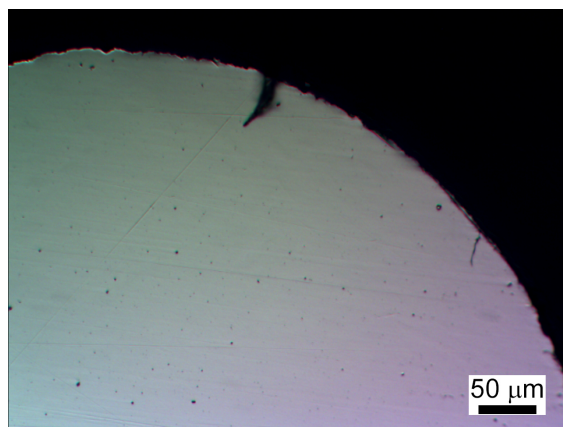


Figura 4.37: Corte transversal de probeta de alambre de 304 SS.

4.6. Celda electroquímica para mediciones *in situ*

4.6.1. Diseño de la celda

Para el diseño de la celda electroquímica para mediciones *in situ* se identificaron los siguientes requisitos:

- El material de la celda debe contener a la solución de ensayo y no degradarse en ese medio.
- La celda tiene que permitir el contacto entre la solución, el electrodo de referencia y el contraelectrodo. Además debe contener a todos estos elementos.
- La celda preferentemente debe ser de un material que resista caídas y golpes accidentales.
- Los componentes deben ser de bajo costo, disponibles comercialmente o fácilmente fabricables.
- Debe ser fácilmente fijada y removida de la superficie del componente a evaluar.

Teniendo en cuenta estos requisitos, en la Figura 4.38 se muestra el primer prototipo diseñado para utilizar como celda electroquímica. Consta de un tubo central, donde se coloca la solución de ensayo, con un orificio en el extremo inferior con un *O-ring*, para facilitar el sellado sobre la superficie a analizar. El tubo se coloca dentro de una pieza que lo sostiene y permite, junto con una banda elástica y dos ganchos adheridos al material a evaluar, ejercer la presión requerida para sostener la celda y contener a la solución de ensayo sin filtraciones.

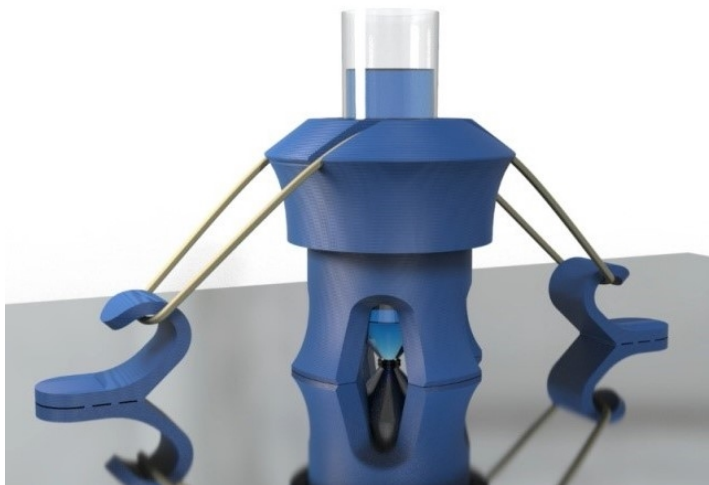


Figura 4.38: Prototipo diseñado para utilizar como celda electroquímica.

Para la construcción del prototipo se utilizó un tubo comercial de laboratorio, tipo *Falcon*, de polipropileno, resistente al medio ácido utilizado, al que se le efectuó un orificio en el extremo y se le adhirió un *O-ring* con un adhesivo de cianocrilato, que permite analizar una superficie circular de 4 mm de diámetro. En la Figura 4.39 se muestran los primeros prototipos construidos. Para sostener al tubo y efectuar la sujeción se fabricaron diferentes accesorios mediante impresión 3D, utilizando bobinas de tereftalato de polietileno con glicol (PETG), material resistente a la solución utilizada. Si bien los accesorios no se encuentran en contacto directo con la solución, se seleccionó un material resistente frente a potenciales exposiciones al medio ácido utilizado.

La sujeción se puede efectuar de diferentes maneras, mediante una banda de goma y accesorios fijados en la superficie a evaluar, con pegamento de silicona, epoxi, cianocrilato o cinta doble faz. También se puede efectuar la sujeción mediante hilo tipo tanza y los accesorios sujetos al material o sin necesidad de adherir accesorios en el material a evaluar. En la Figura 4.40 se

muestra la celda sujeta a superficies planas y curvas, orientadas tanto en dirección horizontal como vertical.

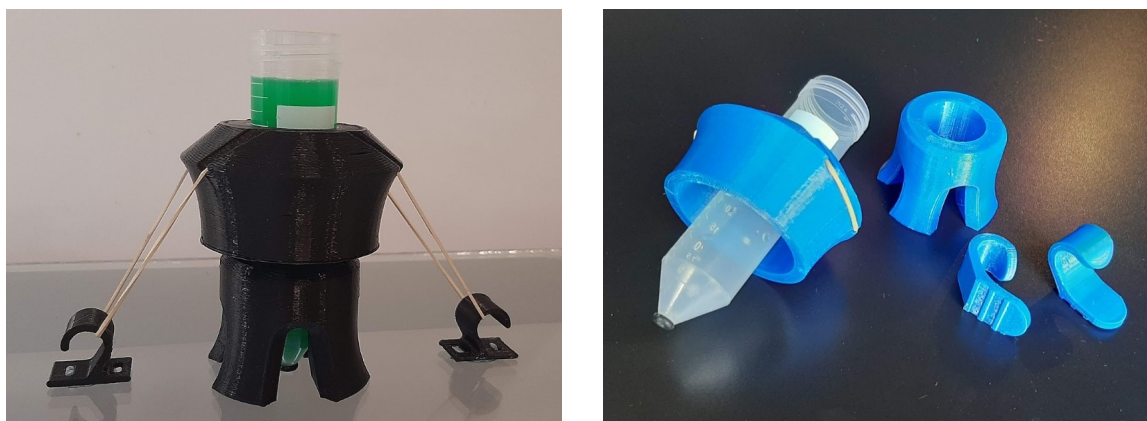


Figura 4.39: Primeros prototipos construidos para utilizar como celda electroquímica.

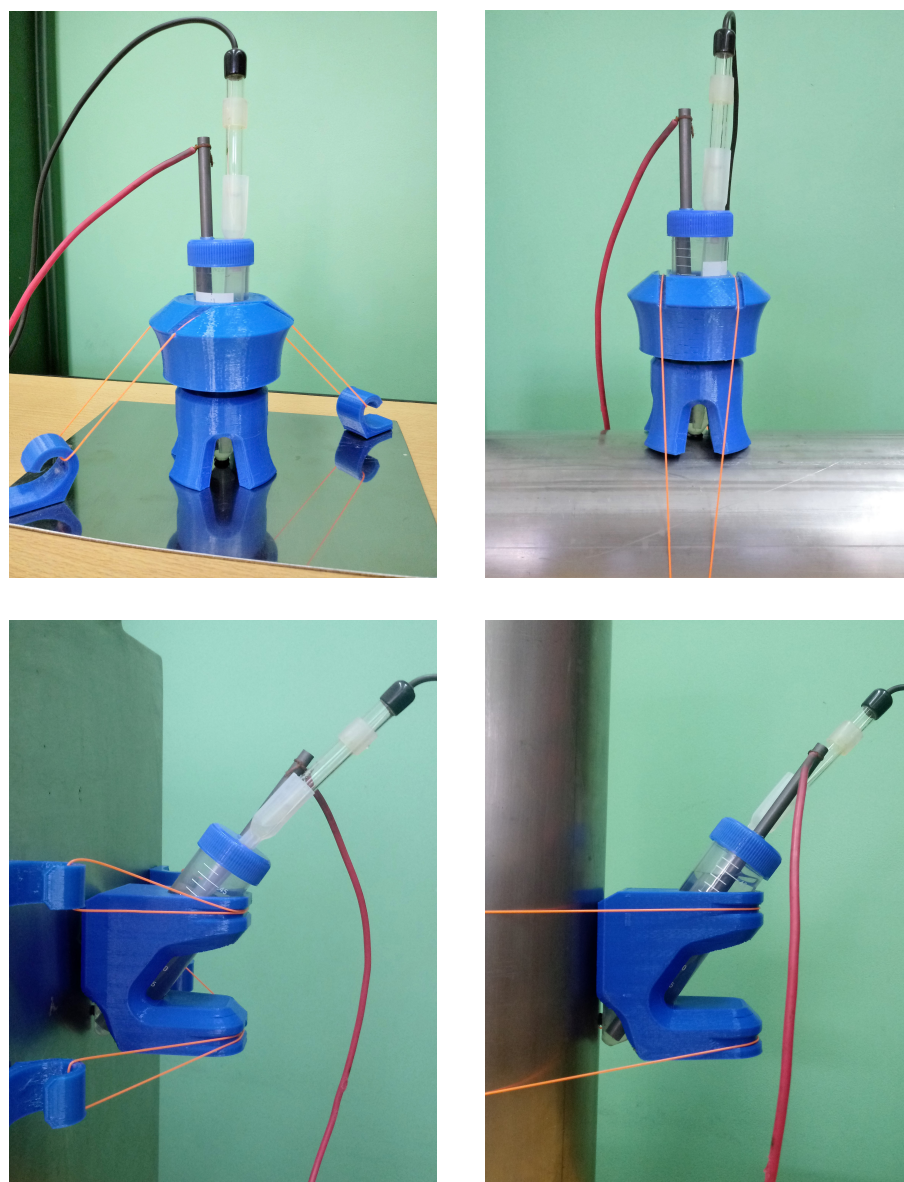


Figura 4.40: Prototipos de celda para utilizar en la evaluación de sensibilizado *in situ*.

Este tipo de diseño permite adecuarse a las diferentes solicitaciones posibles, de una manera simple, rápida y económica, teniendo la versatilidad requerida para esta aplicación.

4.6.2. Comparación con celda de laboratorio

4.6.2.1. Efecto de la caída óhmica

Se determinó la caída óhmica en la celda propuesta para mediciones *in situ* y en la celda de laboratorio a partir de mediciones de espectroscopía de impedancia electroquímica sobre las probetas de SA 303 SS y SA + S 2h 303 SS, utilizando la solución de 0,50 mol/l H_2SO_4 + 0,01 mol/l KSCN, a temperatura ambiente. En las Figuras 4.41 y 4.42 se muestran los diagramas de Bode obtenidos.

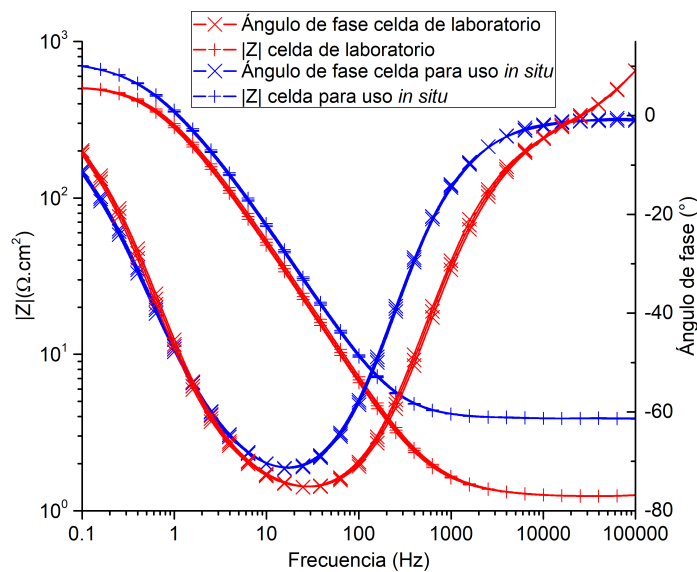


Figura 4.41: Diagramas de Bode obtenidos con la celda para uso *in situ* y con la celda de laboratorio sobre muestras de SA 303 SS.

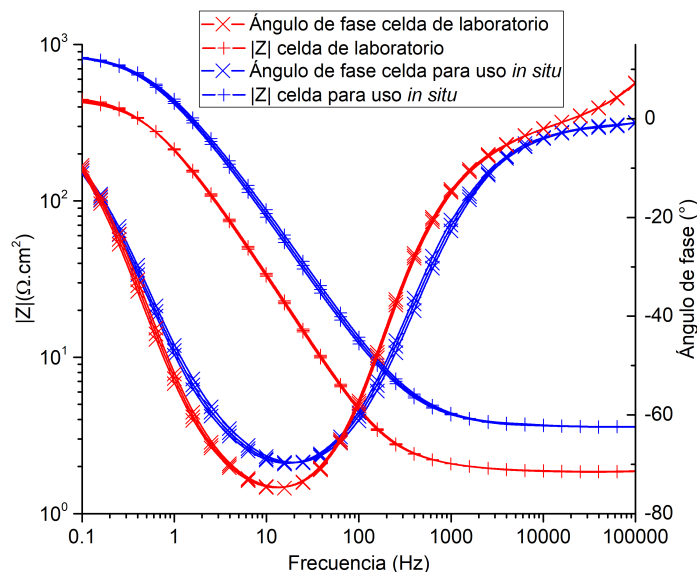


Figura 4.42: Diagramas de Bode obtenidos con la celda para uso *in situ* y con la celda de laboratorio sobre muestras de SA + S 2h 303 SS.

En la Figura 4.43 se muestra el circuito equivalente utilizado para la modelización del sistema. R_p y CPE están relacionados con la transferencia de carga y los efectos de la doble capa formada en la interfase metal/electrolito y R_u representa la resistencia de la solución. En la Tabla 4.2 se muestran los valores de R_u obtenidos. Estos valores se utilizaron para efectuar las correcciones a las curvas de DL-EPR obtenidas con la celda para uso *in situ*.

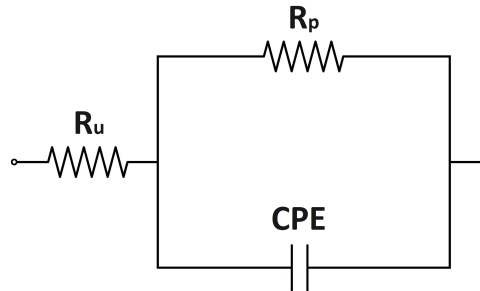


Figura 4.43: Circuito equivalente utilizado para la modelización del sistema.

Tabla 4.2: Valores de resistencia de la solución obtenidos.

Probeta	SA 303 SS		SA + S 2h 303 SS	
	Laboratorio	<i>In-situ</i>	Laboratorio	<i>In-situ</i>
R_{u1} [$\Omega.cm^2$]	1,3	3,8	1,9	3,6
R_{u2} [$\Omega.cm^2$]	1,3	3,8	1,9	3,6
R_{u3} [$\Omega.cm^2$]	1,3	3,8	1,9	3,6
$\overline{R_u}$ [$\Omega.cm^2$]	1,3	3,8	1,9	3,6

Se efectuó la corrección por caída óhmica de curvas de DL-EPR obtenidas con la celda de laboratorio sobre muestras de SA 303 SS y SA + S 2h 303 SS. Las curvas se presentan en las Figuras 4.44 y 4.45, respectivamente.

Se aprecia un corrimiento en los potenciales alrededor del pico de activación I_a , dadas las altas densidades de corriente que presenta el sistema durante esa etapa de la medición.

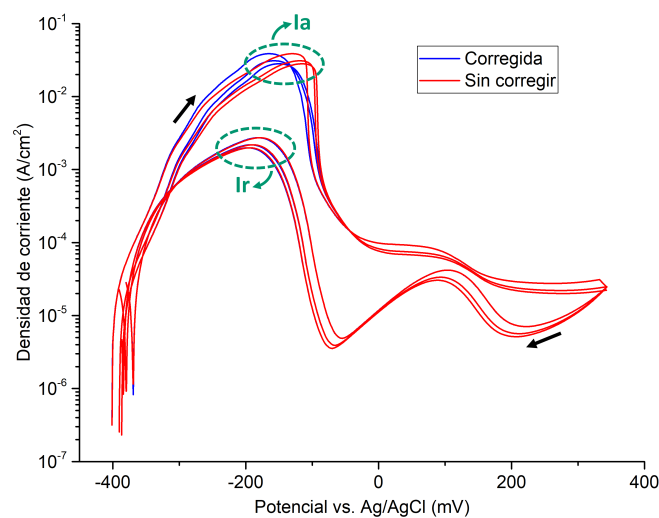


Figura 4.44: Curvas de DL-EPR obtenidas con celda de laboratorio sobre probetas de SA 303 SS, corregidas por el efecto de la caída óhmica.

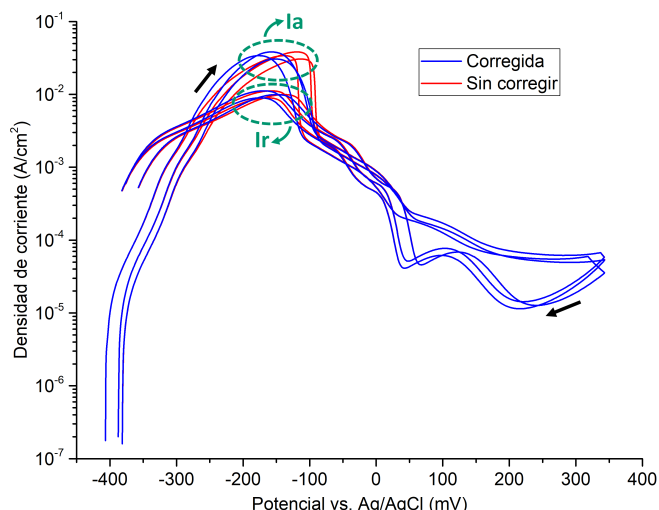


Figura 4.45: Curvas de DL-EPR obtenidas con celda de laboratorio sobre probetas de SA + S 2h 303 SS, corregidas por el efecto de la caída óhmica.

Si bien las curvas presentadas en el resto del trabajo, que se obtuvieron con la celda de laboratorio, no fueron corregidas por el efecto de la caída óhmica, esto no afecta al parámetro I_r/I_a utilizado para evaluar la condición de sensibilizado. En otros trabajos publicados, donde se aplica la técnica de DL-EPR en condiciones similares, no se encontró reportada la corrección de las curvas por efecto de la caída óhmica.

Se efectuó también la corrección por caída óhmica de curvas de DL-EPR obtenidas con la celda desarrollada para mediciones *in situ*. En las Figuras 4.46 y 4.47 se muestran las curvas obtenidas con probetas de SA 303 SS y SA + S 2h 303 SS, respectivamente.

Se aprecia un mayor corrimiento en los potenciales alrededor del pico de activación I_a , en comparación con lo observado con la celda de laboratorio. Por ello, en todas las curvas que se obtuvieron con la celda desarrollada para mediciones *in situ*, se tuvo en cuenta el efecto de la caída óhmica para efectuar la correspondiente corrección.

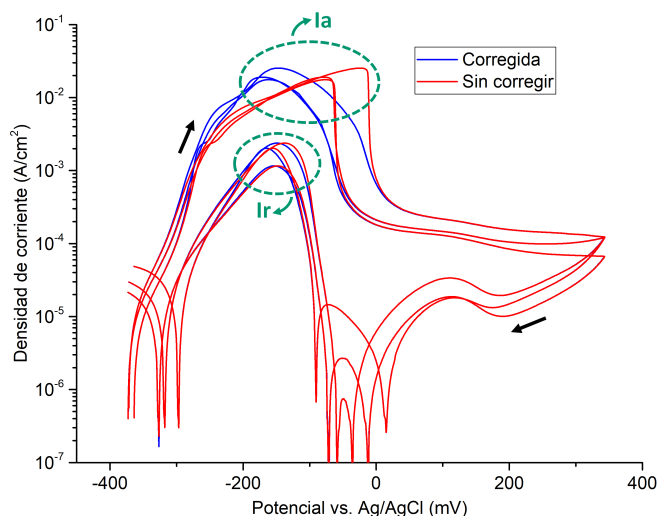


Figura 4.46: Curvas de DL-EPR obtenidas con celda desarrollada para mediciones *in situ* sobre probetas de SA 303 SS, corregidas por el efecto de la caída óhmica.

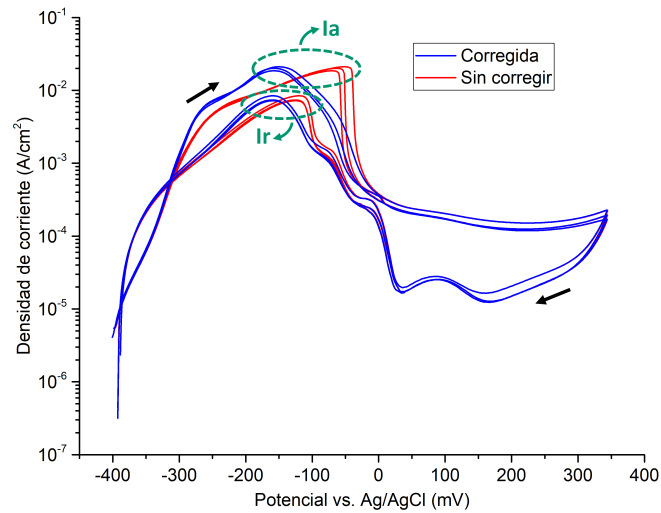


Figura 4.47: Curvas de DL-EPR obtenidas con celda desarrollada para mediciones *in situ* sobre probetas de SA + S 2h 303 SS, corregidas por el efecto de la caída óhmica.

4.6.2.2. Mediciones de DL-EPR

Para validar la celda propuesta, se efectuaron mediciones de DL-EPR sobre muestras de SA 303 SS y SA + S 2h 303 SS y se compararon los resultados con los obtenidos con la celda de laboratorio. En las Figuras 4.48 y 4.49 se muestran las curvas obtenidas sobre SA 303 SS y SA + S 2h 303 SS, respectivamente. En la Figura 4.50 se muestran los resultados de I_r/I_a obtenidos, junto con los que se obtuvieron con la celda de laboratorio. Se aprecia que se llega a la misma categorización de las muestras con la celda propuesta que con la celda de laboratorio. El análisis de estos resultados se profundizará en el punto de evaluación estadística de los resultados.

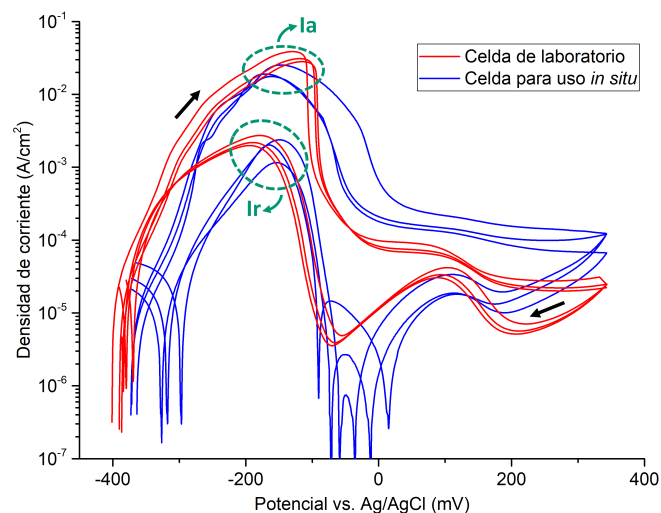


Figura 4.48: Curvas de DL-EPR obtenidas con prototipo de celda sobre probetas de SA 303 SS.

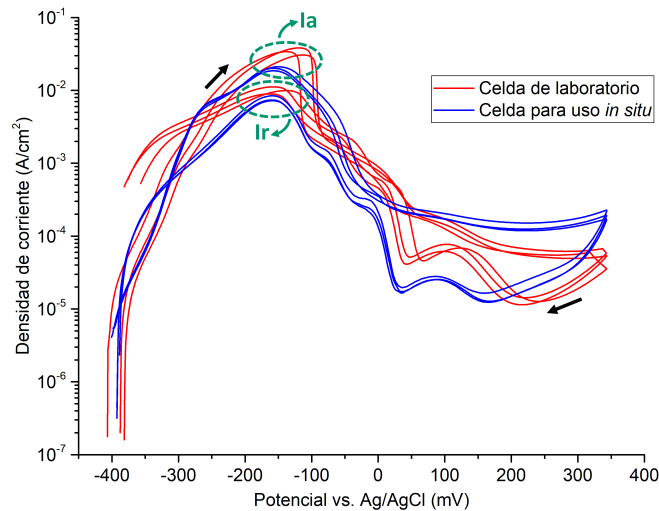


Figura 4.49: Curvas de DL-EPR obtenidas con prototipo de celda sobre probetas de SA + S 2h 303 SS.

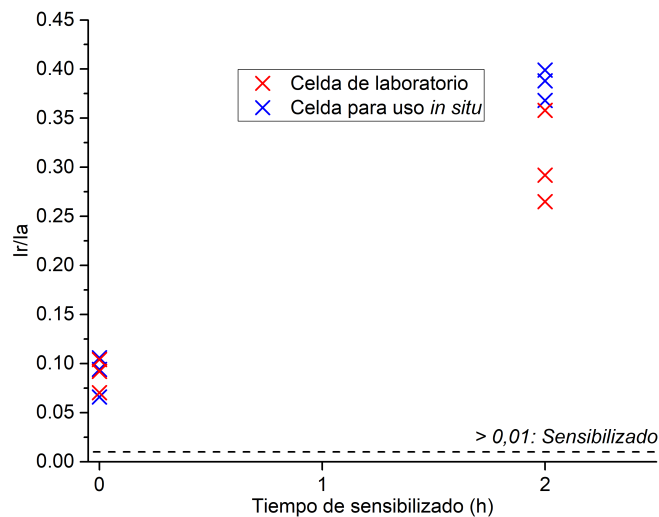


Figura 4.50: I_r/I_a obtenidos mediante DL-EPR en probetas de 303 SS, para validar prototipo de celda.

4.6.3. Aplicación en un caso real

Se efectuaron mediciones con la celda desarrollada sobre la muestra de cañería que se observa en la Figura 4.40, para evaluar la practicidad de la celda propuesta. Se utilizó la celda en configuración vertical y el caño en posición horizontal. Este tramo de cañería fue reservado de un análisis de falla efectuado, donde se concluyó que la causa raíz de los problemas de corrosión que se presentaron fueron ocasionados por problemas de sensibilizado en las zonas afectadas por el calor (ZAC) en uniones soldadas, debido a no utilizar un acero inoxidable con bajo contenido de carbono.

En la Figura 4.51 se pueden apreciar las curvas de DL-EPR obtenidas sobre 3 zonas analizadas, las ZAC a ambos lados de una unión soldada, identificadas como ZAC1 y ZAC2, y una zona lo suficientemente alejada de la unión soldada, para no verse afectada por el calor del proceso, identificada como ZNAC. Las mediciones, efectuadas por duplicado, mostraron una aceptable

reproducibilidad en el ensayo.

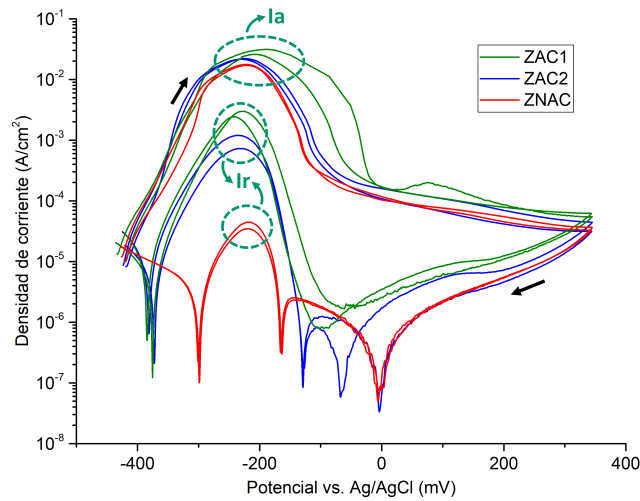


Figura 4.51: Curvas de DL-EPR obtenidas utilizando la celda para mediciones *in situ* sobre una muestra de caño.

Los valores de I_r/I_a obtenidos se muestran en la Figura 4.52. De acuerdo a la categorización adoptada, los resultados obtenidos indican que la ZNAC se encuentra no sensibilizada, ya que los resultados de I_r/I_a son menores a 0,01 y las ZAC1 y ZAC2 se encuentran sensibilizadas, ya que se obtuvieron valores de I_r/I_a mayores a 0,01. Estos resultados coinciden con lo determinado en el análisis de falla efectuado sobre estas muestras.

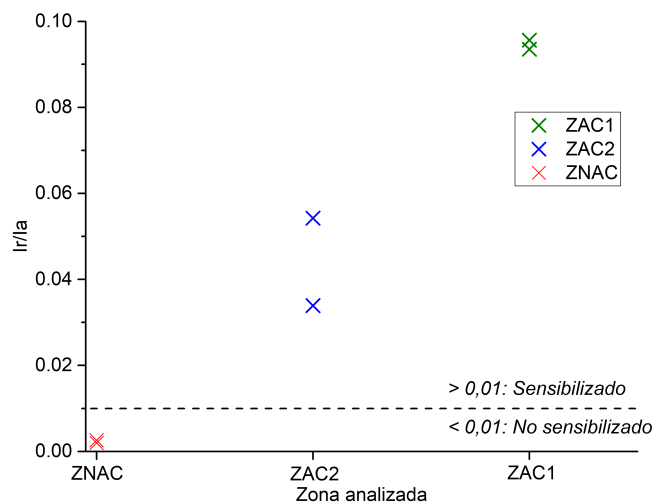


Figura 4.52: I_r/I_a obtenidos mediante DL-EPR utilizando la celda para mediciones *in situ* sobre una muestra de caño.

Si bien estas mediciones se efectuaron en el laboratorio, porque ya se contaba con las muestras, se cumplió con el objetivo de evaluar la funcionalidad de la celda diseñada. Esto indica que se podría aplicar la técnica directamente en el lugar donde se encuentre en servicio un componente a evaluar.

Capítulo 5

Evaluación estadística de los resultados

5.1. Influencia de las condiciones de la solución de ensayo

5.1.1. Deaireado de la solución

En la Tabla 5.1 se presenta la evaluación de los resultados obtenidos sobre probetas de SA 304 SS y de SA + S 2h 304 SS. Se puede apreciar que los resultados obtenidos en condiciones de aireación natural y deaireando se consideran equivalentes, según la prueba de *t de Student*, con un nivel de confianza del 95 %.

Tabla 5.1: Evaluación de los resultados de I_r/I_a obtenidos por DL-EPR en muestras de 304 SS, para analizar el efecto del deaireado.

Probeta	SA 304 SS		SA + S 2h 304 SS	
Condición	Deaireado	Sin deairear	Deaireado	Sin deairear
I_r/I_{a1}	0,00059	0,00103	0,213	0,316
I_r/I_{a2}	0,00107	0,00162	0,196	0,222
I_r/I_{a3}	0,00055	0,00101	0,182	0,254
\bar{I}_r/\bar{I}_a	0,00074	0,00122	0,197	0,264
s	0,00029	0,00035	0,016	0,048
GL	2	2	2	2
F_{calculado}	1,4		9,1	
F_{tabla}	19,0		19,0	
Prueba F	Equivalentes		Equivalentes	
GLC	4		4	
t_{calculado}	1,860		2,288	
t_{tabla}	2,776		2,776	
Prueba t	Equivalentes		Equivalentes	

En la Tabla 5.2 se comparan los resultados obtenidos sobre las probetas SA 304 SS contra los de SA + S 2h 304 SS, en ambas condiciones de aireación. Se puede apreciar que el método permite discriminar entre probetas sensibilizadas de no sensibilizadas, según la prueba de *t de*

Student con un nivel de confianza del 95 %, independientemente de la condición de aireación durante la medición.

Tabla 5.2: Evaluación de los resultados de I_r/I_a obtenidos por DL-EPR en muestras de SA 304 SS vs. SA + S 2h 304 SS, para analizar el efecto del deaireado.

Condición	Deaireado		Sin deairear	
	SA 304 SS	SA + S 2h 304 SS	SA 304 SS	SA + S 2h 304 SS
I_r/I_{a1}	0,00059	0,213	0,00103	0,316
I_r/I_{a2}	0,00107	0,196	0,00162	0,222
I_r/I_{a3}	0,00055	0,182	0,00101	0,254
$\overline{I_r/I_a}$	0,00074	0,197	0,00122	0,264
s	0,00029	0,016	0,00035	0,048
GL	2	2	2	2
$F_{calculado}$	2977,4		19426,3	
F_{tabla}	19,0		19,0	
Prueba F	Diferentes		Diferentes	
GLC	2		2	
$t_{calculado}$	21,357		9,463	
t_{tabla}	4,303		4,303	
Prueba t	Diferentes		Diferentes	

En las Tablas 5.3 y 5.4 se presenta la evaluación de los resultados obtenidos sobre probetas de SA 303 SS, SA + S 1h 303 SS, SA + S 2h 303 SS, SA + S 3h 303 SS y SA + S 10h 303 SS. Se puede apreciar que en todos los casos los resultados obtenidos en condiciones de aireación natural y deaireando se consideran equivalentes según la prueba de *t de Student* con un nivel de confianza del 95 %.

Tabla 5.3: Evaluación de los resultados de I_r/I_a obtenidos por DL-EPR en muestras de 303 SS, para analizar el efecto del deaireado.

Probeta	SA 303 SS		SA + S 1h 303 SS		SA + S 2h 303 SS	
	Deaireado	Sin deairear	Deaireado	Sin deairear	Deaireado	Sin deairear
I_r/I_{a1}	0,038	0,070	0,257	0,292	0,324	0,292
I_r/I_{a2}	0,059	0,092	0,364	0,332	0,351	0,358
I_r/I_{a3}	0,068	0,104	0,342	0,327	0,351	0,265
$\overline{I_r/I_a}$	0,055	0,089	0,321	0,317	0,342	0,305
s	0,015	0,017	0,057	0,022	0,016	0,048
GL	2	2	2	2	2	2
$F_{calculado}$	1,2		6,9		9,0	
F_{tabla}	19,0		19,0		19,0	
Prueba F	Equivalentes		Equivalentes		Equivalentes	
GLC	4		4		4	
$t_{calculado}$	2,533		0,118		1,277	
t_{tabla}	2,776		2,776		2,776	
Prueba t	Equivalentes		Equivalentes		Equivalentes	

Tabla 5.4: Evaluación de los resultados de I_r/I_a obtenidos por DL-EPR en muestras de 303 SS, para analizar el efecto del deaireado. (continuación)

Probeta	SA + S 3h 303 SS		SA + S 10h 303 SS	
Condición	Deaireado	Sin deairear	Deaireado	Sin deairear
I_r/I_{a1}	0,350	0,365	0,380	0,353
I_r/I_{a2}	0,331	0,373	0,286	0,314
I_r/I_{a3}	0,378	0,389	0,356	0,335
$\overline{I_r/I_a}$	0,353	0,376	0,340	0,334
s	0,024	0,012	0,049	0,020
GL	2	2	2	2
$F_{calculado}$	3,6		6,2	
F_{tabla}	19,0		19,0	
Prueba F	Equivalentes		Equivalentes	
GLC	4		4	
$t_{calculado}$	1,467		0,213	
t_{tabla}	2,776		2,776	
Prueba t	Equivalentes		Equivalentes	

En las Tablas 5.5, 5.6, 5.7 y 5.8 se comparan los resultados obtenidos sobre las probetas SA 303 SS contra los de SA + S 1h 303 SS, SA + S 2h 303 SS, SA + S 3h 303 SS, y SA + S 10h 303 SS, respectivamente, en ambas condiciones de aireación. Se puede apreciar que el método permite discriminar entre probetas sensibilizadas de no sensibilizadas, según la prueba de *t de Student* con un nivel de confianza del 95 %, independientemente de la condición de aireación durante la medición.

Tabla 5.5: Evaluación de los resultados de I_r/I_a obtenidos por DL-EPR en muestras de SA 303 SS vs. SA + S 1h 303 SS, para analizar el efecto del deaireado.

Condición	Deaireado		Sin deairear	
	SA 303 SS	SA + S 1h 303 SS	SA 303 SS	SA + S 1h 303 SS
I_r/I_{a1}	0,038	0,257	0,070	0,292
I_r/I_{a2}	0,059	0,364	0,092	0,332
I_r/I_{a3}	0,068	0,342	0,104	0,327
$\overline{I_r/I_a}$	0,055	0,321	0,089	0,317
s	0,015	0,057	0,017	0,022
GL	2	2	2	2
$F_{calculado}$	13,5		1,6	
F_{tabla}	19,0		19,0	
Prueba F	Equivalentes		Equivalentes	
GLC	4		4	
$t_{calculado}$	7,849		14,347	
t_{tabla}	2,776		2,776	
Prueba t	Diferentes		Diferentes	

Tabla 5.6: Evaluación de los resultados de I_r/I_a obtenidos por DL-EPR en muestras de SA 303 SS vs. SA + S 2h 303 SS, para analizar el efecto del deaireado.

Condición	Deaireado		Sin deairear	
	SA 303 SS	SA + S 2h 303 SS	SA 303 SS	SA + S 2h 303 SS
I_r/I_{a1}	0,038	0,324	0,070	0,292
I_r/I_{a2}	0,059	0,351	0,092	0,358
I_r/I_{a3}	0,068	0,351	0,104	0,265
$\overline{I_r/I_a}$	0,055	0,342	0,089	0,305
s	0,015	0,016	0,017	0,048
GL	2	2	2	2
$F_{calculado}$	1,1		7,7	
F_{tabla}	19,0		19,0	
Prueba F	Equivalentes		Equivalentes	
GLC	4		4	
$t_{calculado}$	22,445		7,399	
t_{tabla}	2,776		2,776	
Prueba t	Diferentes		Diferentes	

Tabla 5.7: Evaluación de los resultados de I_r/I_a obtenidos por DL-EPR en muestras de SA 303 SS vs. SA + S 3h 303 SS, para analizar el efecto del deaireado.

Condición	Deaireado		Sin deairear	
	SA 303 SS	SA + S 3h 303 SS	SA 303 SS	SA + S 3h 303 SS
I_r/I_{a1}	0,038	0,350	0,070	0,365
I_r/I_{a2}	0,059	0,331	0,092	0,373
I_r/I_{a3}	0,068	0,378	0,104	0,389
$\overline{I_r/I_a}$	0,055	0,353	0,089	0,376
s	0,015	0,024	0,017	0,012
GL	2	2	2	2
$F_{calculado}$	2,4		1,9	
F_{tabla}	19,0		19,0	
Prueba F	Equivalentes		Equivalentes	
GLC	4		4	
$t_{calculado}$	18,224		23,443	
t_{tabla}	2,776		2,776	
Prueba t	Diferentes		Diferentes	

Tabla 5.8: Evaluación de los resultados de I_r/I_a obtenidos por DL-EPR en muestras de SA 303 SS vs. SA + S 10h 303 SS, para analizar el efecto del deaireado.

Condición	Deaireado		Sin deairear	
	SA 303 SS	SA + S 10h 303 SS	SA 303 SS	SA + S 10h 303 SS
I_r/I_{a1}	0,038	0,380	0,070	0,353
I_r/I_{a2}	0,059	0,286	0,092	0,314
I_r/I_{a3}	0,068	0,356	0,104	0,335
$\overline{I_r/I_a}$	0,055	0,340	0,089	0,334
s	0,015	0,049	0,017	0,020
GL	2	2	2	2
$F_{calculado}$	10,0		1,3	
F_{tabla}	19,0		19,0	
Prueba F	Equivalentes		Equivalentes	
GLC	4		4	
$t_{calculado}$	9,660		16,273	
t_{tabla}	2,776		2,776	
Prueba t	Diferentes		Diferentes	

En las Tablas 5.9, 5.10, 5.11, 5.12, 5.13 y 5.14 se comparan los resultados obtenidos sobre las diferentes probetas sensibilizadas de 303 SS. Se puede apreciar que, en la mayoría de los casos, el método no discrimina entre distintos grados de sensibilizado del material, según la prueba de *t de Student* con un nivel de confianza del 95 %, independientemente de la condición de aireación durante la medición. Estos resultados coinciden con lo planteado en el trabajo de Parvathavarthini y Mudali, donde indican que la relación I_r/I_a tiende a valores estables para tiempos de sensibilizado largos y resulta insuficiente para clasificar el grado de sensibilizado [8].

Tabla 5.9: Evaluación de los resultados de I_r/I_a obtenidos por DL-EPR en muestras de SA + S 1h 303 SS vs. SA + S 2h 303 SS.

Condición	Deaireado		Sin deairear	
	SA + S 1h 303 SS	SA + S 2h 303 SS	SA + S 1h 303 SS	SA + S 2h 303 SS
I_r/I_{a1}	0,257	0,324	0,292	0,292
I_r/I_{a2}	0,364	0,351	0,332	0,358
I_r/I_{a3}	0,342	0,351	0,327	0,265
$\overline{I_r/I_a}$	0,321	0,342	0,317	0,305
s	0,057	0,016	0,022	0,048
GL	2	2	2	2
$F_{calculado}$	12,7		4,9	
F_{tabla}	19,0		19,0	
Prueba F	Equivalentes		Equivalentes	
GLC	4		4	
$t_{calculado}$	0,616		0,397	
t_{tabla}	2,776		2,776	
Prueba t	Equivalentes		Equivalentes	

Tabla 5.10: Evaluación de los resultados de I_r/I_a obtenidos por DL-EPR en muestras de SA + S 1h 303 SS vs. SA + S 3h 303 SS.

Condición	Deaireado		Sin deairear	
	SA + S 1h 303 SS	SA + S 3h 303 SS	SA + S 1h 303 SS	SA + S 3h 303 SS
I_r/I_{a1}	0,257	0,350	0,292	0,365
I_r/I_{a2}	0,364	0,331	0,332	0,373
I_r/I_{a3}	0,342	0,378	0,327	0,389
$\overline{I_r/I_a}$	0,321	0,353	0,317	0,376
s	0,057	0,024	0,022	0,012
GL	2	2	2	2
$F_{calculado}$	5,7		3,0	
F_{tabla}	19,0		19,0	
Prueba F	Equivalentes		Equivalentes	
GLC	4		4	
$t_{calculado}$	0,616		4,094	
t_{tabla}	0,903		2,776	
Prueba t	Equivalentes		Diferentes	

Tabla 5.11: Evaluación de los resultados de I_r/I_a obtenidos por DL-EPR en muestras de SA + S 1h 303 SS vs. SA + S 10h 303 SS.

Condición	Deaireado		Sin deairear	
	SA + S 1h 303 SS	SA + S 10h 303 SS	SA + S 1h 303 SS	SA + S 10h 303 SS
I_r/I_{a1}	0,257	0,380	0,292	0,353
I_r/I_{a2}	0,364	0,286	0,332	0,314
I_r/I_{a3}	0,342	0,356	0,327	0,335
$\overline{I_r/I_a}$	0,321	0,340	0,317	0,334
s	0,057	0,049	0,022	0,020
GL	2	2	2	2
$F_{calculado}$	1,4		1,2	
F_{tabla}	19,0		19,0	
Prueba F	Equivalentes		Equivalentes	
GLC	4		4	
$t_{calculado}$	0,448		1,009	
t_{tabla}	2,776		2,776	
Prueba t	Equivalentes		Equivalentes	

Tabla 5.12: Evaluación de los resultados de I_r/I_a obtenidos por DL-EPR en muestras de SA + S 2h 303 SS vs. SA + S 3h 303 SS.

Condición	Deaireado		Sin deairear	
	SA + S 2h 303 SS	SA + S 3h 303 SS	SA + S 2h 303 SS	SA + S 3h 303 SS
I_r/I_{a1}	0,324	0,350	0,292	0,365
I_r/I_{a2}	0,351	0,331	0,358	0,373
I_r/I_{a3}	0,351	0,378	0,265	0,389
$\overline{I_r/I_a}$	0,342	0,353	0,305	0,376
s	0,016	0,024	0,048	0,012
GL	2	2	2	2
$F_{calculado}$	2,2		14,6	
F_{tabla}	19,0		19,0	
Prueba F	Equivalentes		Equivalentes	
GLC	4		4	
$t_{calculado}$	0,674		2,494	
t_{tabla}	2,776		2,776	
Prueba t	Equivalentes		Equivalentes	

Tabla 5.13: Evaluación de los resultados de I_r/I_a obtenidos por DL-EPR en muestras de SA + S 2h 303 SS vs. SA + S 10h 303 SS.

Condición	Deaireado		Sin deairear	
	SA + S 2h 303 SS	SA + S 10h 303 SS	SA + S 2h 303 SS	SA + S 10h 303 SS
I_r/I_{a1}	0,324	0,380	0,292	0,353
I_r/I_{a2}	0,351	0,286	0,358	0,314
I_r/I_{a3}	0,351	0,356	0,265	0,335
$\overline{I_r/I_a}$	0,342	0,340	0,305	0,334
s	0,016	0,049	0,048	0,020
GL	2	2	2	2
$F_{calculado}$	9,4		5,9	
F_{tabla}	19,0		19,0	
Prueba F	Equivalentes		Equivalentes	
GLC	4		4	
$t_{calculado}$	0,053		0,975	
t_{tabla}	2,776		2,776	
Prueba t	Equivalentes		Equivalentes	

Tabla 5.14: Evaluación de los resultados de I_r/I_a obtenidos por DL-EPR en muestras de SA + S 3h 303 SS vs. SA + S 10h 303 SS.

Condición	Deaireado		Sin deairear	
	SA + S 3h 303 SS	SA + S 10h 303 SS	SA + S 3h 303 SS	SA + S 10h 303 SS
I_r/I_{a1}	0,350	0,380	0,365	0,353
I_r/I_{a2}	0,331	0,286	0,373	0,314
I_r/I_{a3}	0,378	0,356	0,389	0,335
$\overline{I_r/I_a}$	0,353	0,340	0,376	0,334
s	0,024	0,049	0,012	0,020
GL	2	2	2	2
$F_{calculado}$	4,2		2,5	
F_{tabla}	19,0		19,0	
Prueba F	Equivalentes		Equivalentes	
GLC	4		4	
$t_{calculado}$	0,405		3,113	
t_{tabla}	2,776		2,776	
Prueba t	Equivalentes		Diferentes	

5.1.2. Envejecido de la solución

En las Tablas 5.15 y 5.16 se presenta la evaluación de los resultados obtenidos sobre probetas de SA 304 SS y SA + S 2 h 304 SS, en condiciones de aireación natural, con solución preparada inmediatamente antes de efectuar la medición electroquímica, con los resultados obtenidos con solución preparada y almacenada durante 2 y 4 semanas previo a ser utilizada. Se puede apreciar que los resultados obtenidos con ambas condiciones de envejecimiento de la solución se consideran equivalentes según la prueba de *t de Student* con un nivel de confianza del 95 %.

 Tabla 5.15: Evaluación de los resultados de I_r/I_a obtenidos por DL-EPR en muestras de 304 SS, para analizar el efecto del envejecido de la solución durante 2 semanas.

Probeta	SA 304 SS		SA + S 2h 304 SS	
	Sin envejecer	Envejecida 2 semanas	Sin envejecer	Envejecida 2 semanas
I_r/I_{a1}	0,00103	0,00084	0,316	0,305
I_r/I_{a2}	0,00162	0,00077	0,222	0,315
I_r/I_{a3}	0,00101	0,00098	0,254	0,264
$\overline{I_r/I_a}$	0,00122	0,00086	0,264	0,295
s	0,00035	0,00011	0,048	0,027
GL	2	2	2	2
$F_{calculado}$	10,5		3,1	
F_{tabla}	19,0		19,0	
Prueba F	Equivalentes		Equivalentes	
GLC	4		4	
$t_{calculado}$	1,715		0,971	
t_{tabla}	2,776		2,776	
Prueba t	Equivalentes		Equivalentes	

Tabla 5.16: Evaluación de los resultados de I_r/I_a obtenidos por DL-EPR en muestras de 304 SS, para analizar el efecto del envejecido de la solución durante 4 semanas.

Probeta	SA 304 SS		SA + S 2h 304 SS	
	Sin envejecer	Envejecida 4 semanas	Sin envejecer	Envejecida 4 semanas
I_r/I_{a1}	0,00103	0,00113	0,316	0,159
I_r/I_{a2}	0,00162	0,00108	0,222	0,180
I_r/I_{a3}	0,00101	0,00086	0,254	0,246
$\overline{I_r/I_a}$	0,00122	0,00102	0,264	0,195
s	0,00035	0,00015	0,048	0,045
GL	2	2	2	2
$F_{calculado}$	5,5		1,1	
F_{tabla}	19,0		19,0	
Prueba F	Equivalentes		Equivalentes	
GLC	4		4	
$t_{calculado}$	0,911		1,808	
t_{tabla}	2,776		2,776	
Prueba t	Equivalentes		Equivalentes	

En la Tabla 5.17 se comparan los resultados obtenidos sobre las probetas SA 304 SS contra los de SA + S 2h 304 SS, con las dos condiciones de envejecimiento de la solución. Se puede apreciar que el método permite discriminar entre probetas sensibilizadas de no sensibilizadas, según la prueba de *t de Student* con un nivel de confianza del 95 %, independientemente de los tiempos de envejecido de la solución utilizados.

Tabla 5.17: Evaluación de los resultados de I_r/I_a obtenidos por DL-EPR en muestras de SA 304 SS vs. SA + S 2h 304 SS, para analizar el efecto del envejecido de la solución.

Condición	Envejecida 2 semanas		Envejecida 4 semanas	
	SA 304 SS	SA + S 2h 304 SS	SA 304 SS	SA + S 2h 304 SS
I_r/I_{a1}	0,00084	0,305	0,00113	0,159
I_r/I_{a2}	0,00077	0,315	0,00108	0,180
I_r/I_{a3}	0,00098	0,264	0,00086	0,246
$\overline{I_r/I_a}$	0,00086	0,295	0,00102	0,195
s	0,00011	0,027	0,00015	0,045
GL	2	2	2	2
$F_{calculado}$	64832,1		94600,8	
F_{tabla}	19,0		19,0	
Prueba F	Diferentes		Diferentes	
GLC	2		2	
$t_{calculado}$	18,763		7,408	
t_{tabla}	4,303		4,303	
Prueba t	Diferentes		Diferentes	

5.2. Influencia de factores metalúrgicos del material

5.2.1. Contenido de inclusiones

En la Tabla 5.18 se presenta la evaluación de los resultados obtenidos sobre probetas solubilizadas y sensibilizadas de 304 SS y 303 SS, para analizar el efecto de las inclusiones. Las mediciones se efectuaron en condiciones de aireación natural.

Se puede apreciar que, tal como se analizó anteriormente de manera cualitativa, los resultados obtenidos en las probetas solubilizadas se ven afectados por el contenido de inclusiones, según la prueba de *t de Student* con un nivel de confianza del 95 %. En cambio, en las probetas sensibilizadas estudiadas, los resultados obtenidos se pueden considerar equivalentes, independientemente del contenido de inclusiones, según la prueba de *t de Student* con un nivel de confianza del 95 %.

Tabla 5.18: Evaluación de los resultados de I_r/I_a obtenidos por DL-EPR en muestras de 303 SS y 304 SS, para analizar el efecto del contenido de inclusiones.

Probeta	SA 304 SS	SA 303 SS	SA + S 2h 304 SS	SA + S 2h 303 SS
I_r/I_{a1}	0,00103	0,070	0,316	0,292
I_r/I_{a2}	0,00162	0,092	0,222	0,358
I_r/I_{a3}	0,00101	0,104	0,254	0,265
$\overline{I_r/I_a}$	0,00122	0,089	0,264	0,305
s	0,00035	0,017	0,048	0,048
GL	2	2	2	2
$F_{calculado}$	2464,7		1,0	
F_{tabla}	19,0		19,0	
Prueba F	Diferentes		Equivalentes	
GLC	2		4	
$t_{calculado}$	8,864		1,047	
t_{tabla}	4,303		2,776	
Prueba t	Diferentes		Equivalentes	

Para el material con alto contenido de inclusiones se podría aplicar la técnica en forma comparativa, a partir del conocimiento del valor de I_r/I_a del material solubilizado. Para ello, es necesario definir a partir de que valor umbral el material presenta relaciones de I_r/I_a superiores y estadísticamente diferentes a los valores obtenidos para el material solubilizado.

Se puede calcular el intervalo de confianza (μ) para los valores obtenidos en las muestras de SA 303 SS según [68]:

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{t \cdot s}{\sqrt{n}} \quad (\text{Ecuación 5.1})$$

El valor de t se obtiene de la tabla presentada en la Figura 3.6. Continuando con el criterio de un 95 % de confianza [68], en este material se puede definir ese valor umbral y considerar no sensibilizado a cualquier material con $I_r/I_a < 0,131$. Un material con un valor de I_r/I_a superior se debería estudiar en mayor detalle, por considerarse sospechoso de sensibilizado.

5.2.2. Trabajado en frío

En la Tabla 5.19 se presenta la evaluación de los resultados obtenidos sobre probetas de 304 SS, para analizar el efecto del trabajado en frío.

Se puede apreciar que, en ambas condiciones estudiadas, los resultados obtenidos con diferentes porcentajes de trabajado en frío, se consideran diferentes según la prueba de *t de Student* con un nivel de confianza del 95 %.

De todas formas, si bien estadísticamente los resultados son diferentes, utilizando porcentajes de deformación elevados, que difícilmente se produzcan en componentes en servicio, la categorización respecto del estado de sensibilizado no se vió afectada.

Tabla 5.19: Evaluación de los resultados de I_r/I_a obtenidos por DL-EPR en muestras de 304 SS, para analizar el efecto del trabajado en frío.

Probeta	SA 304 SS	SA 304 SS + CW	SA + S 2h 304 SS	SA + S 2h 304 SS + CW
I_r/I_{a1}	0,00103	0,00009	0,316	0,155
I_r/I_{a2}	0,00162	0,00016	0,222	0,181
I_r/I_{a3}	0,00101	0,00012	0,254	0,175
$\overline{I_r/I_a}$	0,00122	0,00012	0,264	0,170
s	0,00035	0,00004	0,048	0,014
GL	2	2	2	2
$F_{calculado}$	82,2		12,4	
F_{tabla}	19,0		19,0	
Prueba F	Diferentes		Equivalentes	
GLC	2		4	
$t_{calculado}$	5,483		3,253	
t_{tabla}	4,303		2,776	
Prueba t	Diferentes		Diferentes	

En la Tabla 5.20 se comparan los resultados obtenidos sobre las probetas SA 304 SS + CW contra los de SA + S 2h 304 SS + CW. Se puede apreciar que el método permite discriminar entre probetas sensibilizadas de no sensibilizadas, según la prueba de *t de Student* con un nivel de confianza del 95 %.

Tabla 5.20: Evaluación de los resultados de I_r/I_a obtenidos por DL-EPR en muestras de SA 304 SS + CW vs. SA + S 2h 304 SS + CW.

Probeta	SA 304 SS + CW	SA + S 2h 304 SS + CW
I_r/I_{a1}	0,00009	0,155
I_r/I_{a2}	0,00016	0,181
I_r/I_{a3}	0,00012	0,175
$\overline{I_r/I_a}$	0,00012	0,170
s	0,00004	0,014
GL	2	2
$F_{calculado}$	129208,7	
F_{tabla}	19,0	
Prueba F	Diferentes	
GLC	2	
$t_{calculado}$	21,513	
t_{tabla}	4,303	
Prueba t	Diferentes	

5.3. Celda electroquímica para mediciones *in situ*

En la Tabla 5.21 se presenta la evaluación de los resultados obtenidos sobre probetas de 303 SS, para validar el prototipo de celda propuesto. Se puede apreciar que los resultados obtenidos con la celda para uso *in situ* se consideran equivalentes a los obtenidos con la celda de laboratorio, según la prueba de *t de Student*, con un nivel de confianza del 95 %.

Tabla 5.21: Evaluación de los resultados de I_r/I_a obtenidos por DL-EPR en muestras de 303 SS, para validar el prototipo de celda para mediciones *in situ*.

Probeta	SA 303 SS		SA + S 2h 303 SS	
	Laboratorio	<i>In-situ</i>	Laboratorio	<i>In-situ</i>
I_r/I_{a1}	0,070	0,066	0,292	0,399
I_r/I_{a2}	0,092	0,094	0,358	0,388
I_r/I_{a3}	0,104	0,106	0,265	0,368
$\overline{I_r/I_a}$	0,089	0,089	0,305	0,385
s	0,017	0,021	0,048	0,016
GL	2	2	2	2
$F_{calculado}$	1,5		9,2	
F_{tabla}	19,0		19,0	
Prueba F	Equivalentes		Equivalentes	
GLC	4		4	
$t_{calculado}$	0,020		2,770	
t_{tabla}	2,776		2,776	
Prueba t	Equivalentes		Equivalentes	

En la Tabla 5.22 se comparan los resultados obtenidos con la celda electroquímica para mediciones *in situ* sobre las probetas SA 303 SS contra los de SA + S 2h 303 SS. Se puede apreciar que los resultados obtenidos permiten discriminar entre probetas sensibilizadas de no sensibilizadas, según la prueba de *t de Student* con un nivel de confianza del 95 %.

Tabla 5.22: Evaluación de los resultados de I_r/I_a obtenidos por DL-EPR en muestras de SA 303 SS vs. SA + S 2h 303 SS, para validar el prototipo de celda para mediciones *in situ*.

Probeta	SA 303 SS	SA + S 2h 303 SS
I_r/I_{a1}	0,066	0,399
I_r/I_{a2}	0,094	0,388
I_r/I_{a3}	0,106	0,368
$\overline{I_r/I_a}$	0,089	0,385
s	0,021	0,016
GL	2	2
F_{calculado}	1,73	
F_{tabla}	19,0	
Prueba F	Equivalentes	
GLC	4	
t_{calculado}	19,766	
t_{tabla}	2,776	
Prueba t	Diferentes	

Capítulo 6

Conclusiones

En este trabajo se analizaron diferentes aspectos para evaluar la factibilidad de determinar el estado de sensibilizado de un acero inoxidable austenítico mediante mediciones electroquímicas de DL-EPR. En la Tabla 6.1 se presenta un resumen de los principales resultados obtenidos.

Tabla 6.1: Resumen de los principales resultados obtenidos en el trabajo.

Factor evaluado	Variable	Efecto en la curva de DL-EPR	Influencia en la evaluación
Solución de ensayo	Deaireado	Menor	No afecta
	Envejecido	Menor	No afecta
Metalurgia del material	Contenido de inclusiones	Aumento en el pico de reactivación (I_r) de materiales no sensibilizados, aumento en la corriente de pasividad, pico anódico adicional en la curva	Afecta relación I_r/I_a en materiales no sensibilizados
	Trabajado en frío	Disminución en el pico de reactivación (I_r)	Afecta relación I_r/I_a

En primer lugar se evaluaron aspectos propios de la técnica, más específicamente de la solución de ensayo utilizada, con el objetivo de simplificar su aplicación *in situ*.

El primer punto analizado fue el efecto del deaireado de la solución sobre los resultados que se obtienen con esta técnica. Se pudo determinar que es posible discriminar entre aceros inoxidables sensibilizados y no sensibilizados efectuando mediciones de DL-EPR en condiciones naturales de aireación, obteniendo resultados equivalentes con un nivel de confianza del 95 % para cada una de las pruebas de hipótesis, según el análisis estadístico de los resultados efectuado.

El segundo punto evaluado fue la incidencia que tiene sobre los resultados de la técnica utilizar solución preparada con anterioridad, a diferencia de la práctica habitual de laboratorio de usar solución preparada en el momento de efectuar la medición. Se pudo determinar que es posible discriminar entre aceros inoxidables sensibilizados y no sensibilizados utilizando solución preparada hasta un mes antes de ser utilizada, obteniendo resultados equivalentes con un nivel de confianza del 95 % para cada una de las pruebas de hipótesis, según el análisis estadístico de los resultados efectuado.

El análisis de estos primeros puntos permiten simplificar notablemente la aplicación de la

técnica *in situ*, dado que no es necesario contar con tubos de gases para deairear ni preparar la solución en el lugar que se va a efectuar la medición, facilitando la implementación de las mediciones.

En segundo lugar se evaluaron aspectos relacionados con la condición metalúrgica de los aceros inoxidable, que pueden incidir sobre los resultados.

Uno de los puntos evaluados fue la incidencia del contenido de inclusiones en aceros inoxidable austeníticos sobre los resultados que se obtienen en mediciones de DL-EPR. En las evaluaciones efectuadas sobre un acero inoxidable con alto contenido de inclusiones (303 SS) y otro con menor contenido de inclusiones (304 SS), se pudo apreciar como el mayor contenido de inclusiones tiene incidencia sobre los resultados. Se vieron modificados los valores de los picos de reactivación (I_r) de materiales solubilizados en las curvas de DL-EPR, lo que repercute en la relación de corrientes I_r/I_a que se utiliza como parámetro para la categorización de los materiales. En la evaluación estadística de los resultados se determinó que este factor influye en la evaluación de materiales no sensibilizados, obteniendo resultados diferentes con un nivel de confianza del 95 % para cada una de las pruebas de hipótesis realizadas. Con igual nivel de confianza, se determinó que el contenido de inclusiones no incide sobre materiales sensibilizados, obteniéndose resultados equivalentes. A la vez, en las muestras con mayor contenido de inclusiones se observó un aumento en la corriente de pasividad y la aparición de un pico anódico adicional en las curvas de DL-EPR.

El efecto del contenido de inclusiones puede derivar en falsos positivos, como se apreció en los resultados obtenidos sobre las probetas no sensibilizadas con alto contenido de inclusiones estudiadas en el presente trabajo. Para evitar incurrir en interpretaciones erróneas respecto del estado de sensibilizado de un material, se pueden pensar diferentes estrategias. Por ejemplo, si se resguarda una muestra de un componente crítico antes de ponerlo en funcionamiento o si se efectúa una medición previa a la puesta en servicio, es posible aplicar la técnica en forma comparativa a fin de determinar si hubo sensibilizado del componente durante el servicio. Para el material evaluado, a partir de los resultados obtenidos sobre probetas solubilizadas, se pudo establecer un valor límite a partir del cual se puede considerar como potencialmente sensibilizado, es decir, se determinó una escala propia para este material particular, a modo de ejemplo de una estrategia a aplicar en estos casos.

Sobre este punto cabe destacar que la presencia de inclusiones genera una susceptibilidad en el material, que puede facilitar otros mecanismos de corrosión, como, por ejemplo, corrosión localizada de tipo picado. Con lo cual, si se utiliza la técnica sin conocer esta condición metalúrgica de un acero inoxidable austenítico, si bien no permite hacer una correcta evaluación del estado de sensibilizado, permite alertar sobre una susceptibilidad presente en el material, lo que justificaría efectuar un estudio más detallado sobre el estado del acero inoxidable. Esto se puede considerar como una ventaja de esta medición electroquímica, dado que permite determinar otro tipo de susceptibilidad del material, además de la deficiencia en cromo en borde de grano por precipitación de carburos.

El otro factor metalúrgico analizado fue el efecto del trabajado en frío sobre los resultados obtenidos por mediciones de DL-EPR. Con los niveles de deformación utilizados, de aproximadamente 47 % en el caso de materiales no sensibilizados y 44 % en las probetas sensibilizadas, se vieron modificados los valores de los picos de reactivación (I_r) en las curvas de DL-EPR, lo que repercute en la relación de corrientes I_r/I_a que se utiliza como parámetro para la categorización

de los materiales. En la evaluación estadística de los resultados se determinó que este factor influye en la evaluación, obteniendo resultados diferentes con un nivel de confianza del 95 % para cada una de las pruebas de hipótesis efectuadas.

De todas formas, si bien numéricamente los resultados se consideran diferentes, de acuerdo el análisis estadístico realizado, hay que considerar que el efecto no fue suficiente para modificar la categorización respecto del estado de sensibilizado previo al trabajado en frío, según el criterio adoptado, aún con los altos niveles de trabajado en frío aplicados.

En cuanto a la incidencia de los factores metalúrgicos, cabe destacar también, que si bien inciden de la manera que se mencionó en los resultados de la técnica de DL-EPR, esto no es propio de su aplicación *in situ*, sino que es algo inherente a la técnica en sí. De todas formas, en el caso de la aplicación *in situ*, es relevante conocer la influencia de los mismos dado que con la muestra en el laboratorio se pueden efectuar otros análisis para poder determinar la condición del material, y en el análisis *in situ* es algo que se debe contemplar previamente.

En la Tabla 6.2 se clasifica la incidencia de los factores evaluados en este trabajo sobre la determinación del estado de sensibilizado de un acero inoxidable austenítico.

Tabla 6.2: Incidencia de los factores evaluados sobre los resultados del método DL-EPR.

Estado del material	Resultado esperado	Resultado obtenido	Consecuencia	Posibles causas
No sensibilizado	$I_r/I_a < 0,01$	$I_r/I_a < 0,01$	Evaluación correcta	No aplica
		$I_r/I_a > 0,01$	Falso positivo	Inclusiones en el material. Se descartó: aireado y envejecido de la solución*
Sensibilizado	$I_r/I_a > 0,01$	$I_r/I_a < 0,01$	Falso negativo	Se descartó: trabajado en frío; aireado y envejecido de la solución*
		$I_r/I_a > 0,01$	Evaluación correcta	No aplica

*hasta 4 semanas de envejecimiento

Finalmente, se trabajó en el diseño de una celda electroquímica que permita efectuar las mediciones *in situ* y que sea fácilmente adaptable a las diferentes disposiciones geométricas de los componentes a analizar. Fue posible construir celdas de medición, que cumplan la función requerida, con un bajo costo y la versatilidad necesaria para amoldarse a diferentes geometrías, mediante la utilización de materiales disponibles en el laboratorio y la fabricación de accesorios de sujeción mediante impresión 3D.

Estas conclusiones promueven el uso de mediciones de DL-EPR *in situ* para determinar el estado de sensibilizado de aceros inoxidables austeníticos tipo 304 en forma no destructiva y alientan el estudio de factibilidad para la aplicación de la técnica en otros materiales de interés tecnológico.

Trabajos a futuro

Efectuar pruebas de campo con la celda para verificar la viabilidad de ejecutar estas mediciones *in situ* y detectar potenciales problemas que surjan de esta aplicación.

En el caso de encontrar una planta que tenga aceros inoxidable para evaluar y que tenga que efectuar reemplazos de cañerías o de algún componente de acero inoxidable, sería sumamente interesante poder efectuar la caracterización *in situ* y luego retirar una muestra para hacer una caracterización más completa en el laboratorio y así poder comparar la información obtenida en campo con los resultados de laboratorio.

Efectuar tratamientos térmicos en tiempos más cortos, o a temperaturas en las que el sensibilizado no se vea tan fuertemente favorecido, para obtener muestras levemente sensibilizadas y junto con muestras sensibilizadas a tiempos más largos, determinar si existen condiciones en las que se pueda evitar la medición del tamaño de grano, sin que ello afecte a su correcta categorización y permitiendo determinar el grado de sensibilizado únicamente con la medición de DL-EPR. Se pueden evaluar los resultados estadísticamente para determinar si es posible evitar la corrección.

Replicar la secuencia de ensayos utilizada para evaluar la aplicación del método, con las simplificaciones planteadas, para otras aleaciones.

Aprovechar las muestras con alto contenido de inclusiones para estudiar el mecanismo y el modo de influencia en la resistencia a la corrosión de las inclusiones de MnS. Evaluar si en estas muestras existen deficiencias de cromo alrededor de las inclusiones, dado que se detectaron controversias sobre esto en trabajos publicados.

Listado de tablas

1.1. Aplicación de la Práctica B de acuerdo a los resultados obtenidos en la Práctica A [21]	29
1.2. Aplicación de la Práctica C de acuerdo a los resultados obtenidos en la Práctica A [21]	29
1.3. Aplicación de la Práctica E de acuerdo a los resultados obtenidos en la Práctica A [21]	30
1.4. Aplicación de la Práctica F de acuerdo a los resultados obtenidos en la Práctica A [21]	30
3.1. Tratamientos térmicos efectuados a las probetas	40
4.1. Composición química de barra de acero inoxidable con alto contenido de inclusiones, compatible con la de un acero tipo AISI 303 [4].	47
4.2. Valores de resistencia de la solución obtenidos.	69
5.1. Evaluación de los resultados de I_r/I_a obtenidos por DL-EPR en muestras de 304 SS, para analizar el efecto del deaireado.	75
5.2. Evaluación de los resultados de I_r/I_a obtenidos por DL-EPR en muestras de SA 304 SS vs. SA + S 2h 304 SS, para analizar el efecto del deaireado.	76
5.3. Evaluación de los resultados de I_r/I_a obtenidos por DL-EPR en muestras de 303 SS, para analizar el efecto del deaireado.	76
5.4. Evaluación de los resultados de I_r/I_a obtenidos por DL-EPR en muestras de 303 SS, para analizar el efecto del deaireado. (continuación)	77
5.5. Evaluación de los resultados de I_r/I_a obtenidos por DL-EPR en muestras de SA 303 SS vs. SA + S 1h 303 SS, para analizar el efecto del deaireado.	77
5.6. Evaluación de los resultados de I_r/I_a obtenidos por DL-EPR en muestras de SA 303 SS vs. SA + S 2h 303 SS, para analizar el efecto del deaireado.	78
5.7. Evaluación de los resultados de I_r/I_a obtenidos por DL-EPR en muestras de SA 303 SS vs. SA + S 3h 303 SS, para analizar el efecto del deaireado.	78
5.8. Evaluación de los resultados de I_r/I_a obtenidos por DL-EPR en muestras de SA 303 SS vs. SA + S 10h 303 SS, para analizar el efecto del deaireado.	79

5.9. Evaluación de los resultados de I_r/I_a obtenidos por DL-EPR en muestras de SA + S 1h 303 SS vs. SA + S 2h 303 SS.	79
5.10. Evaluación de los resultados de I_r/I_a obtenidos por DL-EPR en muestras de SA + S 1h 303 SS vs. SA + S 3h 303 SS.	80
5.11. Evaluación de los resultados de I_r/I_a obtenidos por DL-EPR en muestras de SA + S 1h 303 SS vs. SA + S 10h 303 SS.	80
5.12. Evaluación de los resultados de I_r/I_a obtenidos por DL-EPR en muestras de SA + S 2h 303 SS vs. SA + S 3h 303 SS.	81
5.13. Evaluación de los resultados de I_r/I_a obtenidos por DL-EPR en muestras de SA + S 2h 303 SS vs. SA + S 10h 303 SS.	81
5.14. Evaluación de los resultados de I_r/I_a obtenidos por DL-EPR en muestras de SA + S 3h 303 SS vs. SA + S 10h 303 SS.	82
5.15. Evaluación de los resultados de I_r/I_a obtenidos por DL-EPR en muestras de 304 SS, para analizar el efecto del envejecido de la solución durante 2 semanas.	82
5.16. Evaluación de los resultados de I_r/I_a obtenidos por DL-EPR en muestras de 304 SS, para analizar el efecto del envejecido de la solución durante 4 semanas.	83
5.17. Evaluación de los resultados de I_r/I_a obtenidos por DL-EPR en muestras de SA 304 SS vs. SA + S 2h 304 SS, para analizar el efecto del envejecido de la solución.	83
5.18. Evaluación de los resultados de I_r/I_a obtenidos por DL-EPR en muestras de 303 SS y 304 SS, para analizar el efecto del contenido de inclusiones.	84
5.19. Evaluación de los resultados de I_r/I_a obtenidos por DL-EPR en muestras de 304 SS, para analizar el efecto del trabajado en frío.	85
5.20. Evaluación de los resultados de I_r/I_a obtenidos por DL-EPR en muestras de SA 304 SS + CW vs. SA + S 2h 304 SS + CW.	86
5.21. Evaluación de los resultados de I_r/I_a obtenidos por DL-EPR en muestras de 303 SS, para validar el prototipo de celda para mediciones <i>in situ</i>	86
5.22. Evaluación de los resultados de I_r/I_a obtenidos por DL-EPR en muestras de SA 303 SS vs. SA + S 2h 303 SS, para validar el prototipo de celda para mediciones <i>in situ</i>	87
6.1. Resumen de los principales resultados obtenidos en el trabajo.	89
6.2. Incidencia de los factores evaluados sobre los resultados del método DL-EPR.	91

Listado de figuras

1.1. Diagrama Temperatura-Tiempo-Sensibilizado (TTS) para aceros inoxidable con diferentes contenidos de carbono [10].	23
1.2. Representación del borde de grano de un acero inoxidable sensibilizado [10]. . . .	23
1.3. Microestructura de un acero inoxidable con corrosión intergranular (400X) [13]. .	24
1.4. Superficie de fractura, corrosión bajo tensiones con avance intergranular (400X) [10].	25
1.5. Superficie de fractura, corrosión bajo tensiones con avance transgranular (400X) [10].	25
1.6. Superficie de fractura, corrosión bajo tensiones con avance mixto (intergranular y transgranular) [10].	25
1.7. Estructura escalonada según Práctica A, observada a 500 X [21].	27
1.8. Estructura intermedia según Práctica A, observada a 250 X [21].	27
1.9. Estructura tipo trincheras según Práctica A, observada a 500 X [21].	27
1.10. Estructura con ferrita aislada según Práctica A, observada a 250 X [21].	28
1.11. Estructura con surcos interdendríticos según Práctica A, observada a 250 X [21].	28
1.12. Estructura con picaduras I según Práctica A, observada a 500 X [21]. En la imagen se identifican con 1 las picaduras profundas y con 2 a las superficiales.	28
1.13. Estructura con picaduras II según Práctica A, observada a 500 X [21].	28
1.14. Diagrama de una celda electroquímica para aplicar la técnica de SL-EPR [22]. . .	31
1.15. Curvas esquemáticas del método SL-EPR para un acero inoxidable 304 [22]. . . .	32
1.16. Diagrama de una celda electroquímica para aplicar la técnica de DL-EPR [23]. .	32
1.17. Curva esquemática del método DL-EPR [23].	33
3.1. Probetas de acero inoxidable con alto contenido de inclusiones (303 SS).	40
3.2. Probeta de acero inoxidable con bajo contenido de inclusiones (304 SS) deformada hasta su rotura.	41
3.3. Celda electroquímica y equipamiento utilizado para las mediciones de DL-EPR. .	42
3.4. Representación esquemática de los posibles resultados de curvas de polarización. 1-2: disolución generalizada o activa; 2-3: pasivación; 3-4: pasividad; 5: oxidación del solvente; 6-7: transpasividad; 8-9: picado o ataque intergranular [10].	43
3.5. Valores de F con un nivel de confianza del 95 % [68].	45

3.6. Valores de <i>t de Student</i> [68].	46
4.1. Microestructura de probeta 303 SS, corte transversal (izquierda) y longitudinal (derecha), sin ataque.	48
4.2. Microestructura de probeta 303 SS, corte transversal (izquierda) y longitudinal (derecha), luego del ataque metalográfico.	48
4.3. Sección transversal del material 303 SS observada con SEM.	48
4.4. Espectros correspondientes al análisis elemental de las zonas 1 , 2 , 3 y 4 marcadas en la Figura 4.3.	49
4.5. Efecto del deaireado con N ₂ en mediciones de DL-EPR sobre SA 304 SS.	50
4.6. Efecto del deaireado con N ₂ en mediciones de DL-EPR sobre SA + S 2h 304SS.	50
4.7. I_r/I_a obtenidos mediante DL-EPR en función del tiempo de sensibilizado en probetas de 304 SS, mostrando el efecto del deaireado en la solución.	51
4.8. Efecto del deaireado con N ₂ en mediciones de DL-EPR sobre SA 303SS.	51
4.9. Efecto del deaireado con N ₂ en mediciones de DL-EPR sobre SA + S 1h 303SS.	51
4.10. Efecto del deaireado con N ₂ en mediciones de DL-EPR sobre SA + S 2h 303SS.	52
4.11. Efecto del deaireado con N ₂ en mediciones de DL-EPR sobre SA + S 3h 303SS.	52
4.12. Efecto del deaireado con N ₂ en mediciones de DL-EPR sobre SA + S 10h 303SS.	52
4.13. I_r/I_a obtenidos mediante DL-EPR en función del tiempo de sensibilizado en probetas de 303 SS, mostrando el efecto del deaireado en la solución.	53
4.14. Efecto del envejecido de la solución en curvas de DL-EPR sobre SA 304 SS.	54
4.15. Efecto del envejecido de la solución en curvas de DL-EPR sobre SA + S 2h 304 SS.	54
4.16. I_r/I_a obtenidos mediante DL-EPR en función del tiempo de sensibilizado en probetas de 304 SS, mostrando el efecto del envejecido de la solución.	54
4.17. Curvas de DL-EPR de muestras solubilizadas, mostrando el efecto del contenido de inclusiones.	55
4.18. Curvas de DL-EPR de muestras sensibilizadas, mostrando el efecto del contenido de inclusiones.	55
4.19. I_r/I_a obtenidos mediante DL-EPR en función del tiempo de sensibilizado en probetas de 303 SS y 304 SS, mostrando el efecto del contenido de inclusiones en el material.	56
4.20. Efecto del trabajado en frío en curvas de DL-EPR sobre SA 304 SS.	57
4.21. Efecto del trabajado en frío en curvas de DL-EPR sobre SA + S 2h 304 SS.	57
4.22. I_r/I_a obtenidos mediante DL-EPR en función del tiempo de sensibilizado en probetas de 304 SS, mostrando el efecto del trabajado en frío.	58
4.23. Observación con SEM de SA 304 SS luego de medición de DL-EPR.	59
4.24. Observación con SEM de SA + S 2h 304 SS luego de medición de DL-EPR.	59

4.25. Observación con microscopio metalográfico de SA 303 SS luego de medición de DL-EPR.	60
4.26. Observación con microscopio metalográfico de SA + S 1h 303 SS luego de medición de DL-EPR.	60
4.27. Observación con microscopio metalográfico de SA + S 2h 303 SS luego de medición de DL-EPR.	60
4.28. Observación con microscopio metalográfico de SA + S 3h 303 SS luego de medición de DL-EPR.	61
4.29. Observación con microscopio metalográfico de SA + S 10h 303 SS luego de medición de DL-EPR.	61
4.30. Observación con microscopio metalográfico de SA 303 SS luego de medición potencioestática a 100 mV.	62
4.31. Observación con microscopio metalográfico de SA + S 2h 303 SS luego de medición potencioestática a 100 mV.	62
4.32. Observación con SEM de SA 304 SS + CW luego de medición de DL-EPR.	63
4.33. Observación con SEM de SA + S 2h 304 SS + CW luego de medición de DL-EPR.	63
4.34. Curvas de polarización potenciodinámicas cíclicas de muestras SA 304 SS y SA + S 2h 304 SS en solución de NaCl 3,5%.	64
4.35. Curvas de polarización potenciodinámicas cíclicas de muestras SA 303 SS y SA + S 2h 303 SS en solución de NaCl 3,5%.	65
4.36. Corte longitudinal de probeta de alambre de 304 SS.	65
4.37. Corte transversal de probeta de alambre de 304 SS.	65
4.38. Prototipo diseñado para utilizar como celda electroquímica.	66
4.39. Primeros prototipos construidos para utilizar como celda electroquímica.	67
4.40. Prototipos de celda para utilizar en la evaluación de sensibilizado <i>in situ</i>	67
4.41. Diagramas de Bode obtenidos con la celda para uso <i>in situ</i> y con la celda de laboratorio sobre muestras de SA 303 SS.	68
4.42. Diagramas de Bode obtenidos con la celda para uso <i>in situ</i> y con la celda de laboratorio sobre muestras de SA + S 2h 303 SS.	68
4.43. Circuito equivalente utilizado para la modelización del sistema.	69
4.44. Curvas de DL-EPR obtenidas con celda de laboratorio sobre probetas de SA 303 SS, corregidas por el efecto de la caída óhmica.	69
4.45. Curvas de DL-EPR obtenidas con celda de laboratorio sobre probetas de SA + S 2h 303 SS, corregidas por el efecto de la caída óhmica.	70
4.46. Curvas de DL-EPR obtenidas con celda desarrollada para mediciones <i>in situ</i> sobre probetas de SA 303 SS, corregidas por el efecto de la caída óhmica.	70
4.47. Curvas de DL-EPR obtenidas con celda desarrollada para mediciones <i>in situ</i> sobre probetas de SA + S 2h 303 SS, corregidas por el efecto de la caída óhmica.	71
4.48. Curvas de DL-EPR obtenidas con prototipo de celda sobre probetas de SA 303 SS.	71

4.49. Curvas de DL-EPR obtenidas con prototipo de celda sobre probetas de SA + S 2h 303 SS.	72
4.50. I_r/I_a obtenidos mediante DL-EPR en probetas de 303 SS, para validar prototipo de celda.	72
4.51. Curvas de DL-EPR obtenidas utilizando la celda para mediciones <i>in situ</i> sobre una muestra de caño.	73
4.52. I_r/I_a obtenidos mediante DL-EPR utilizando la celda para mediciones <i>in situ</i> sobre una muestra de caño.	73

Referencias

- [1] A.J. Sedriks and O.S. Zaroog. Corrosion of stainless steels. In *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*. Elsevier, 2017.
- [2] A. Iversen and B. Leffler. Aqueous corrosion of stainless steels. *Shreir's Corrosion*, 3:1802–1878, 2010.
- [3] L. J. Korb and D. L. Olson. *ASM Handbook Volume 13: Corrosion*. ASM International, ninth edition, 1987.
- [4] A.J. Sedriks. *Corrosion of Stainless Steels*. John Wiley & Sons, second edition, 1996.
- [5] M. Boniardi and A. Casaroli. *Stainless steels*. Gruppo Lucefin Research & Development, 2014.
- [6] F. King and A. Paulley. Corrosion resistance of austenitic and duplex stainless steels in environments related to UK geological disposal. Technical report, Nuclear Decommissioning Authority, 2009.
- [7] J. R. Davis. *ASM Specialty Handbook: Stainless Steels*. ASM International, 1994.
- [8] N. Parvathavarthini and U.K. Mudali. Electrochemical techniques for estimating the degree of sensitization in austenitic stainless steels. *Corrosion Reviews*, 32(5-6):183–225, 2014.
- [9] Z. Ławrynowicz. Effect of the degree of cold work and sensitization time on intergranular corrosion behavior in austenitic stainless steel. *Advances in Materials Science*, 19(1):32–43, 2019.
- [10] J.R. Galvele and G.S. Duffó. *Degradación de materiales I: Corrosión*. Instituto Sabato, Universidad Nacional de San Martín (UNSAM), 2007.
- [11] D.B. Wells, J. Stewart, R. Davidson, P.M. Scott, and D.E. Williams. The mechanism of intergranular stress corrosion cracking of sensitised austenitic stainless steel in dilute thiosulphate solution. *Corrosion Science*, 33(1):39–71, 1992.
- [12] L. F. Vargas Mendoza. Efecto de la sensitización en las propiedades mecánicas de un acero inoxidable AISI 304L. Tesis de grado, Universidad Autónoma de México, 1990.
- [13] A.P. Majidi and M.A. Streicher. The double loop reactivation method for detecting sensitization in AISI 304 stainless steels. *Corrosion*, 40(11):584–593, 1984.
- [14] G. Cragolino and D.D. Macdonald. Intergranular stress corrosion cracking of austenitic stainless steel at temperatures below 100 C - A review. *Corrosion*, 38(8):406–424, 1982.

- [15] S. Ahmad, M. L. Mehta, S. K. Saraf, and I. P. Saraswat. Stress corrosion cracking of sensitized 304 austenitic stainless steel in petroleum refinery environment. *Corrosion*, 38(6):347–353, 1982.
- [16] C. H. Samans. Stress corrosion cracking susceptibility of stainless steels and nickel-base alloys in polythionic acids and acid copper sulfate solution. *Corrosion*, 20(8):256–262, 1964.
- [17] C. Ward, D. Mathis, and R. Staehle. Intergranular attack of sensitized austenitic stainless steel by water containing fluoride ions. *Corrosion*, 25(9):394–396, 1969.
- [18] SP0170-2018. *Standard recommended practice: protection of austenitic stainless steels and other austenitic alloys from polythionic acid stress corrosion cracking during shutdown of refinery equipment*. NACE International, 2018.
- [19] W. L. Clarke and G. M. Gordon. Investigation of stress corrosion cracking susceptibility of Fe-Ni-Cr alloys in nuclear reactor water environments. *Corrosion*, 29(1):1–12, 1973.
- [20] V. Cihal and R. Stefec. On the development of the electrochemical potentiokinetic method. *Electrochimica Acta*, 46(24-25):3867–3877, 2001.
- [21] ASTM A 262 - 15 standard practices for detecting susceptibility to intergranular attack in austenitic stainless steels, 2015.
- [22] ASTM G 108 - 94 (2015) test method for electrochemical reactivation (EPR) for detecting sensitization of AISI type 304 and 304L stainless steels, 2015.
- [23] ISO 12732:2006, Electrochemical potentiokinetic reactivation measurement using the double loop method (based on Cihal’s method), 2008.
- [24] V. Cihal, J. Furijchova, and J. Kubelka. Electrochemical method to study the intercrystalline corrosion susceptibility of stainless steels. *Werkstoffe und Korrosion*, 27(11):782–788, 1976.
- [25] V. Cihal. A potentiokinetic reactivation method for predicting the I.C.C. and I.G.S.C.C. sensitivity of stainless steels and alloys. *Corrosion Science*, 20(6):737–744, 1980.
- [26] W.L. Clarke, V.M. Romero, J.C. Danko, and U.S. Nuclear Regulatory Commission. Division of Reactor Safety Research. Determination of sensitization in stainless steel using electrochemical technique. Technical report, General Electric Company, 1976.
- [27] W.L. Clarke, R.L. Cowan, and W.L. Walker. Comparative methods for measuring degree of sensitization in stainless steel. In Steigerwald RF, editor, *Intergranular Corrosion of Stainless Alloys*. ASTM STP 656:99-132, ASTM International, 1978.
- [28] W.L. Clarke and R.L. Cowan. *EPR method for the detection of sensitization in stainless steels*. Boiling Water Reactor Systems Department, General Electric Company, 1980.
- [29] P. Novak, R. Stefec, and F. Franz. Testing the susceptibility of stainless steel to intergranular corrosion by a reactivation method. *Corrosion*, 31(10):344–347, 1975.

-
- [30] A. Roelandt and J. Vereecken. A modified electrochemical technique (electrochemical potentiokinetic reactivation) for evaluating the susceptibility of Inconel 600 to intergranular corrosion. *Corrosion*, 42(5):289, 1986.
- [31] M. E. Gonzalez, M. A. Kappes, M. A. Rodríguez, P. Bozzano, R. M. Carranza, and R. B. Rebak. Optimization of the double loop electrochemical potentiokinetic reactivation method for detecting sensitization of Nickel Alloy 690. *Corrosion*, 74(2):210–224, 2018.
- [32] ASTM E 112 - 13, Test methods for determining average grain size, 2013.
- [33] M. Akashi, F. Umemura, and T. Kawamoto. Evaluation of IGSCC susceptibility of austenitic stainless steels using electrochemical reactivation method. *Corrosion Engineering*, 29(4):163–169, 1980.
- [34] A.P. Majidi and M.A. Streicher. Four nondestructive electrochemical tests for detecting sensitization in type 304 and 304L stainless steels. *Nuclear Technology*, 75(3):356–369, 1986.
- [35] P. Linhardt, R. Haubner, and S. Strobl. Metallographic and EPR studies of a 13 various heat treatments. *Sonderbände der Praktischen Metallographie*, 42:31–36, 2010.
- [36] P. Lima-Neto, J. P. Farias, L. F. G. Herculano, H. C. Miranda, W. S. Araújo, J. B. Jorcín, and N. Pébère. Determination of the sensitized zone extension in welded AISI 304 stainless steel using non-destructive electrochemical techniques. *Corrosion Science*, 50(4):1149–1155, 2008.
- [37] T.E. Lister, R.E. Mizia, and P.J. Pinhero. In situ imaging of corrosion events in austenitic steels by scanning electrochemical microscopy. *NACE - International Corrosion Conference*, Paper N° 03379, 2003.
- [38] M. Sorg, T. L. Ladwein, K. Wieggers, J. Maier, S. Schilling, and M. Oehler. Application of an electrochemical micoshell for corrosion measurements on stainless steels. *NACE - International Corrosion Conference*, Paper N° 10164, 2010.
- [39] L. Xiaodong, P. Qunjia, H. En-Hou, and K. Wei. Assessment of thermal aging of austenitic stainless steel weld metal by using the double loop electrochemical potentiokinetic reactivation technique. *Corrosion*, 75(4):377–388, 2019.
- [40] E.C. Johns and K.B. Fisher. Use of double loop-electrochemical potentiokinetic reactivation (DL-EPR) to evaluate small type 304 stainless steel butt welds for susceptibility to stress corrosion cracking. *NACE - International Corrosion Conference*, Paper N° 5467, 2015.
- [41] E.C. Johns and B.D. Miller. Effects of boron and mechanical processing on intergranular attack in dual certified type 304 stainless steel determined using DL-EPR. *16th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors*, 2013.
- [42] V. Kain, K. Chandra, K.N. Adhe, and P.K. De. Effect of cold work on low-temperature sensitization behaviour of austenitic stainless steels. *Journal of Nuclear Materials*, 334(2-3):115–132, 2004.

- [43] A. I. Karayan and H. Castaneda. Weld decay failure of a UNS S31603 stainless steel storage tank. *Engineering Failure Analysis*, 44:351–362, 2014.
- [44] N. Parvathavarthini, R.K. Gupta, A.V. Kumar, S. Ramya, and U.K. Mudali. Interpretation of electrochemical potentiokinetic reactivation data in the presence of sulphide/oxysulphide inclusions in 316LN stainless steel. *Corrosion Science*, 53(10):3202–3214, 2011.
- [45] J. M. Ranalli. Relationship between microstructure and corrosion of pressure vessel cladding materials. Doctoral thesis, University of Birmingham, 2018.
- [46] R. Singh, G. Das, P.K. Singh, and I. Chattoraj. Low-temperature sensitization behavior of base, heat-affected zone, and weld pool in AISI 304LN. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 40(5):1219–1234, 2009.
- [47] S. S. M. Tavares, J. M. Pardal, T. R. B. Martins, and M. R. da Silva. Influence of sulfur content on the corrosion resistance of 17-4PH stainless steel. *Materials Engineering and Performance*, 26(6):2512–2519, 2017.
- [48] M. Milad and N. Zreiba. Effect of cold rolling on sensitization of 304 stainless steel weldments. *Advanced Materials Research*, 856:60–63, 2013.
- [49] C. Garcia, F. Martin, P. De Tiedra, J. A. Heredero, and M. L. Aparicio. Effect of prior cold work on intergranular and transgranular corrosion in type 304 stainless steels: Quantitative discrimination by image analysis. *Corrosion*, 56(3):243–255, 2000.
- [50] A. S. Lima, A. M. Nascimento, H. F. G. Abreu, and P. de Lima-Neto. Sensitization evaluation of the austenitic stainless steel AISI 304L, 316L, 321 and 347. *Materials Science*, 40(1):139–144, 2005.
- [51] N. Parvathavarthini, R. K. Dayal, S. K. Seshadri, and J. B. Gnanamoorthy. Influence of prior deformation on the sensitisation of AISI type 304 stainless steel and applicability of EPR technique. *British Corrosion*, 26(1):67–76, 1991.
- [52] C. P. Ossa, N. Alonso-Falleiros, and A. P. Tschiptschin. Estudio de la resistencia a la corrosión de aceros inoxidable austeníticos usados en implantes quirúrgicos. *Scientia Et Technica*, 3(23):29–33, 2003.
- [53] O. González and G. Santos. Evaluación del grado de sensibilización en el acero inoxidable AISI. *Revista de Metalurgia*, 39:80–85, 2003.
- [54] M. Srinivas, R. P. George, C. Mallika, and U. K. Mudali. Influence of cold work on sensitization kinetics and evaluation of degree of sensitization in type 316LN stainless steels. *Corrosion*, 73(10):1213–1223, 2017.
- [55] S. Schultze, S. Bender, and J. Goellner. In-plant electrochemical measurements on austenitic stainless steel equipment operated at elevated temperatures. *NACE - International Corrosion Conference*, Paper N° 08383, 2008.
- [56] R. B. Rebak and S. W. Dean. Interlaboratory testing to assess repeatability and reproducibility of the double loop electrochemical potentiokinetic reactivation (DL-EPR) tests for type 304H stainless steels. *Corrosion*, 76(8):742–749, 2020.

-
- [57] J. F. Grubb and J.R. Kearns. Stabilization and sensitization of stainless steels. *NACE - International Corrosion Conference*, Paper N° 185, 1997.
- [58] A. Bose and P. K. De. An EPR study on the influence of prior cold work on the degree of sensitization of AISI 304 stainless steel. *Corrosion*, 43(10):624–631, 1987.
- [59] W. L. Clarke and D. C. Carlson. Nondestructive measurement of sensitization of stainless steel: Relation to high temperature stress corrosion behavior. *Materials Performance*, 19(3):16–23, 1980.
- [60] W.L. Clarke. *The EPR Method for the Detection of Sensitization in Stainless Steels*. NUREG/CR-1095, GEAP-24888. Report for U.S. Nuclear Regulatory Commission and General Electric Company, 1981.
- [61] R. F. A. Jargelius, S. Hertzman, E. Symniotis, H. Hanninen, and P. Aaltonen. Evaluation of the EPR technique for measuring sensitization in type 304 stainless steel. *Corrosion*, 47(6):429–435, 1991.
- [62] S. Rahimi, D. Engelberg, and T. Marrow. Characterisation of the sensitisation behaviour of thermo- mechanically processed type 304 stainless steel using DL-EPR testing and image analysis methods. *2nd International conference corrosion and material protection*, 2010.
- [63] R. Leiva-Garcia, M. Muñoz Portero, and J. Garcia-Anton. In-situ study of single and double loop reactivation methods during the characterisation of the degree of sensitisation of a duplex stainless steel (UNS 1.4462) using a minicell and a confocal microscope. *Electrochemical Science*, 6(3):830–846, 2011.
- [64] F. Iacoviello, V. Di Cocco, and L. D’Agostino. Analysis of the intergranular corrosion susceptibility in stainless steel by means of potentiostatic reactivation tests. *Procedia Structural Integrity*, 3:269–275, 2017.
- [65] R. Lackner, G. Mori, M. Prohaska, R. Egger, and G. Tischler. UNS 06625: Precipitation and sensitization. *NACE - International Corrosion Conference*, Paper N° 2440, 2013.
- [66] N. Saito, Y. Tsuchiya, F. Kano, and N. Tanaka. Variation of slow strain rate test fracture mode of type 304L stainless steel in 288°C water. *Corrosion*, 56(1):57–69, 2000.
- [67] P. Muri, F.V.V. Sousa, K.S. Assis, A.C. Rocha, O.R. Mattos, and I.C.P. Margarit-Mattos. Experimental procedures and sensitization diagnostics of AISI 304 steel by double loop electrochemical potentiodynamic reactivation method. *Electrochimica Acta*, 124(4):183–189, 2014.
- [68] D. Harris. *Quantitative chemical analysis*. W.H. Freeman and Co, 2007.
- [69] M. P. Ryan, D. E. Williams, R. J. Chater, B. M. Hutton, and D. S. McPhail. Why stainless steel corrodes. *Nature*, 415(6873):770–774, 2002.
- [70] M. Nishimoto, I. Muto, Y. Sugawara, and N. Hara. Passivity of (Mn,Cr)S inclusions in type 304 stainless steel: The role of Cr and the critical concentration for preventing inclusion dissolution in NaCl solution. *Corrosion Science*, 176, Article 109060, 2020.

- [71] N. Ida, I. Muto, Y. Sugawara, and N. Hara. Local electrochemistry and in situ microscopy of pitting at sensitized grain boundary of type 304 stainless steel in NaCl solution. *The Electrochemical Society*, 164(13):779–787, 2017.
- [72] P. Schmuki, H. Hildebrand, A. Friedrich, and S. Virtanen. The composition of the boundary region of MnS inclusions in stainless steel and its relevance in triggering pitting corrosion. *Corrosion Science*, 47(5):1239–1250, 2005.
- [73] C. Donik, I. Paulin, and M. Jenko. Influence of MnS inclusions on the corrosion of austenitic stainless steels. *Materiali in Tehnologije*, 44(2):67–72, 2010.
- [74] W. Shi, S. Yang, and J. Li. Correlation between Cr-depleted zone and local corrosion in stainless steels: A review. *Chinese Society for Corrosion and Protection*, 39(4):281–290, 2019.
- [75] Q. Meng, G. S. Frankel, H. O. Colijn, and S. H. Goss. Stainless-steel corrosion and MnS inclusions. *Nature*, 424(6947):389–390, 2003.
- [76] Q. Meng, G. S. Frankel, H. O. Colijn, and S. H. Goss. High-resolution characterization of the region around manganese sulfide inclusions in stainless steel alloys. *Corrosion*, 60(4):346–355, 2004.
- [77] A. Chiba, I. Muto, Y. Sugawara, and N. Hara. Pit initiation mechanism at MnS inclusions in stainless steel: Synergistic effect of elemental sulfur and chloride ions. *The Electrochemical Society*, 160(10):511–520, 2013.
- [78] M. A. Kashfipour. Investigation of nonmetallic inclusions and their correlation to pitting corrosion of austenitic stainless steels. Master thesis, University of Akron, 2015.
- [79] Z. Smialowska. *Pitting and crevice corrosion*. NACE International Corrosion Society, Houston, Tex, 2005.
- [80] G. S. Eklund. Initiation of pitting at sulfide inclusions in stainless steel. *The Electrochemical Society*, 121(4):467–473, 1974.
- [81] R. C. Alkire and S. E. Lott. The role of inclusions on initiation of crevice corrosion of stainless steel: II . Theoretical studies. *The Electrochemical Society*, 136(11):3256–3262, 1989.
- [82] G. Wranglen. Pitting and sulphide inclusions in steel. *Corrosion Science*, 14(5):331–349, 1974.
- [83] S. Tokuda, I. Muto, Y. Sugawara, and N. Hara. Effect of sensitization on pitting corrosion at MnS and CrS in type 304 stainless steel. *The Electrochemical Society*, 168(9), Article 091504, 2021.