

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

Corrosión intergranular y corrosión bajo tensiones
en aceros inoxidable austeníticos^(*)

por Mauro Federico D. Vaca

Directores:

Dr. Mariano A. Kappes
Dr. Edgar C. Hornus

^(*)Trabajo de Seminario para optar al título de *Ingeniero en Materiales*

República Argentina

2023

*Dedicado a
mis padres*

*En memoria de
Daniel R. Córdoba*

Resumen

Los aceros inoxidable austeníticos son materiales con un amplio uso en la industria alimenticia, química, farmacéutica y nuclear, entre otras, debido a su buena combinación de propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión en diferentes medios. Sin embargo, pueden presentar problemas de corrosión intergranular, corrosión bajo tensión (SCC, *Stress Corrosion Cracking*), picado y corrosión en rendijas.

En función de mantener su alta resistencia a la corrosión, los aceros inoxidable deben poseer un mínimo de aproximadamente 10,5% de cromo distribuido uniformemente. Este requisito se logra mediante tratamientos térmicos de solubilizado, realizados a temperaturas mayores que 1050 °C, seguido de enfriamiento hasta temperatura ambiente a elevada velocidad. De esta manera, el tratamiento a alta temperatura permite la disolución completa del cromo y carbono en la matriz austenítica, mientras que el enfriamiento evita la precipitación de carburos Cr_{23}C_6 , ricos en cromo, durante el enfriamiento. Por otro lado, es de suma importancia evitar la exposición a temperaturas entre 500 y 950 °C, ya que puede dar lugar a la precipitación de carburos, principalmente en borde de grano y, de esta forma, empobrecer el porcentaje de Cr cerca de dicha zona por debajo del mínimo necesario para la formación de la capa pasivante, teniendo como resultado una menor resistencia a la corrosión en borde de grano. Este fenómeno se conoce como sensitizado y puede presentarse, por ejemplo, en zonas afectadas por el calor de juntas soldadas o en materiales que se encuentren en servicio a alta temperatura. La resistencia a la corrosión bajo tensión, al picado y a la corrosión en rendijas se ve afectada por el sensitizado, por lo cual es de suma importancia para la industria conocer el nivel de sensitizado del acero inoxidable en las instalaciones o equipos elaborados con este material. La detección temprana de un componente sensitizado puede prevenir fallas, accidentes y paradas no programadas.

Existen diferentes técnicas de laboratorio para estimar el grado de sensitizado (DOS, *Degree Of Sensitization*) en aceros inoxidable austeníticos. Entre ellas se destacan las prácticas establecidas en la norma ASTM A 262 y las técnicas de reactivación potenciocinética de lazo simple (SL-EPR) y lazo doble (DL-EPR). Las técnicas electroquímicas permiten además cuantificar el grado de sensitizado.

El objetivo del presente trabajo es investigar la capacidad de la técnica DL-EPR para discernir entre materiales con distintos niveles de sensitizado. Se propone evaluar probetas de acero inoxidable austenítico tipo AISI 304 tratadas térmicamente a diferentes tiempos y temperaturas con el fin de obtener probetas solubilizadas, con diferentes grados de sensitizado y desensitizadas (esta última una condición muy poco estudiada).

Los resultados obtenidos mediante la técnica DL-EPR se analizaron con herramientas estadísticas y se correlacionó con la respuesta obtenida mediante ensayos en ácido oxálico y ensayos de pérdida de peso en ácido nítrico en ebullición, descriptos en la norma ASTM A 262 (práctica A y C). Adicionalmente, se estableció una correlación entre el comportamiento caracterizado mediante las técnicas mencionadas y ensayos de corrosión bajo tensión utilizando la técnica de tracción a velocidad de deformación lenta (SSRT, *Slow Strain Rate Testing*) en un medio con contenido de tiosulfato. Esto se llevó a cabo mediante la medición de pérdida de ductilidad en comparación con los ensayos realizados en aire y mediante la observación de cambios en la superficie de fractura luego de tracción en medio y aire.

Como resultados del trabajo se concluye que:

- La técnica DL-EPR permite discernir entre aceros inoxidable austeníticos AISI 304 con diferentes tratamientos de sensitizado, obteniéndose valores de DOS crecientes en función del tiempo de exposición a temperatura. Sin embargo, no fue posible diferenciar entre probetas solubilizadas y desensitizadas y entre probetas sensitizadas con un tiempo de exposición mayor a dos horas. Se supone que la mayoría de los carburos ya habrían precipitado luego de este tiempo.
- Los resultados obtenidos mediante las prácticas estándar A y C de la ASTM A 262 se condicen con los obtenidos a partir del método DL-EPR. Por medio del ensayo de ácido oxálico se consiguieron estructuras acordes a las conclusiones llegadas por las mediciones electroquímicas; a excepción de las muestras desensitizadas, donde la estructura obtenida fue una con corrosión generalizada a partir de la cual no se podía realizar ningún análisis. Los ensayos de pérdida de peso, por su parte, permitieron realizar un gráfico de velocidad de corrosión en función del tiempo de tratamiento térmico, en el cual se sigue una tendencia similar al obtenido a partir de los ensayos realizados por el método DL-EPR; además, si bien las probetas desensitizadas se consideraron estadísticamente diferentes a las solubilizadas, se debe destacar que las mismas obtuvieron valores de velocidad de corrosión muy próximos entre sí, y apartados de los obtenidos para las muestras sensitizadas.
- A partir de los ensayos de tracción a velocidad lenta se pudo apreciar la importante pérdida de ductilidad que tuvieron las probetas sensitizadas al comparar los resultados obtenidos al ensayarlas en aire y en el medio con contenido de tiosulfato; aunque en este caso no se pudo apreciar una clara tendencia de los valores en función el tiempo de exposición a temperatura. Por otra parte, la superficie de fractura de las probetas solubilizadas y desensitizadas exhibieron un comportamiento dúctil. Además, los valores obtenidos de deformación plástica a la rotura y de reducción de área en las probetas desensitizadas fueron bastante cercanos a los de las probetas solubilizadas, al igual que en las demás prácticas con sus respectivos parámetros bajo estudio.

Palabras clave: *Acero inoxidable, Sensitizado, DL-EPR, Corrosión intergranular, Corrosión bajo tensión.*

Abstract

Austenitic stainless steels are widely used in the food, chemical, pharmaceutical and nuclear industries, among others, due to their good combination of mechanical properties and resistance to corrosion in different media. However, they can present intergranular corrosion, stress corrosion cracking (SCC), pitting and crevice corrosion.

In order to maintain their high corrosion resistance, stainless steels must have a minimum of approximately 10.5 % chromium, evenly distributed in the microstructure. This requirement is achieved by solubilizing heat treatments, carried out at temperatures above 1050 °C, followed by cooling to room temperature at high rate. Thus, high temperature treatment allows complete dissolution of chromium and carbon in the austenitic matrix, while quenching prevents the precipitation of chromium-rich carbides Cr_{23}C_6 during cooling. On the other hand, it is extremely important to minimize exposure to temperatures between 500 and 950 °C, since it can lead to the precipitation of carbides, mainly at the grain boundary and, in this way, impoverish the percentage of Cr near said zone below the minimum necessary for the formation of the passivating layer, resulting in lower resistance to grain boundary corrosion. This phenomenon is known as sensitization and can occur, for example, in heat-affected zones of welded joints or in materials that are in high-temperature service. The resistance to stress corrosion cracking, pitting and crevice corrosion is affected by sensitization, which is why it is extremely important for the industry to know the degree of sensitization of stainless steel in facilities or equipment made with this material. Early detection of sensitization in a component can prevent failures, accidents, and unscheduled shutdowns.

There are different laboratory techniques to estimate the degree of sensitization (DOS) in austenitic stainless steels. Among them, the practices established in the ASTM A 262 standard and the single loop (SL-EPR) and double loop (DL-EPR) electrochemical potentiokinetic reactivation techniques stand out. Electrochemical techniques also allow quantifying the degree of sensitization.

The objective of this work is to investigate the ability of the DL-EPR technique to discern between materials with different degrees of sensitization. It is proposed to evaluate AISI 304 type austenitic stainless steel specimens heat-treated at different times and temperatures in order to obtain solubilized specimens, with different degrees of sensitization and desensitization (the latter a condition that has been seldom studied).

The results obtained through the DL-EPR technique were analyzed with statistical tools and correlated with the response obtained through oxalic acid tests and weight loss tests in boiling nitric acid, described in ASTM A 262 (practice A and C). Additionally, a correlation was established between the behavior characterized by the aforementioned techniques and stress corrosion cracking tests using the slow strain rate testing (SSRT) in a thiosulfate solution. This was carried out by measuring the loss of ductility in comparison with the tests carried out in air and by observing changes in the fracture surface after SSRT in solution *vs.* air tests.

As results of this work it is concluded that:

- The DL-EPR technique allows distinguishing between AISI 304 austenitic stainless steels with different sensitization treatments, obtaining increasing DOS values as a function of temperature exposure time. However, it was not possible to differentiate between solubilized and desensitized test specimens and between sensitized test specimens with an exposure time greater than two hours. It is assumed that most of the carbides would have already precipitated after this time.
- The results obtained through standard practices A and C of ASTM A 262 are consistent with those obtained from the DL-EPR method. Etch structures obtained with the oxalic acid test were in accord to the conclusions reached by the electrochemical measurements; with the exception of the desensitized samples, where the structure obtained was one with generalized corrosion from which no analysis could be performed. For the weight loss tests, a graph of the corrosion rate as a function of the heat treatment time followed a trend similar to that obtained from the tests carried out by the DL-EPR method. In addition, although the desensitized specimens were considered statistically different from the solubilized ones, it should be noted that they obtained corrosion rate values very close to each other, and far from those obtained for the sensitized samples.
- From the tensile tests at slow rate it was possible to appreciate the important loss of ductility that the sensitized specimens had when comparing the results obtained when testing them in air and in the thiosulfate solution; although in this case it was not possible to appreciate a clear trend of the values depending on the time of exposure to temperature. On the other hand, the fracture surface of the solubilized and desensitized specimens exhibited a ductile behavior. In addition, the values obtained for plastic deformation and area reduction in the desensitized specimens were quite close to those of the solubilized specimens, as in the other practices with their respective parameters under study.

Keywords: *Stainless steel, Sensitized, DL-EPR, Intergranular corrosion, Stress corrosion cracking.*

Índice general

Resumen	5
Abstract	7
Agradecimientos	11
1 Introducción	13
1.1 Aceros inoxidables	13
1.1.1 Aceros inoxidables austeníticos	13
1.2 Sensitizado	14
1.3 Corrosión Intergranular	16
1.4 Corrosión bajo tensión	17
1.4.1 Métodos de ensayo	19
1.5 Técnicas para evaluar sensitizado	20
1.5.1 Prácticas estándar para la detección de susceptibilidad a ataque intergranular en aceros inoxidable s austeníticos	20
1.5.2 Técnica de reactivación potenciocinética de lazo simple (SL-EPR)	24
1.5.3 Técnica de reactivación potenciocinética de lazo doble (DL-EPR)	26
2 Objetivos del trabajo	29
3 Procedimiento experimental	31
3.1 Preparación de las probetas	31
3.2 Mediciones DL-EPR	34
3.3 Ensayo en ácido oxálico - ASTM A 262 (Práctica A)	35
3.4 Ensayo de pérdida de peso en ácido nítrico a ebullición - ASTM A 262 (Práctica C)	36
3.5 Ensayos de tracción a velocidad de deformación lenta	37
3.6 Observación metalográfica	38
3.7 Análisis estadístico de los resultados	39
4 Resultados y discusión	41
4.1 Mediciones de DL-EPR	41

4.1.1	Observación posterior a las mediciones DL-EPR	45
4.2	Ensayos en ácido oxálico	48
4.3	Ensayos de pérdida de peso en ácido nítrico a ebullición	51
4.3.1	Observación posterior a los ensayos de pérdida de peso	53
4.4	Ensayos de tracción a velocidad de deformación lenta	57
4.4.1	Observación posterior a los ensayos de tracción	61
5	Conclusiones	75
	Trabajos a futuro	77
	Listado de figuras	79
	Listado de Tablas	82
	Referencias	83

Agradecimientos

Antes de comenzar, me gustaría expresar mi más sincero agradecimiento a todas las personas que hicieron posible la realización de este trabajo, brindándome su ayuda y apoyo a lo largo de toda mi trayectoria académica.

A los Dres. Mariano Kappes y Edgar Hornus, directores de este trabajo, les estoy especialmente agradecido por haberme acompañado durante todo este trayecto. Gracias por confiar en mí para este trabajo y por su tutela. La calidad de este trabajo es, en gran parte, gracias a su guía y orientación.

Al Dr. Martín Rodríguez, a quien tuve la suerte de tener como profesor. Gracias por recibirme en la división de corrosión básica, por los consejos a lo largo del trabajo y por siempre estar dispuesto a brindarme su ayuda.

A la Dra. Dannisa Chalfoun, quiero agradecerle por todas las charlas, risas y momentos compartidos a lo largo de estos meses.

Asimismo, a mis compañeros de laboratorio, Eduardo Sáenz y Facundo Herrera, quienes hicieron del día a día mucho más divertido y llevadero. También agradezco a Daniel Guerrero quien, si bien se unió al laboratorio en el último tiempo, siempre estuvo al tanto de mi trabajo, aportando valiosos comentarios y consejos.

Agradezco a Pablo Altamirano, quien desde el primer día me brindó su ayuda y consejos para la realización del proyecto.

Agradezco también a Andrés Lucia, del grupo de difusión, por su colaboración en la realización de los tratamientos térmicos, así como a Paula Alderete y Ana Lucia Marzocca, del grupo de microscopía, por su asistencia en el uso del SEM.

Al Instituto Sabato y a la Comisión Nacional de Energía Atómica por brindarme la oportunidad de viajar a Buenos Aires y cursar esta maravillosa carrera. Dentro de estas instituciones, agradezco a todos los profesores que tuve a lo largo de la carrera y al personal no docente, en especial a Diego y Gabi.

A mis compañeros durante estos cuatro años y a los alumnos de los demás años, quiero agradecerles por las experiencias compartidas, las charlas, las risas, el apoyo mutuo y por los incontables partidos de PPV.

A la Universidad Nacional de Salta y a los docentes de la facultad de ingeniería, les estoy agradecido por formarme durante mis dos primeros años de universidad. También agradezco a los amigos que hice allí, con quienes compartí infinidad de buenos y malos momentos.

Quiero extender mis agradecimientos a mis amigos de Salta, quienes siempre están apoyándome, celebrando mis logros y con los que siempre puedo contar para charlar o simplemente despejarnos.

No puedo dejar de mencionar a mis padres, Milton y Mirta, quienes siempre me han brindado su incondicional apoyo para poder cumplir mis objetivos. Gracias por impulsarme a perseguir mis sueños, por su amor y por los valores que me inculcaron. Sin ustedes, no sería la persona que soy en la actualidad.

A mis hermanos, Matías y Sergio, aunque quizás no seamos los hermanos más unidos, sé que siempre puedo contar con ustedes, así como ustedes conmigo. Gracias por ser parte de mi vida y por todo su cariño.

A mi familia en Buenos Aires, les agradezco por su compañía y por hacerme sentir cerca de casa, a pesar de la distancia.

A mi novia, Lucía, y a su familia, deseo expresarles mi agradecimiento. Gracias, Lu, por ser un pilar en mi vida y brindarme tu amor y compañía durante toda mi trayectoria universitaria, tanto en los buenos como en los malos momentos.

Por último, quiero agradecer al taller “Física al alcance de todos” y a Daniel Córdoba, quien fue mi mentor y la persona que despertó mi pasión por la ciencia. ¡Gracias por todo, Cabezón!

Capítulo 1

Introducción

1.1. Aceros inoxidables

Los aceros inoxidables son aleaciones ferrosas que contienen al menos un 10,5 % de cromo y un máximo de 1,2 % de carbono. Este porcentaje de cromo previene la formación de herrumbre en atmósferas húmedas y sin contaminantes. Dicha resistencia a la corrosión se logra a través de una lámina delgada de óxido, conocida como “capa pasiva”, la cual tiene las características de ser compacta, continua, adherente y autoregenerante en una amplia variedad de entornos [1, 2].

Existe una gran variedad de aceros inoxidables en el mercado, la cual se va renovando cada año por la aparición de nuevas aleaciones o modificaciones de algunas ya existentes, que buscan satisfacer diferentes necesidades en la industria. Los aceros inoxidables suelen dividirse en cinco grupos principales, en función de su estructura cristalina o su mecanismo de endurecimiento [1–3]:

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

1.1.1. Aceros inoxidables austeníticos

Los aceros inoxidables austeníticos conforman el grupo más ampliamente utilizado, representando aproximadamente el 65-70 % de la producción mundial en los últimos años, siendo ampliamente utilizados en la industria nuclear y convencional debido a su buena combinación de propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión [3, 4].

Entre los austeníticos, los aceros de mayor uso en la industria son los de la serie AISI 300 debido a su buena fabricabilidad y resistencia a diferentes tipos de corrosión, además de la gran variedad de propiedades que se pueden conseguir por medio de diferentes composiciones en el mismo grupo [1, 3]. Poseen aproximadamente 18 % de cromo y entre 8 y 14 % de níquel, dependiendo de la aleación. Entre las modificaciones en su composición más importantes para promover una mayor resistencia a la corrosión se encuentran (a) el agregado de molibdeno para aumentar la resistencia al picado, (b) la reducción del contenido de carbono o el agregado de elementos estabilizadores para una mayor resistencia a la corrosión intergranular, (c) el aumento del contenido de níquel y cromo para mejorar su resistencia mecánica y a la corrosión en altas temperaturas y (d) la adición de níquel para promover su resistencia a la corrosión bajo tensión [1]. Dentro de la serie 300, los AISI 304 (UNS S30400) son los más ampliamente utilizados, junto con sus variantes de bajo y alto carbono (AISI 304L y AISI 304H, respectivamente).

Uno de los mayores problemas que presentan los aceros inoxidable austeníticos es la susceptibilidad a la corrosión intergranular y a la corrosión bajo tensiones [5]. Como se mencionó anteriormente, los aceros inoxidable deben poseer un mínimo de 10,5 % de cromo en toda su superficie para asegurar su resistencia a la corrosión, lo cual se asegura con tratamientos térmicos de solubilización a una temperatura por arriba de los 1050 °C seguidos de un temple o enfriamiento hasta temperatura ambiente a elevada velocidad. A alta temperatura se logra la solubilización completa del cromo en la matriz austenítica y el enfriamiento rápido evita la precipitación de carburos ricos en cromo, consiguiendo una alta resistencia a la corrosión intergranular y bajo tensiones [1, 3, 6]. Pese a esto, la exposición a temperaturas de entre 500 y 950 °C puede dar lugar a la precipitación de carburos ricos en cromo (Cr_{23}C_6) en borde de grano y de esta forma disminuir el porcentaje de cromo en dichas zonas por debajo del mínimo necesario, afectando su resistencia a la corrosión intergranular y bajo tensiones [3]. Este fenómeno se conoce como sensitizado, y puede presentarse en zonas afectadas por el calor de juntas soldadas o en materiales que se encuentran en servicio a alta temperatura.

1.2. Sensitizado

La exposición prolongada de aceros inoxidable austeníticos a elevadas temperaturas puede dar como resultado la formación de diversos precipitados. El sensitizado o sensibilizado es un fenómeno que tiene lugar en un rango de temperaturas entre 500 y 950 °C y se encuentra asociado al empobrecimiento de cromo en las zonas aledañas a los bordes de grano, como consecuencia de la precipitación de Cr_{23}C_6 en los bordes de grano [1, 3].

Se ha determinado que la intensidad del sensitizado depende del tiempo de tratamiento térmico, la temperatura y la composición del material; y, en la literatura metalúrgica, es generalmente descrito por los diagramas Temperatura-Tiempo-Sensitizado [1]. En la Figura 1.1 se puede observar un ejemplo de dichos diagramas, donde también se puede apreciar que contenidos elevados de carbono permiten que

la precipitación de Cr_{23}C_6 ocurra a tiempos relativamente cortos o velocidades de enfriamiento relativamente rápidas [7].

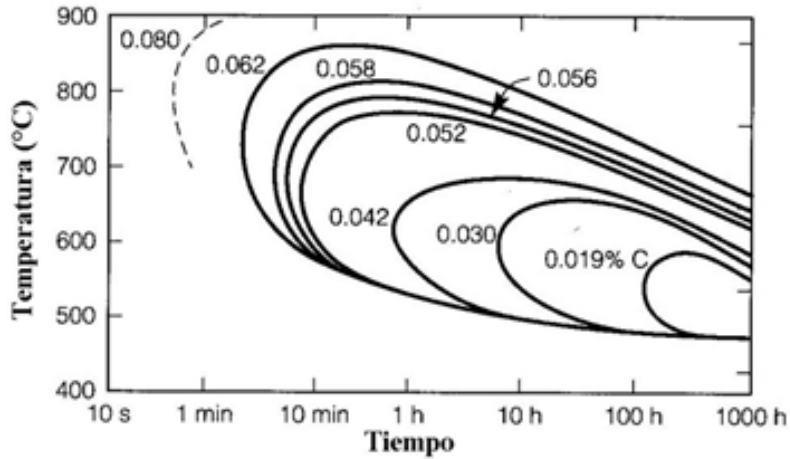


Figura 1.1: Diagrama Temperatura-Tiempo-Sensitizado (TTS) para aceros inoxidables con diferentes contenidos de carbono [7].

Existen evidencias experimentales de que el contenido en las zonas adyacentes al límite de grano se ve reducido a valores por debajo del necesario para la formación de la capa pasiva. Wells *et al.* [8] utilizando la técnica de ASTEM (*Analytical Scanning Transmission Electron Microscopy*) observaron que en el límite de grano la concentración de cromo de un acero inoxidable sensitizado es del 9%, y que se restablece la concentración correspondiente al seno del material a 50 μm de distancia del límite de grano. Debido a esto, se tiene una zona más susceptible a procesos de corrosión intergranular, corrosión bajo tensión, picado y corrosión en rendijas. En la Figura 1.2 se muestra un esquema de los bordes de grano de un acero inoxidable sensitizado, donde puede observarse tanto los carburos precipitados como la zona empobrecida en cromo [7].

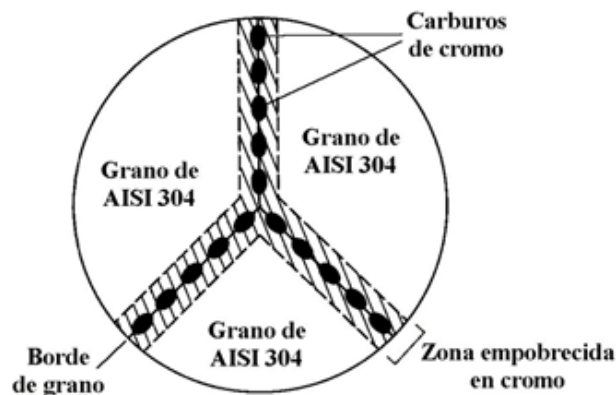


Figura 1.2: Representación esquemática del borde de grano de un acero inoxidable sensitizado [7].

Existen diversas formas de prevenir o revertir el sensitizado [1, 3, 9–11]:

- **Hipertemple:** Si un acero inoxidable se encuentra sensitizado, antes de entrar en servicio debe ser sometido a un tratamiento térmico en que se solubilizan completamente los carburos a alta T y se enfríe lo suficientemente rápido de manera de evitar su posterior precipitación.
- **Uso de aceros con muy bajo contenido de C ($< 0,03\%$):** La baja concentración de carbono retrasa la precipitación de los carburos (Figura 1.2) además de disminuir su cantidad. Esto permite que en ciertos procesos y condiciones no se produzca sensitización.
- **Uso de aceros con agregado de elementos estabilizantes:** Si el acero posee elementos que forman carburos más estables que los de cromo (Nb y/o Ti), éstos reducen o evitan la precipitación de los carburos Cr_{23}C_6 , impidiendo el sensitizado. Los carburos que forman estos elementos son del tipo MC y precipitan a una mayor T , por lo cual se suele aplicar un tratamiento de estabilización para promover la precipitación de estos.
- **Tratamiento de desensitizado:** Si el material pasa el tiempo suficiente en el rango de precipitación ($500 - 950\text{ }^\circ\text{C}$) se modificará el gradiente de concentración de cromo en las regiones cercanas al borde de grano, por lo que la zona empobrecida reduce su tamaño y se recuperan las características de pasividad en el borde de grano. Se trata de un proceso lento a bajas temperaturas; sin embargo, para temperaturas mayores a $850\text{ }^\circ\text{C}$ la cinética de difusión del cromo se acelera considerablemente, provocando así una mayor movilidad de los átomos de Cr desde el seno del grano hacia las zonas adyacentes al límite de grano.

1.3. Corrosión Intergranular

La corrosión intergranular es un tipo de corrosión localizada que tiene lugar debido a la disolución preferencial de las zonas correspondientes a los límites de grano. Estas zonas son regiones que separan granos de diferentes orientaciones cristalográficas y, por lo tanto, poseen un estado energético mayor que en el seno del grano. Como resultado, se tratan de zonas preferenciales de segregación de átomos de soluto y de precipitación de compuestos metálicos; lo que da lugar a la corrosión intergranular a causa de impurezas en borde de grano o al enriquecimiento o empobrecimiento de algún aleante en dicha zona [1, 7, 11].

Para la corrosión intergranular en aceros inoxidables austeníticos no solo es necesaria una región empobrecida en cromo (sensitizado) para dar lugar a este fenómeno, se requiere también de un medio corrosivo que sea capaz de atacar preferencialmente tales zonas con deficiencia de cromo [3, 7, 11]. En la Figura 1.3 se puede observar el aspecto de una probeta de acero inoxidable tipo AISI 304 que ha sufrido corrosión intergranular, donde se puede apreciar la disolución preferencial en la zona adyacente al borde de grano [7].

Sin embargo, se han reportado casos en los que se detectó una forma de corrosión intergranular en aceros inoxidable solubilizados expuestos a soluciones altamente oxidantes de ácido nítrico con contenido de ciertos iones metálicos disueltos, los cuales desarrollan este tipo de ataque en el rango de potenciales de transpasividad [1].

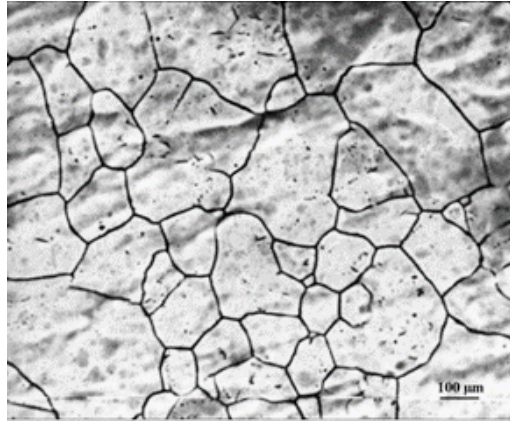


Figura 1.3: Aspecto superficial de una probeta de acero inoxidable tipo AISI 304 que ha sufrido corrosión intergranular [7].

Es importante destacar que la susceptibilidad a la corrosión intergranular no debe considerarse como una indicación general de una mayor susceptibilidad a otras formas de corrosión, como picado o corrosión generalizada. Los ambientes que provocan corrosión intergranular para una aleación en particular suelen ser muy específicos. Por ejemplo, aunque la susceptibilidad a corrosión intergranular puede significar susceptibilidad a corrosión bajo tensión, algunas aleaciones base níquel son más resistentes a la corrosión bajo tensión cuando están sensitizadas [11].

1.4. Corrosión bajo tensión

La corrosión bajo tensión (SSC, *Stress Corrosion Cracking*) o fisuración inducida por el medio es una forma de corrosión localizada en la cual materiales que se comportan en forma dúctil en ensayos mecánicos en aire o medio inerte, bajo tensiones de tracción en un medio determinado presentan fisuras de aspecto frágil, menor capacidad de deformarse plásticamente que en aire, y rotura prematura [6, 7]. Para que ocurra SCC se requiere la presencia de esfuerzos de tracción, ya sea residuales, aplicados o una combinación de ambos, y la presencia de un medio corrosivo específico [1, 6]. Es importante destacar que la aleación puede mantener una muy baja velocidad de corrosión uniforme y un comportamiento pasivo en dicho medio, que en algunos casos puede aparentar ser inocuo, tal como agua pura a alta temperatura. En las Figuras 1.4 y 1.5 se puede observar la diferencia entre un metal dúctil sometido a tracción en aire y en un medio en el cual sufre corrosión bajo tensión [7]. Se aprecia una clara diferencia en la reducción de área de la zona de fractura. Además, en la Figura 1.5 b se puede observar la superficie lateral de la probeta que sufrió SCC, la cual presenta también numerosas fisuras, características de comportamiento frágil.

Es importante tener en cuenta que las fisuras por corrosión bajo tensión no aparecen de forma inmediata y se requiere de un periodo conocido como tiempo de inducción. El tiempo de inducción puede estar relacionado con la formación de un medio agresivo en picaduras o rendijas. En este último caso el tiempo de inducción también tiene en cuenta el tiempo en que ocurren dichos tipos de corrosión localizada. Por otro lado, se conoce como tiempo de fractura a la suma del tiempo de inducción y el tiempo de propagación de las fisuras [7]. El proceso de propagación de fisuras puede desarrollarse por medio de avance intergranular, transgranular o una combinación de ambos [6, 7, 10].

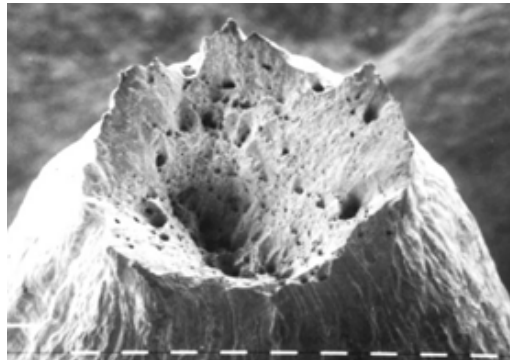
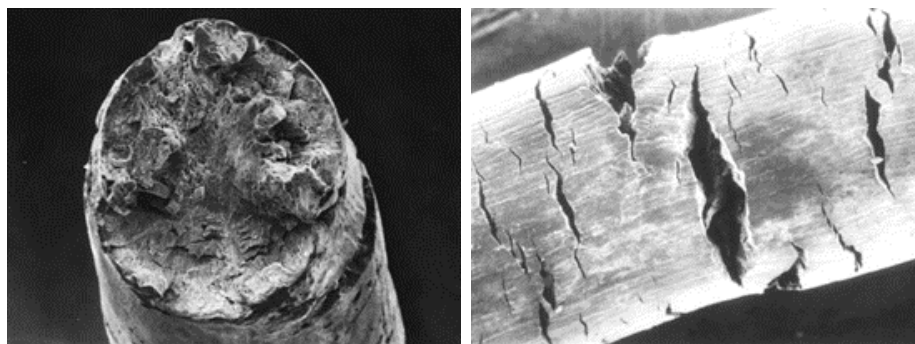


Figura 1.4: Superficie de fractura de un alambre de latón traccionado al aire [7].



(a) Superficie de fractura.

(b) Superficie lateral.

Figura 1.5: Alambre de latón traccionado en una solución acuosa de NaNO_2 [7].

Los aceros inoxidables austeníticos presentan SCC en medios con cloruro, y su resistencia empeora cuando el acero se encuentra en estado sensitizado [1]. Además, en la industria nuclear se han registrado diversos casos de SCC en aceros inoxidables, tanto sensitizados como solubilizados, en agua de alta pureza, a elevada temperatura, y bajo diversos contenidos de oxígeno disuelto [12, 13]. Por otro lado, en medios con ácidos poliónicos, presentes en la industria petrolera, o medios con contenido de fluoruros, presentes en aislantes térmicos y en revestimientos de electrodos de soldadura, solo se reportaron casos de SCC en materiales sensitizados [1, 14–20].

1.4.1. Métodos de ensayo

Para predecir el comportamiento que tendrán ciertos componentes o estructuras metálicas en un medio específico, se deben realizar ensayos que permitan determinar la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión y, de esta forma, seleccionar los materiales más adecuados para cada aplicación. Estos ensayos pueden dividirse en cuatro grupos de acuerdo con el tipo de ensayo [1, 7].

Probetas bajo carga constante

Se trata de ensayos de carga constante en los que la tensión aplicada es la correspondiente a la zona elástica del material. Esta técnica busca determinar el tiempo de fractura de la probeta, en un determinado medio, en función de la tensión aplicada. Aparentemente, existe un valor de tensión umbral a partir de la cual no se presenta fractura, aunque este resultado es discutible dada la duración limitada de los ensayos.

Entre los tipos de probetas se incluyen aquellas tensionadas axialmente mediante carga constante, probetas flexionadas por medio de la aplicación de esfuerzos laterales y los anillos “C” obtenidos a partir de caños y tubos cilíndricos, que se tensan mediante compresión o expansión con espárragos.

Probetas con deformación impuesta

Son probetas dobladas en forma de “U” y tensadas por medio de un bulón con tuerca colocado en los extremos de la probeta. En este caso los esfuerzos de tracción se producen en la cara externa del extremo curvado de la U. Al igual que en el caso anterior, puede definirse una deformación umbral por debajo de la cual no se presenta fractura luego de un plazo arbitrario de tiempo de exposición.

Probetas prefisuradas bajo carga constante

En este caso, las probetas fueron diseñadas mediante la mecánica de fractura y la técnica busca determinar la velocidad de propagación de las fisuras en función del valor K_I . Esto se logra mediante el uso de probetas con una fisura preexistente, de forma tal que solo se tenga en cuenta el tiempo de propagación de esta y no el tiempo de inducción, como en otros tipos de ensayos.

A diferencia de los ensayos típicos de mecánica de fractura realizados en aire donde el valor mínimo para la propagación de fisuras es el K_{IC} (tenacidad a la fractura), en presencia de un medio corrosivo se define un nuevo parámetro denominado K_{ISCC} (valor crítico del factor de intensificación de tensiones para la corrosión bajo tensión).

Probetas o alambres deformados dinámicamente por tracción

Esta técnica experimental es muy utilizada, principalmente debido a que la preparación de las probetas es mucho más sencilla que en el método fractomecánico,

y requiere menos tiempo que los ensayos a carga y desplazamiento constante. Consiste en deformar la probeta, expuesta al medio de interés, por medio de tracción a velocidad de deformación constante y lenta. Presenta la ventaja de que el material siempre termina fracturándose ya sea de forma dúctil, frágil, o una mezcla de ambos cuando el material es susceptible a SCC. La comparación del comportamiento en aire *vs.* comportamiento en medio de interés permite cuantificar la susceptibilidad a fragilización. De esta forma, es posible medir diferentes parámetros, como la velocidad de propagación de fisuras, deformación a la rotura, reducción de área, carga de rotura, etc. Permite realizar rankings de desempeño de materiales en un determinado medio o predecir el efecto de variables (microestructurales, del medio como temperatura, pH o concentración de especies, entre otras) en el proceso de SCC.

1.5. Técnicas para evaluar sensitizado

Existen diferentes métodos para evaluar el nivel de sensitizado en aceros inoxidables austeníticos, los mayormente utilizados son:

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

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

La norma presenta cinco diferentes métodos para detectar susceptibilidad a la corrosión intergranular, de los cuales cada uno utiliza diferentes soluciones y presenta ventajas sobre alguno de los otros. Cabe aclarar, que la presencia o ausencia de corrosión intergranular con alguno de estos métodos no es necesariamente una medida del desempeño que tendrá el material estudiado en otro ambiente corrosivo, ya que no proporciona bases para predecir la resistencia que tendrá contra otros tipos de corrosión.

Práctica A - Ensayo en ácido oxálico 10 %

La práctica A es una técnica de identificación cualitativa que proporciona un método rápido para detectar aquellas muestras que con certeza no serán susceptibles a corrosión intergranular. En otras palabras, es una práctica utilizada para la aceptación de un material, pero no para su rechazo. En el caso de que una muestra no sea aceptada por este método, deberán realizarse ensayos complementarios con alguna de las demás prácticas establecidas en la norma.

El ensayo consiste en realizar un ataque electroquímico con ácido oxálico 10% sobre una muestra representativa del material, previamente pulida. Dicho ataque debe realizarse durante 1,5 min y aplicando una densidad de corriente de 1 A/cm². Posteriormente la muestra atacada debe examinarse bajo microscopio con el fin de determinar si el material es aceptable o sospechoso. Las posibles situaciones que se pueden encontrar son:

- Estructura escalonada (*step*): Solo escalones entre los granos, sin ningún surco entre los límites de grano (Figura 1.6).
- Estructura intermedia (*dual*): Algunos surcos entre los límites de grano, pero ningún grano completamente rodeado (Figura 1.7).
- Estructura tipo trinchera (*ditch*): Uno o más granos completamente rodeados por surcos (Figura 1.8).
- Estructuras con ferrita aislada: Se observa en fundiciones y soldadura. Presenta surcos entre la matriz austenítica y las zonas de ferrita (Figura 1.9).
- Estructura con surcos interdendríticos: Se observa en fundiciones y soldadura. Muestra surcos profundos interconectados (Figura 1.10).
- Estructura con picaduras I: Exhibe algunas picaduras profundas, junto con algunas picaduras superficiales (Figura 1.11).
- Estructura con picaduras II: Contiene numerosas picaduras profundas (Figura 1.12).

Se indica que aquellas muestras que presenten estructuras escalonadas, intermedias, con ferrita aislada y con picaduras I no son susceptibles a sufrir corrosión intergranular. Por otro lado, aquellas muestras que presenten estructuras tipo trincheras, con surcos interdendríticos y con picaduras II no son aceptadas por este método y deberá realizarse un ensayo complementario para definir si son susceptibles o no a la corrosión intergranular.

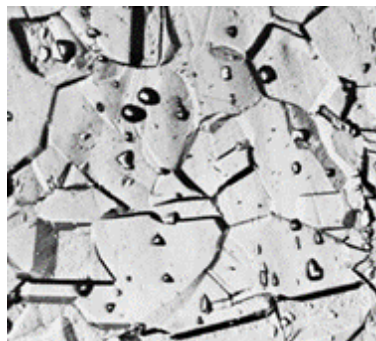


Figura 1.6: Estructura escalonada (*step*) - Según práctica A (500x) [21].

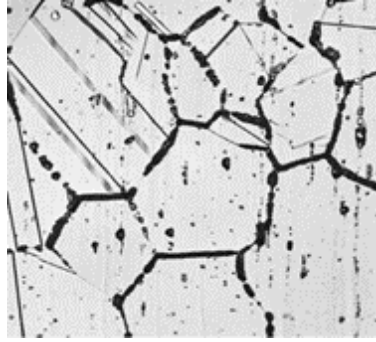


Figura 1.7: Estructura intermedia (*dual*) - Según práctica A (250x) [21].

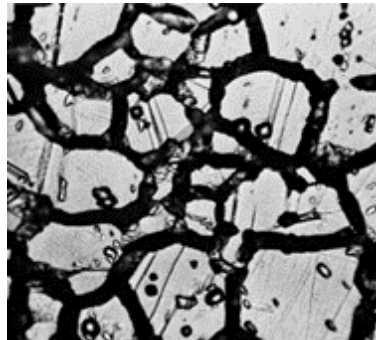


Figura 1.8: Estructura tipo trinchera (*ditch*) - Según práctica A (500x) [21].

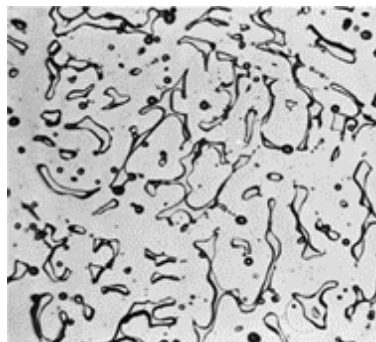


Figura 1.9: Estructura con ferrita aislada - Según práctica A (250x) [21].

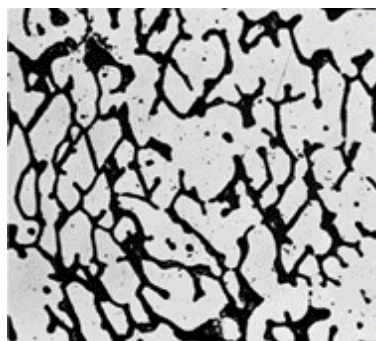


Figura 1.10: Estructura con surcos interdendríticos - Según práctica A (250x) [21].

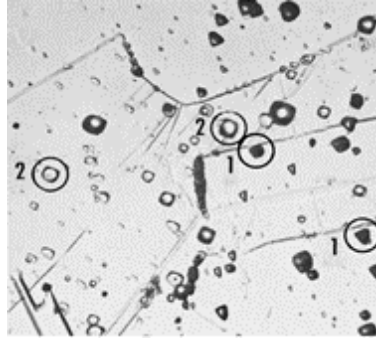


Figura 1.11: Estructura con picaduras I - Según práctica A (500x) [21].
 1) Picaduras profundas. 2) Picaduras superficiales.

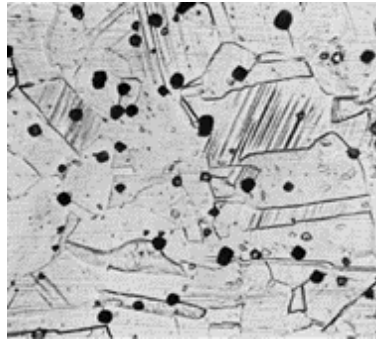


Figura 1.12: Estructura con picaduras II – Según práctica A (500x) [21].

Práctica B - Ensayo en ácido sulfúrico 50 % / sulfato férrico 2,5 %

La práctica B es una técnica de identificación cuantitativa, que se basa en la determinación de pérdida de peso que sufre una muestra en una solución 50 % H_2SO_4 + 2,5 % $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ en ebullición durante 120 h. El ensayo debe realizarse utilizando un condensador Allihn. La pérdida de masa resultante se convierte en una tasa de corrosión utilizando la Ecuación 1.1, que se compara con un valor máximo especificado para determinar si el material tiene la resistencia al ataque esperada en el tipo de medio que se está ensayando.

$$v_{corr} = \frac{7305 \cdot W}{A \cdot t \cdot \delta} \left[\frac{\text{mm}}{\text{mes}} \right] \quad (1.1)$$

donde:

- W = pérdida de peso [g]
- A = área expuesta [cm^2]
- t = tiempo de exposición [h]
- δ = densidad del material [g/cm^3]

Práctica C - Ensayo en ácido nítrico 65 %

Por otro lado, la práctica C se trata de un ensayo de pérdida de peso en el cual se sumergen probetas en ácido nítrico 65 % en ebullición. A diferencia de la práctica B, se debe utilizar un condensador tipo dedo frío y el ensayo consta de cinco periodos de ebullición de 48 h cada uno, con una solución nueva en cada caso. La pérdida de peso en cada etapa y la total se convertirán en tasas de corrosión, por medio de la Ecuación 1.1, y se compararán con un valor máximo especificado.

Práctica E - Ensayo en ácido sulfúrico 16 % / sulfato cúprico 6 % / cobre

Por su parte, la práctica E se trata de un ensayo de identificación cualitativo que consiste en la exposición de las muestras en una solución 16 % H_2SO_4 + 6 % CuSO_4 en ebullición y con un contenido de granallas de cobre de grado electrolítico recubriendo la superficie de las muestras a ensayar. Se debe utilizar un condensador Allihn y el ensayo debe durar un mínimo de 15 h. Finalizada la etapa de exposición, la muestra debe flexionarse 180 ° y observarse a bajos aumentos (5 a 20x). La aparición de grietas o fisuras indican la presencia de ataque intergranular.

Práctica F - Ensayo en ácido sulfúrico 50 % / sulfato cúprico 6 % / cobre

Por último, la práctica F se basa en determinar la pérdida de peso que sufre una muestra inmersa en una solución 50 % H_2SO_4 + 6 % CuSO_4 en ebullición y con el agregado de una pieza de cobre. El ensayo debe realizarse utilizando un condensador para evitar la evaporación durante las 120 h de inmersión de la muestra. Finalizada la etapa de ebullición, debe medirse la pérdida de peso y calcular la velocidad de corrosión que sufrió el material utilizando la Ecuación 1.1.

Si bien las prácticas en que se realizan mediciones de pérdida de peso implican determinaciones cuantitativas sobre el estado del material, en la norma ASTM A 262 no están indicados los umbrales en pérdida de peso por arriba del cual el material se considera sensitizado en cada caso. Estos umbrales suelen ser fijados usualmente por acuerdos entre proveedor y cliente del acero inoxidable.

1.5.2. Técnica de reactivación potenciocinética de lazo simple (SL-EPR)

El método SL-EPR permite cuantificar el grado de sensitizado (DOS, *Degree Of Sensitization*) de un acero inoxidable midiendo la carga asociada a la corrosión de las regiones empobrecidas en cromo adyacentes a los precipitados de Cr_{23}C_6 . Fue desarrollado por varios investigadores, entre los cuales se destacan Cihal [24], Clarke [25, 26] y Novak [27].

El ensayo consiste en polarizar la muestra a un potencial de pasividad, +200 mV vs. ECS, por 2 min y posteriormente realizar un barrido de potencial hacia la zona activa (barrido de reactivación), con una velocidad de 6 V/h. La medición se efectúa

en un medio ácido ($0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0,01 \text{ M KSCN}$) a temperatura ambiente. En la Figura 1.13 se puede observar un diagrama de la celda electroquímica que se recomienda en la norma [22].

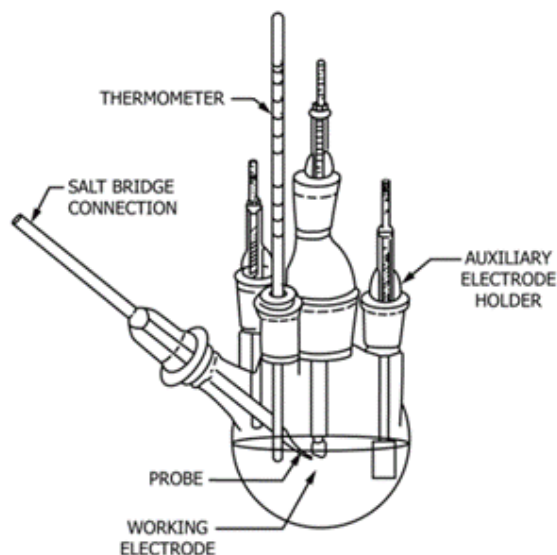


Figura 1.13: Diagrama de la celda electroquímica recomendada para el ensayo SL-EPR [22].

El fundamento teórico de esta técnica se basa en que aquellas zonas que tengan la cantidad de cromo suficiente para formar una capa protectora permanecerán pasivas, mientras que aquellas con deficiencia de cromo, adyacente a los precipitados de Cr_{23}C_6 , se corroerán aceleradamente en la solución de ensayo, lo que producirá un cambio abrupto de la corriente cuando el potencial cambie de la zona pasiva a la activa. De esta forma, un acero sensitizado presentará una curva similar a la porción activa de una curva de polarización, mientras que un acero no sensitizado presentará una curva sin un pico de reactivación o con un pico con densidades de corriente mucho menores a las del acero sensitizado, tal como se puede observar en la Figura 1.14 [22].

Este método utiliza la carga normalizada (P_a) como índice de DOS para evaluar el sensitizado. Dicho parámetro se calcula según la Ecuación 1.2, donde Q es la carga medida, en unidades de Coulomb, por la integración de la curva de polarización y X es el área total de los bordes de grano. Por su parte, X se calcula mediante la Ecuación 1.3, donde A es el área expuesta de la probeta en unidades de cm^2 y G es el tamaño de grano, medido a una magnificación 100x según ASTM E 112 [28].

$$P_a = \frac{Q}{X} \quad (1.2)$$

$$X = A \cdot (5,1 \cdot 10^{-3} \cdot e^{0,35 \cdot G}) \quad (1.3)$$

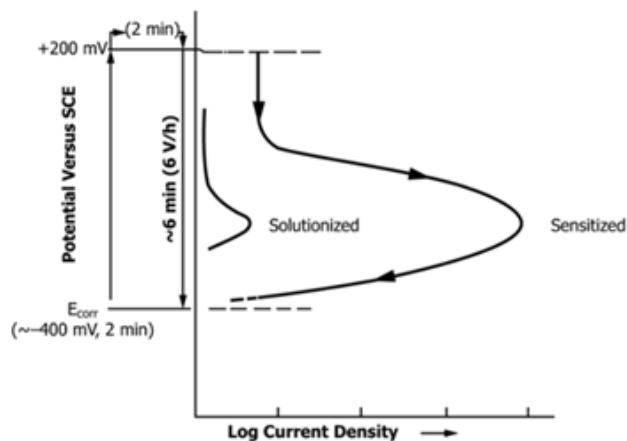


Figura 1.14: Curvas esquemáticas del método SL-EPR para un acero sensitizado y no sensitizado [22].

Una vez obtenido el valor P_a , se define un criterio de aceptación de los aceros, el cual puede variar. La norma ASTM G 108 establece una guía general de interpretación para los resultados obtenidos con este método:

- $P_a < 0,1 \rightarrow$ No sensitizado; sin picaduras.
- $0,1 < P_a < 0,4 \rightarrow$ Levemente sensitizado; picado y ataque intergranular limitado.
- $P_a > 0,4 \rightarrow$ Sensitizado; picado y ataque en todos los límites de grano.

1.5.3. Técnica de reactivación potenciocinética de lazo doble (DL-EPR)

La técnica de lazo doble se desarrolló en busca de una alternativa más práctica a la hora de realizar los análisis. Se dio origen a la misma a partir de una serie de modificaciones sobre la técnica de lazo simple (SL-EPR) [22]. Dichos cambios fueron realizados por varios investigadores, de entre los cuales se destacan Akashi *et al.* [29], Majidi y Streicher [30,31] y Cihal y Stefec [32]. Finalmente, la versión normalizada actual [23] está basada en el método propuesto por Cihal.

El ensayo consiste en exponer la muestra a un potencial de circuito abierto por 5 min y posteriormente realizar un barrido anódico partiendo desde el potencial de corrosión (E_{CORR}) y llegando hasta un potencial de pasividad +300 mV *vs* ECS. Luego, se debe cambiar el sentido del barrido hacia potenciales catódicos (barrido de reactivación) llegando nuevamente hasta el potencial de corrosión. Ambos barridos deben realizarse con una velocidad controlada de 6 V/h. La medición se debe efectuar en un medio ácido (0,5 M H_2SO_4 + 0,01 M KSCN) y a temperatura ambiente, del mismo modo que en el método de lazo simple. En la Figura 1.15 se observa un diagrama de la celda electroquímica que se recomienda utilizar para este ensayo [23].

Si bien en los trabajos originales las mediciones se efectuaron deaireando con N_2 , con el fin de minimizar la corriente catódica de reducción de O_2 , existen diversos

trabajos publicados donde se realizaron mediciones con aireación natural [32, 34], sin reportar fundamentos sobre dicho cambio. Recientemente, se realizó un trabajo que estudió el efecto del deaireado en la determinación del DOS mediante el método DL-EPR [35]. En el mismo, se comprobó que las variaciones en los resultados entre los ensayos en condiciones naturales de aireación y aquellos en los que se aplicó burbujeo de nitrógeno eran mínimas, obteniéndose variaciones que se asemejan a las propias del ensayo.

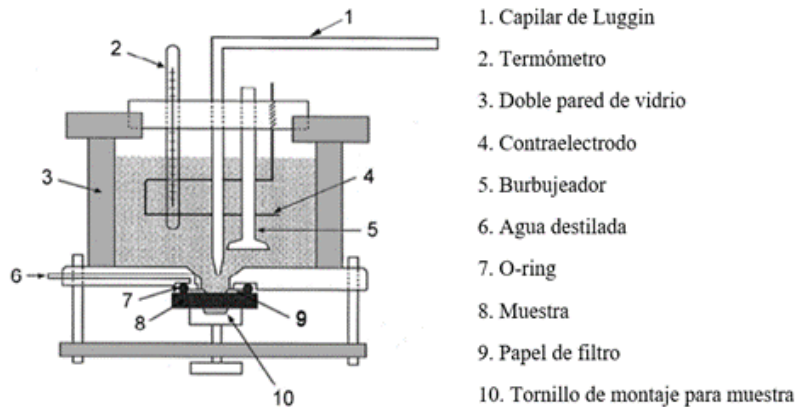


Figura 1.15: Diagrama de la celda electroquímica recomendada para el ensayo DL-EPR [23].

El fundamento teórico del método de doble lazo es equivalente al indicado para la técnica de lazo simple. Por lo tanto, las curvas obtenidas al ensayar un acero inoxidable sensitizado y uno no sensitizado presentarán diferencias en la curva de reactivación. En la Figura 1.16 se puede observar un esquema del método DL-EPR [31].

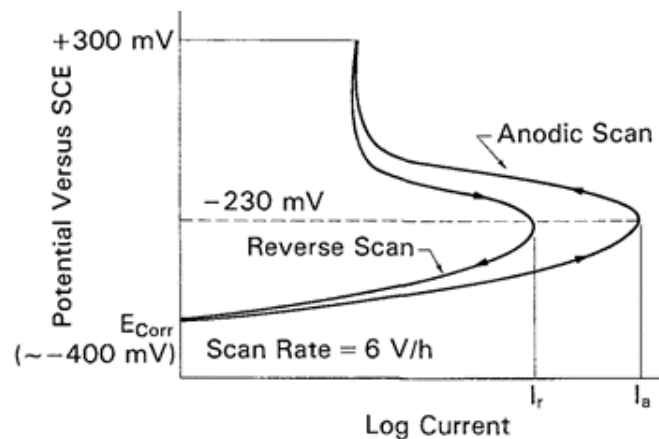


Figura 1.16: Curva esquemática del método DL-EPR [27].

Esta técnica utiliza el cociente entre la densidad de corriente máxima del pico de reactivación (i_r) y la densidad de corriente máxima del pico de activación (i_a) como índice de DOS. Pese a que la norma indica que debe medirse el tamaño de grano para obtener un valor normalizado de DOS, existen trabajos publicados en

los cuales se determina el DOS a partir de la relación entre los valores pico de las curvas, sin tener en cuenta el tamaño de grano [33, 34, 36, 37].

Al contrario del método SL-EPR, la técnica DL-EPR es menos sensible a variaciones en la terminación superficial [31]. Esto es debido a que se comparan parámetros obtenidos mediante dos barridos de potencial (un barrido anódico y otro catódico) sobre la misma superficie. Además, si existiera alguna contaminación superficial en el material ésta posiblemente se disolverá durante el barrido anódico, minimizándose el efecto en los parámetros medidos en el ensayo.

Del mismo modo que en el método de lazo simple, una vez obtenido el valor i_r/i_a se define un criterio de aceptación, cuyos límites pueden variar. La norma ISO 12732 presenta una guía general de interpretación para los resultados obtenidos con el método:

- $i_r/i_a < 0,01 \rightarrow$ No sensitizado.
- $0,01 < i_r/i_a < 0,05 \rightarrow$ Levemente sensitizado.
- $i_r/i_a > 0,05 \rightarrow$ Sensitizado.

Capítulo 2

Objetivos del trabajo

En el presente estudio se propone realizar una investigación sobre la capacidad de la técnica DL-EPR para discernir entre materiales con distintos niveles de sensitizado; generando conocimiento de interés para el diseño y predicción de fallas de componentes de acero inoxidable utilizados en distintos ámbitos, como lo son la industria nuclear, alimenticia, química y petroquímica. Este estudio proporciona un avance en el desarrollo de la aplicación de la técnica DL-EPR como un método propuesto por la división de corrosión básica para la caracterización *in situ* y no destructiva de componentes de acero inoxidable austenítico.

Se propone evaluar probetas de acero inoxidable austenítico tipo AISI 304 tratadas térmicamente a diferentes tiempos y temperaturas, según diagramas TTS (Temperatura-Tiempo-Sensitizado) disponibles en literatura, con el fin de obtener probetas solubilizadas, con diferentes grados de sensitizado y desensitizadas (esta última una condición muy poco estudiada). Los resultados obtenidos mediante la técnica DL-EPR se analizarán con herramientas estadísticas y se correlacionará con la respuesta obtenida mediante ensayos en ácido oxálico y ensayos de pérdida de peso en ácido nítrico en ebullición, descritos en la norma ASTM A 262 (práctica A y C). Adicionalmente, se establecerá una correlación entre el comportamiento caracterizado mediante las técnicas mencionadas y ensayos de corrosión bajo tensión (SCC, *Stress Corrosion Cracking*) utilizando la técnica de tracción a velocidad de deformación lenta (SSRT, *Slow Strain Rate Testing*) en un medio con contenido de tiosulfato. Esto se llevará a cabo mediante la medición de pérdida de ductilidad en comparación con los ensayos realizados y se observaran posibles cambios en la superficie de fractura.

Capítulo 3

Procedimiento experimental

3.1. Preparación de las probetas

Como material de ensayo se eligió alambre de acero inoxidable AISI 304 de 0,8 mm de diámetro, cuya composición se detalla en la Tabla 3.1. A partir de este material, se prepararon probetas de 25 cm de largo. Como primer paso, se realizó un tratamiento térmico de solubilizado (SA, *Solution Annealed*), el cual consistió en llevar las probetas a una temperatura de 1050 °C durante una hora, seguido de un temple enérgico en agua, para evitar el sensitizado. Para evitar la posible decarburización de las probetas y asegurar la validez de los ensayos, las mismas se encapsularon dentro de un tubo de cuarzo con atmósfera de argón [23]. Luego, se dividieron las probetas en grupos para la realización de los diferentes tratamientos térmicos.

En el caso de los tratamientos de sensitizado (S), se llevaron las probetas a una temperatura de 677 °C durante diferentes tiempos, de forma tal de conseguir probetas con una variedad de grados de sensitizado. La selección de la temperatura se basa en el diagrama de Temperatura-Tiempo-Sensitizado, que establece que dicha temperatura es la óptima para la precipitación de los carburos [1].

Elemento	%
Carbono	0,070
Manganeso	1,970
Silicio	1,000
Azufre	0,023
Cromo	18,000
Níquel	9,930
Molibdeno	0,540
Cobre	0,230
Niobio	0,180

Tabla 3.1: Composición química del material.

Por otro lado, para las probetas desensitizadas (DS) se partió de alambres previamente sensitizados por 2 h a 677 °C; y el tratamiento térmico consistió en exponer los alambres a 900 °C por 8 h, condiciones similares a las utilizadas en otros trabajos [9, 38]. La temperatura debe ser lo suficientemente alta como para permitir la difusión del Cr hacia la zona empobrecida en Cr en borde de grano, aunque inferior a la temperatura a la cual se solubilizan los carburos. Si bien el desensitizado puede lograrse a 677 °C, el tiempo de exposición en este caso sería demasiado largo [39], por lo cual se decidió optar por una temperatura más elevada. El valor de la temperatura utilizada para el desensitizado se fundamenta a través del gráfico de la Figura 3.1 [3]. En el mismo se representa la temperatura de solubilización de los carburos (T_S) para aceros con 18 % Cr y 9 % Ni con diversos contenidos de carbono. La temperatura elegida para el tratamiento de desensitizado, es inferior a T_S cuando el contenido de carbono del acero es superior a 0,05 %, tal como el caso bajo estudio.

Para llevar a cabo los tratamientos de sensitización y desensitización, no se requirió encapsular las probetas, ya que se realizaron en un horno tubular (marca Termoquar) adaptado con una bomba de vacío mecánica y una bomba difusora. Estas modificaciones permitieron obtener una atmósfera inerte con un vacío dinámico del orden de 10^{-6} Torr (Figura 3.2). Para evitar posible unión por soldadura entre los alambres durante los tratamientos térmicos, se utilizaron separadores de material cerámico o “mostacillas” para las probetas (Figura 3.3). En la Tabla 3.2 se puede observar un resumen de los diferentes tratamientos térmicos efectuados.

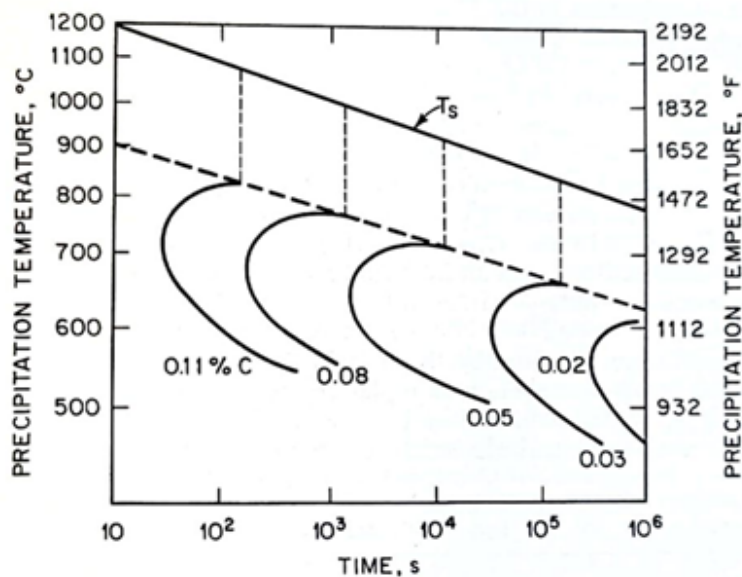


Figura 3.1: Efecto del contenido de carbono en la cinética de precipitación y temperatura de solubilización (T_S) de $Cr_{23}C_6$ en acero inoxidable tipo 304 [3].



Figura 3.2: Horno y equipo de vacío utilizados para la realización de los tratamientos térmicos.



(a) Vista superior

(b) Vista lateral

Figura 3.3: Preparación de los alambres a ser tratados térmicamente.

Por último, previo a la realización de los diferentes ensayos, los alambres fueron pulidos levemente con papeles abrasivos de grano #400, #600 y #1500 con el fin de eliminar cualquier resto de óxido en superficie generado durante los tratamientos térmicos y borrar las marcas de trefilado, observadas en trabajos anteriores, a fin de que las observaciones metalográficas sean más claras [35].

Identificación	Tratamiento Térmico
SA	1 h a 1050 °C
S(0,5h)	1 h a 1050 °C + 0,5 h a 677 °C
S(1h)	1 h a 1050 °C + 1 h a 677 °C
S(2h)	1 h a 1050 °C + 2 h a 677 °C
S(10h)	1 h a 1050 °C + 10 h a 677 °C
DS	1 h a 1050 °C + 2 h a 677 °C + 8 h a 900 °C

Tabla 3.2: Temperatura, tiempo e identificación de los trataminetos térmicos.

3.2. Mediciones DL-EPR

Con el fin de obtener el grado de sensitizado (DOS, *Degree Of Sensitization*) se utilizó el parámetro i_r/i_a obtenido a partir del ensayo electroquímico de DL-EPR. Las condiciones de ensayo utilizados fueron fijadas considerando las recomendaciones de la norma ISO 12732 para este material [23]:

- Velocidad de barrido: 6 V/h
- Solución de ensayo: 0,5 M H₂SO₄ + 0,01 M KSCN
- Rango de polarización: Desde (E_{CORR} - 0,1 V) hasta -0,1 V_{ESS}
- Temperatura de ensayo: 30 °C

Si bien la norma recomienda realizar ensayos a 25 °C, se optó por realizarlos a 30 °C ya que es la mínima temperatura a la cual puede trabajar adecuadamente el termostato elegido (Julabo modelo MC (v.2)). Estudios anteriores muestran que, en el caso de materiales sensitizados, el método es sensible a variaciones en la temperatura [31]. Si bien la norma recomienda utilizar una temperatura de 25 °C, aclara que esto puede modificarse en caso de ser necesario. Por otro lado, todas las mediciones se realizaron con aireación natural ya que, como se mencionó en la introducción, se verificó que no existen variaciones significativas entre los resultados obtenidos en ensayos con aireación natural y aquellos en los que se realiza el burbujeo de nitrógeno.

Previo a la realización de los ensayos, las probetas fueron enmascaradas, en un extremo, con una laca resistente al medio, de tal forma que el área expuesta durante los ensayos fue aproximadamente constante. Luego, para los cálculos finales, el área exacta expuesta al medio fue medida con calibre.

Todas las mediciones se realizaron por quintuplicado. Para esto, se trabajó con un potencióstato Autolab modelo PGSTAT302. En cuanto a la celda de trabajo, se utilizó una celda electroquímica de 500 mL adaptada para utilizar en el termostato. Como electrodo de referencia se utilizó uno de Hg/HgSO₄ (sat) (mercurio y sulfato de mercurio saturado) y como contra electrodo una barra de grafito. En la Figura 3.4 puede observarse una imagen de la celda montada con el electrodo de trabajo, de referencia y contraelectrodo.

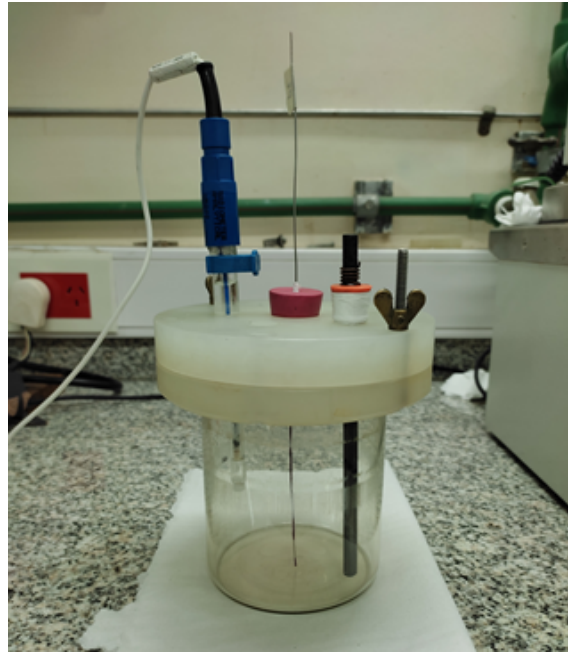


Figura 3.4: Celda de trabajo utilizada, montada con los electrodos.

3.3. Ensayo en ácido oxálico - ASTM A 262 (Práctica A)

A partir de los alambres tratados térmicamente, se cortaron probetas de aproximadamente 1" de largo y fueron incluidas en resina acrílica y baquelita, según disponibilidad, por un proceso de inclusión en caliente. Luego, se utilizaron papeles abrasivos de malla #220, #400, #600 y #1500 para preparar la superficie a ensayar. En la Figura 3.5 se pueden observar las probetas incluidas luego de ser ensayadas.

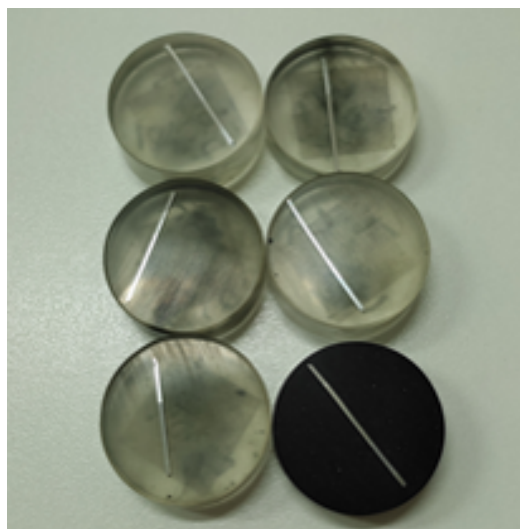


Figura 3.5: Probetas incluidas para la realización de los ensayos en ácido oxálico.

Con respecto a las condiciones de trabajo, se utilizaron las indicadas en la norma ASTM A 262 (práctica A), es decir [21]:

- Solución de ensayo: Ácido oxálico 10 %
- Corriente aplicada: 1 A/cm²
- Duración del ensayo: 1,5 min

Se trabajó con una celda de aplicación *in situ* en la cual las muestras incluidas se sujetan a la celda según se esquematiza en la Figura 3.6. Para la aplicación de la corriente se utilizó una fuente marca Kenwood modelo PW18-2 y como contra electrodo una barra de grafito. Todos los ensayos fueron realizados bajo campana y solamente se realizó un único ensayo por condición.



Figura 3.6: Celda utilizada para la realización de los ensayos en ácido oxálico.

3.4. Ensayo de pérdida de peso en ácido nítrico a ebullición - ASTM A 262 (Práctica C)

De manera similar al caso anterior, se procedió a cortar las probetas a partir de los alambres que fueron sometidos previamente a tratamientos térmicos. No obstante, se consideró el acabado superficial de los extremos de las probetas y, siguiendo las indicaciones de la norma correspondiente, se eliminó todo el material deformado durante el proceso de corte por cizallamiento [21]. Para esto, se utilizaron papeles abrasivos de malla #220 y #400. En este caso la norma permite ensayar hasta un máximo de tres probetas a la vez, por lo cual los ensayos se realizaron por triplicado y, con el fin de la identificación, se utilizaron diferentes largos.

La solución utilizada fue HNO_3 65 % y, en este caso, se debieron realizar modificaciones a la duración del ensayo, el cual por norma debe ser de cinco periodos de 48 h. Este cambio se debe a qué, al tratarse de probetas tan pequeñas, la exposición prolongada a este medio altamente corrosivo las disolvería completamente. Por esta razón se decidió optar por un único periodo de 24 h.

Para estos ensayos, se utilizó un matraz Erlenmeyer de 500 mL y se fabricó un condensador tipo “dedo frío”, siguiendo el diseño especificado en la norma [21]; y un calentador eléctrico de contacto para mantener la solución a ebullición. Todos los ensayos se realizaron bajo campana. Para medir la pérdida de peso se utilizó una balanza analítica marca Ohaus con una resolución de 0,1 mg. En la Figura 3.7 se puede ver una imagen del dispositivo experimental.



Figura 3.7: Matraz y condensador utilizados en los ensayos de pérdida de peso.

3.5. Ensayos de tracción a velocidad de deformación lenta

Se efectuaron ensayos con la técnica de tracción a velocidad de deformación lenta (SSRT, *Slow Strain Rate Testing*) en un medio con contenido de tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), donde es conocido que se presenta el fenómeno de SCC [14–19]. Estos ensayos se realizaron con el fin de conocer la correlación entre susceptibilidad a SCC *vs.* grado de sensitizado, comparando en todos los casos el comportamiento en el medio *vs.* aire.

Para los ensayos de tracción en aire se utilizó una velocidad de deformación de 10^{-4} s^{-1} y se realizó una única medición por condición. Por otro lado, los ensayos de tracción en el medio se realizaron como mínimo por duplicado en $10^{-4} \text{ M Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ a una velocidad de deformación de 10^{-6} s^{-1} y a potencial de circuito abierto, condiciones utilizadas en otros trabajos [15, 16].

Todos los ensayos se realizaron utilizando una máquina de tracción universal EMIC con celda de carga de 20 kN. Para los ensayos de SCC se utilizó una celda electroquímica de vidrio borosilicato adaptada a la geometría de las probetas. Se midió E_{CORR} durante todos los ensayos, con un potenciostato marca nanoTeq modelo TEQ_04. En la Figura 3.8 puede observarse una imagen del equipo y celda utilizados para los ensayos.

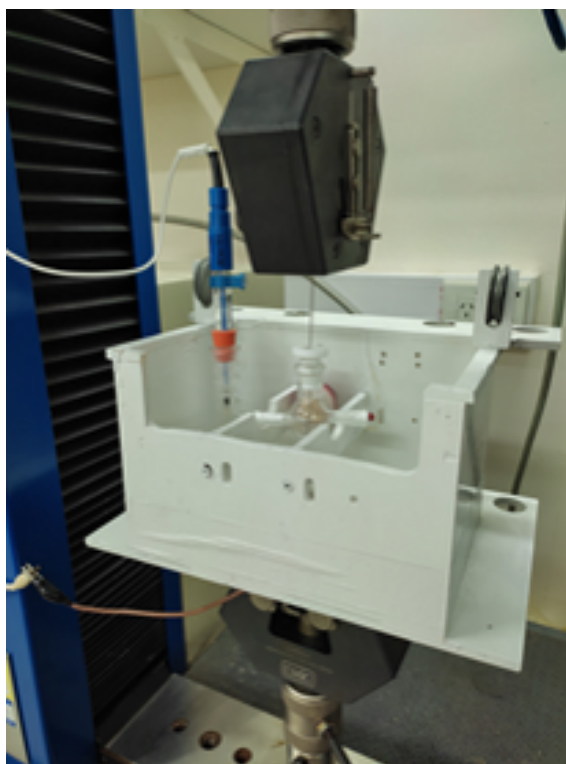


Figura 3.8: Probeta de acero inoxidable AISI 304 traccionada a deformación constante en un medio con contenido de tiosulfato.

3.6. Observación metalográfica

A fin de obtener un análisis más exhaustivo y completo, en todas las instancias se llevaron a cabo observaciones metalográficas con el objetivo de evaluar la condición microestructural de las probetas después de los ensayos.

En el caso de las mediciones de DL-EPR, ensayos de pérdida de peso y ensayos de tracción, las observaciones se realizaron en un Microscopio Electrónico de Barri-

do (FEI Quanta 200 o Philips 505, según disponibilidad). Las probetas de ensayo en ácido oxálico se observaron en un microscopio óptico marca Olympus modelo BX60M.

3.7. Análisis estadístico de los resultados

Finalmente, para los ensayos DL-EPR y de pérdida de peso, se calcularon parámetros estadísticos, como el valor medio, la desviación estándar y el intervalo de confianza (IC) del 95 % para cada una de las muestras con el propósito de utilizarlos para las diversas comparaciones realizadas entre muestras, a partir del procedimiento detallado en la Figura 3.9.

El criterio utilizado fue el siguiente, si los intervalos de confianza del 95 % de dos muestras no se superponían, las muestras se consideraban significativamente diferentes; por otro lado, si se superponían, se utilizaba una prueba de hipótesis a fin de determinar si las mismas eran significativamente diferentes o no. Las pruebas de hipótesis asumen que se cumple la hipótesis nula (H_0), que en este caso establece que entre las muestras consideradas no existen diferencias estadísticamente significativas y las diferencias observadas se atribuyen al azar. Para este trabajo, se consideró el rechazo de H_0 con un nivel de confianza del 95 % como prueba suficiente de que existían diferencias significativas entre las muestras consideradas. Por otra parte, no rechazar H_0 con un nivel de confianza del 95 % se consideró prueba suficiente de que no había diferencias entre las muestras. Se utilizaron las pruebas de hipótesis *t de Student* y *t de Welch*, según si las varianzas de las muestras fueron similares o no, conforme a lo obtenido de la prueba de homogeneidad de varianzas de Levene. Los estadísticos, IC, pruebas de hipótesis y estimaciones del tamaño de la muestra mediante análisis de potencia se obtuvieron por medio de códigos en lenguaje de programación Python. De esta forma fue posible obtener el valor *p*, el cual representa la probabilidad de observar un resultado igual o más extremo que el observado en los datos cuando H_0 es verdadera. En este caso, un valor de *p* menor a 0,05 implica el rechazo de H_0 (nivel de significación del 5 %). Caso contrario, H_0 se mantiene.

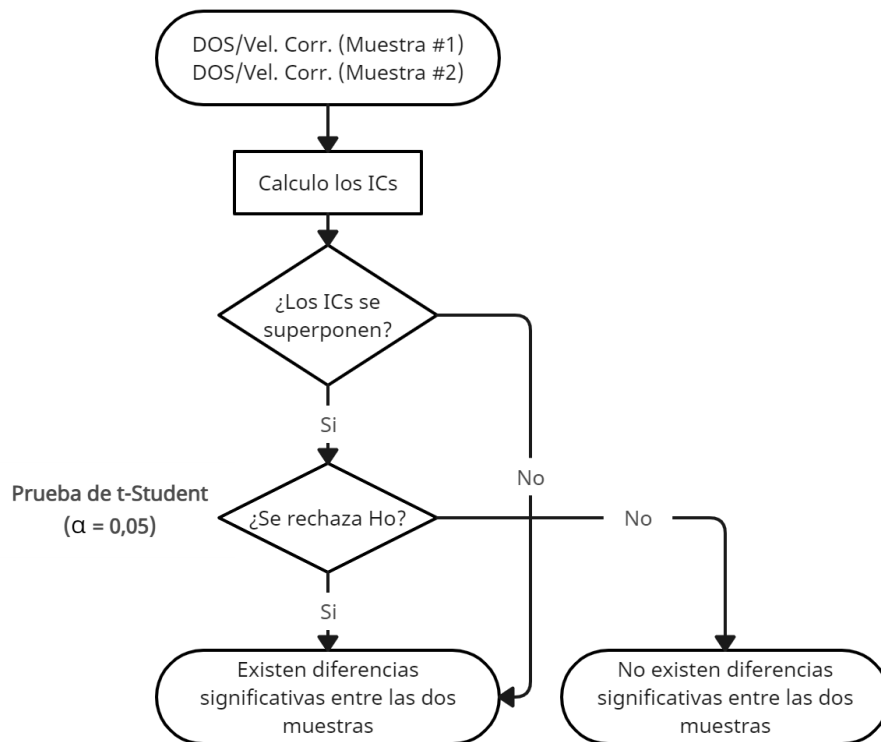


Figura 3.9: Procedimiento aplicado para comparar dos muestras de datos.

Capítulo 4

Resultados y discusión

4.1. Mediciones de DL-EPR

Se efectuaron mediciones DL-EPR a las probetas con diferentes condiciones de tratamiento térmico y se compararon sus resultados a fin de evaluar la capacidad del método para discernir entre materiales con diferentes grados de sensitizado. En las Figuras 4.1 a 4.6 se pueden observar las curvas obtenidas mediante las condiciones especificadas en el capítulo anterior. Los ensayos se efectuaron por quintuplicado y, en todos los casos, el método mostró una aceptable reproducibilidad.

Tal como se esperaba, de acuerdo con la bibliografía [5, 23, 31, 40], el pico de densidad de corriente de activación (i_a) toma aproximadamente el mismo valor para todas las condiciones evaluadas, mientras que el pico de densidad de corriente de reactivación (i_r) varía en función del tipo de tratamiento térmico. En el caso de las probetas solubilizadas no se presenta un pico de reactivación, manteniéndose una corriente constante hasta llegar al potencial de corrosión previamente observado. En contraste, en las probetas sensitizadas se observa la aparición de un pico de reactivación cuyo valor se encuentra influenciado por el tiempo de tratamiento térmico. Este pico experimenta un rápido aumento en las probetas expuestas durante 0,5 h a temperatura, y luego se vuelve prácticamente constante después de 2 h de exposición. Se atribuye este comportamiento al hecho de que la mayoría de los carburos ya habrían precipitado y se alcanzó el máximo empobrecimiento en cromo a esta temperatura [9,39]. En las probetas desensitizadas se obtuvieron, en cambio, valores de i_r en promedio cercanos a los de las probetas solubilizadas, aunque en algunos ensayos se midieron algunos picos de reactivación de baja densidad de corriente.

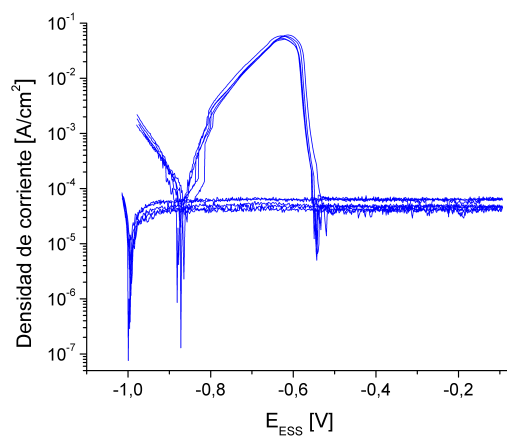


Figura 4.1: Mediciones DL-EPR sobre probetas SA.

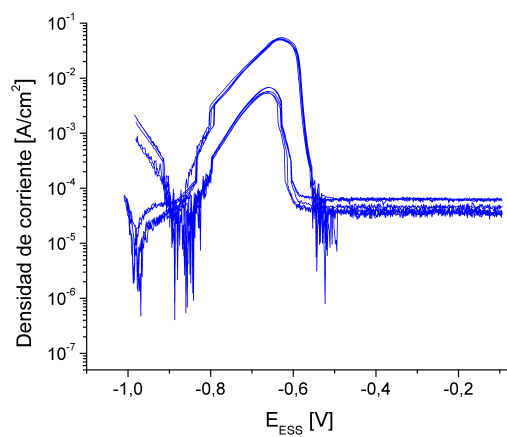


Figura 4.2: Mediciones DL-EPR sobre probetas S(0,5h).

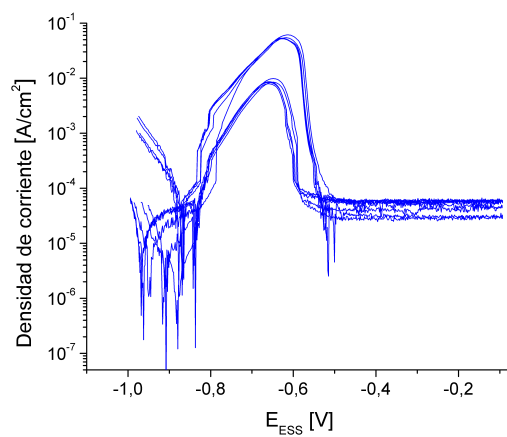


Figura 4.3: Mediciones DL-EPR sobre probetas S(1h).

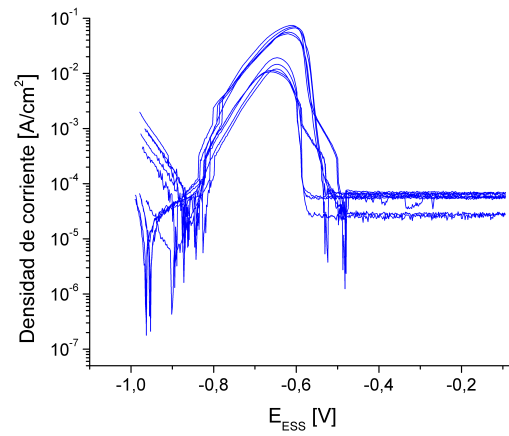


Figura 4.4: Mediciones DL-EPR sobre probetas S(2h).

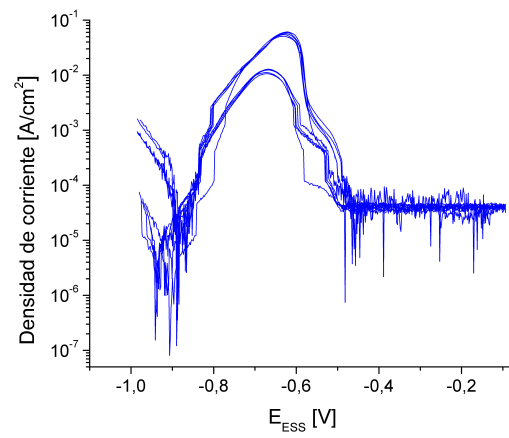


Figura 4.5: Mediciones DL-EPR sobre probetas S(10h).

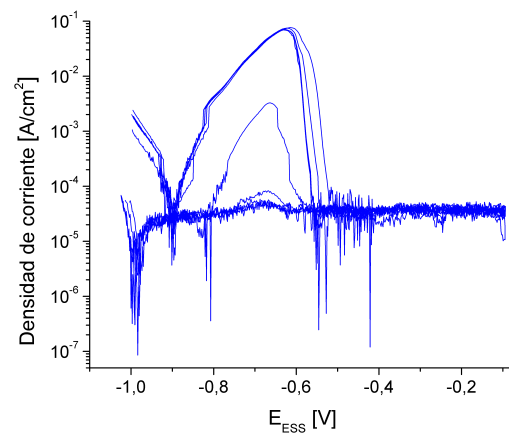


Figura 4.6: Mediciones DL-EPR sobre probetas DS.

La Figura 4.7 exhibe un gráfico que representa los valores de DOS (i_r/i_a), obtenidos para las diversas condiciones evaluadas. Este gráfico proporciona una visualización más clara de las variaciones que se presentan en relación con el tiempo de tratamiento térmico. En el gráfico se incluyen intervalos de confianza del 95 % (IC) para los diferentes grupos de muestras, obtenidos mediante códigos en lenguaje de programación Python. A partir de estos, podemos considerar que las muestras SA, S(0,5h), S(1h) y S(2h) son significativamente diferentes dado que dichos intervalos no se superponen en ninguno de los casos. Por otro lado, el IC de condición S(2h) contenía al de la condición S(10h). Al realizar la prueba *t de Student* no se rechazó H_0 con un valor p de 0,83; por lo cual se considera que no existen diferencias estadísticamente significativas entre dichas muestras. En relación con las probetas desensitizadas, se puede afirmar que el tratamiento térmico aplicado ha logrado su objetivo. Al comparar los intervalos de confianza de las probetas DS y S(2h), se observa que no se superponen, lo cual indica que son muestras significativamente distintas. Por otro lado, las muestras SA y DS se consideran estadísticamente equivalentes, ya que sus intervalos de confianza se superponen en su totalidad y la prueba *t de Student* no rechazó H_0 con un valor p de 0,79.

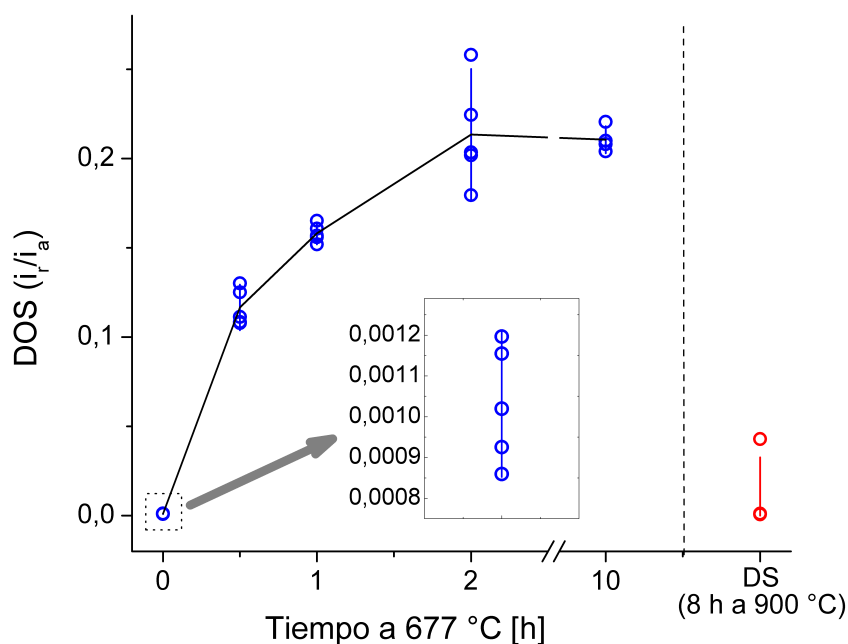


Figura 4.7: Grado de sensitizado en función del tiempo de tratamiento a 677 y 900 °C, evaluado mediante el método DL-EPR, para un acero AISI 304. Resultados individuales e intervalo de confianza del 95 %.

Teniendo en cuenta los valores de DOS obtenidos y el criterio de evaluación especificado en la norma [23], los resultados obtenidos para las probetas SA son acordes a los esperados para un material no sensitizado. Por otra parte, en las probetas S(0,5h), S(1h), S(2h) y S(10h) se obtuvieron valores de DOS mayores a

0,05; lo cual se correlaciona con la condición microestructural de estas muestras. Las probetas DS mostraron valores de DOS por debajo de 0,05 y, en su mayoría, por debajo de 0,01; lo cual se atribuiría a probetas levemente sensibilizadas y no sensibilizadas, resultados acordes a los esperados.

4.1.1. Observación posterior a las mediciones DL-EPR

Luego de los ensayos DL-EPR se realizaron observaciones metalográficas en SEM, debido a la geometría cilíndrica de las muestras no permite la correcta observación mediante un microscopio óptico.

En la Figura 4.8 se muestra el estado de una probeta SA luego del ensayo DL-EPR. Es posible observar una estructura tipo escalonada o *step*, en la cual se pueden diferenciar los granos debido a que se atacaron a diferentes velocidades. Esta situación se condice con el estado metalúrgico del material y con la evaluación realizada por DL-EPR, en la cual se clasificó al material como no sensibilizado. Se pueden apreciar también la presencia de pequeñas picaduras, de diámetro menor a $1\mu\text{m}$.

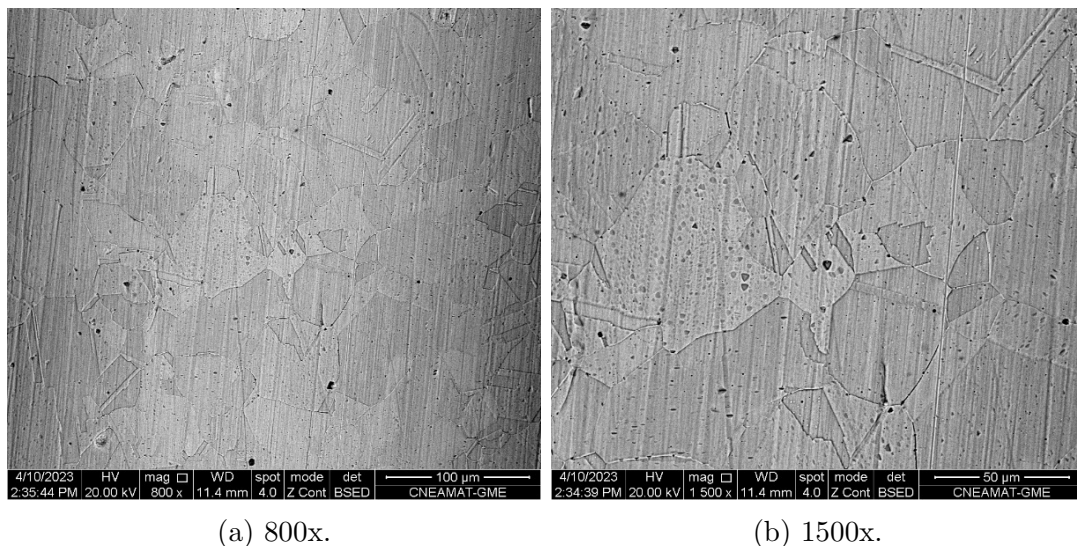


Figura 4.8: Observación en SEM de probeta SA posterior al ensayo DL-EPR.

En las Figuras 4.9 a 4.12 se presentan las imágenes del estado de las probetas S(0,5h), S(1h), S(2h) y S(10h) luego del ensayo DL-EPR. Se puede observar la formación de una estructura característica conocida como trinchera o *ditch*, es decir, donde los bordes de grano han sido atacados. Se aprecia que el ataque fue más leve en la probeta S(0,5h) donde se pueden observar varios granos que no están completamente rodeados de surcos. En las demás condiciones se observa una estructura con casi la totalidad de sus granos completamente rodeados por surcos. Esta situación se condice con el estado metalúrgico de los materiales y con la evaluación realizada por la técnica DL-EPR, en la cual los casos fueron clasificados como sensibilizados con DOS crecientes con el tiempo de tratamiento térmico. Se pueden apreciar también la presencia de pequeñas picaduras.

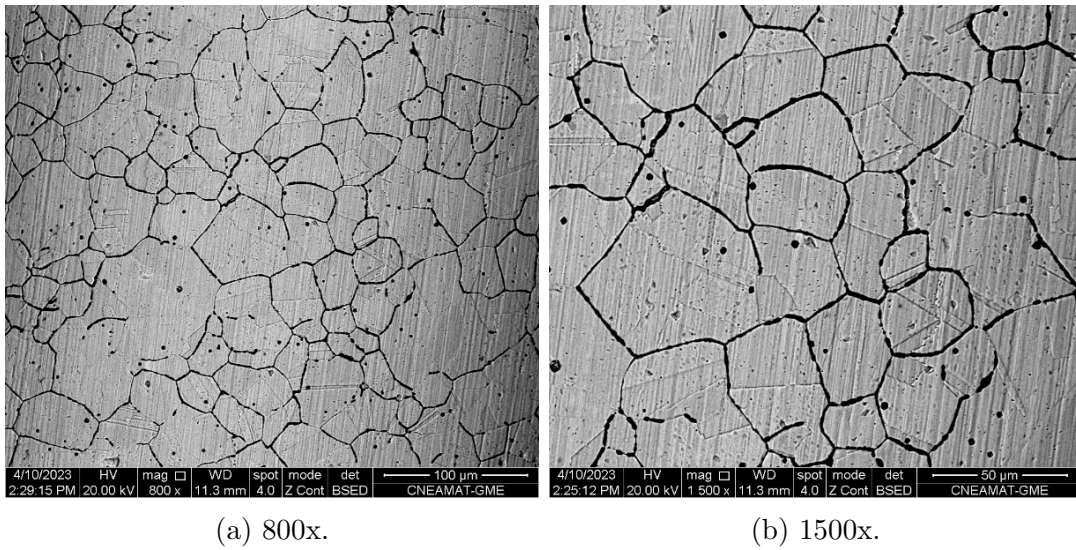


Figura 4.9: Observación en SEM de probeta S(0,5h) posterior al ensayo DL-EPR.

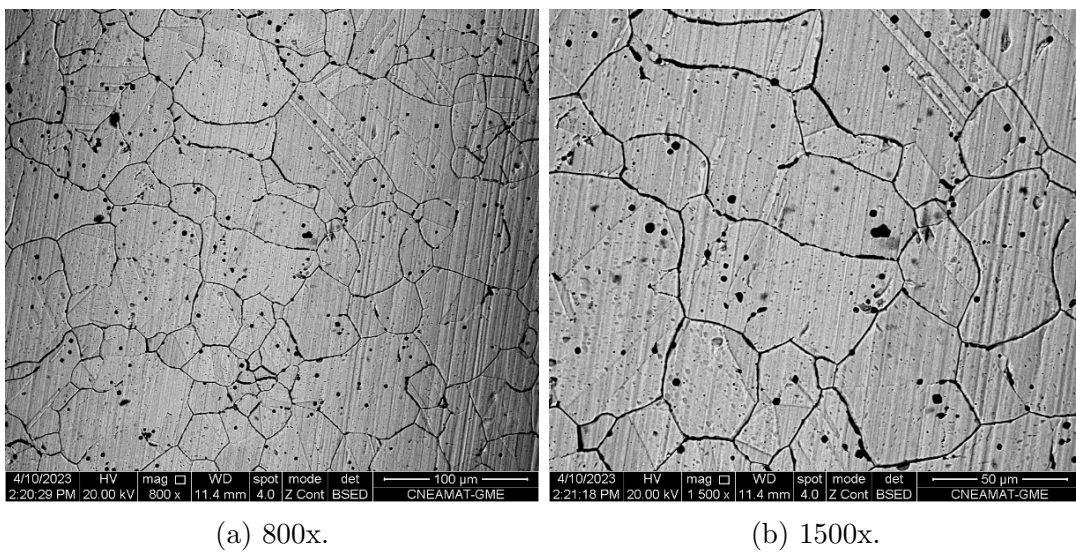


Figura 4.10: Observación en SEM de probeta S(1h) posterior al ensayo DL-EPR.

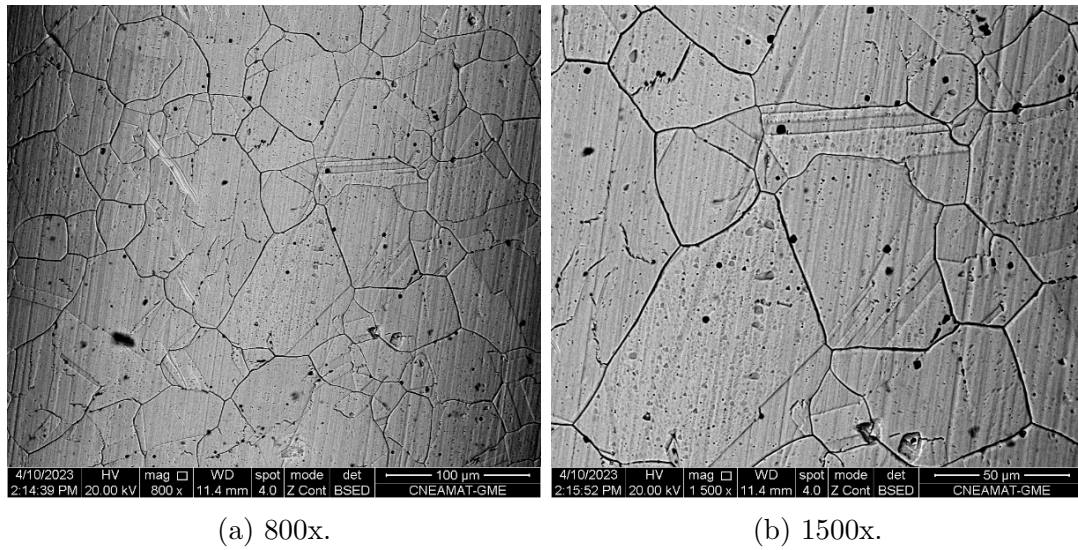


Figura 4.11: Observación en SEM de probeta S(2h) posterior al ensayo DL-EPR.

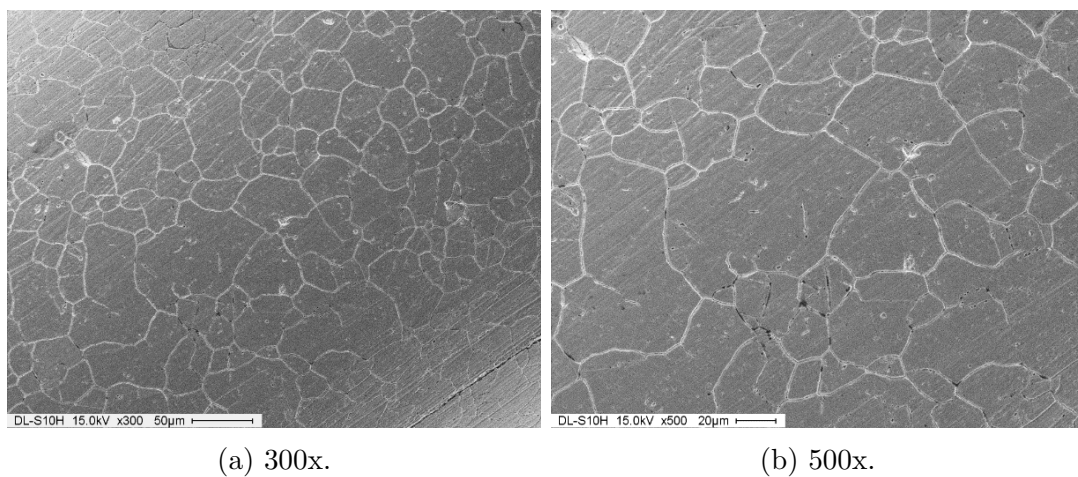


Figura 4.12: Observación en SEM de probeta S(10h) posterior al ensayo DL-EPR.

En la Figura 4.13 se muestra el estado de una probeta DS luego del ensayo DL-EPR. Se puede observar un ligero ataque tanto en borde como en el seno de estos; posiblemente debido a la disminución generalizada del contenido de cromo, causada por la precipitación de carburos y la homogeneización del contenido de cromo en la superficie. Esta situación se condice con el estado metalúrgico del material y con la evaluación realizada por DL-EPR, en la cual se clasificó al material como levemente sensitizado. Se pueden apreciar también la presencia de algunas picaduras.

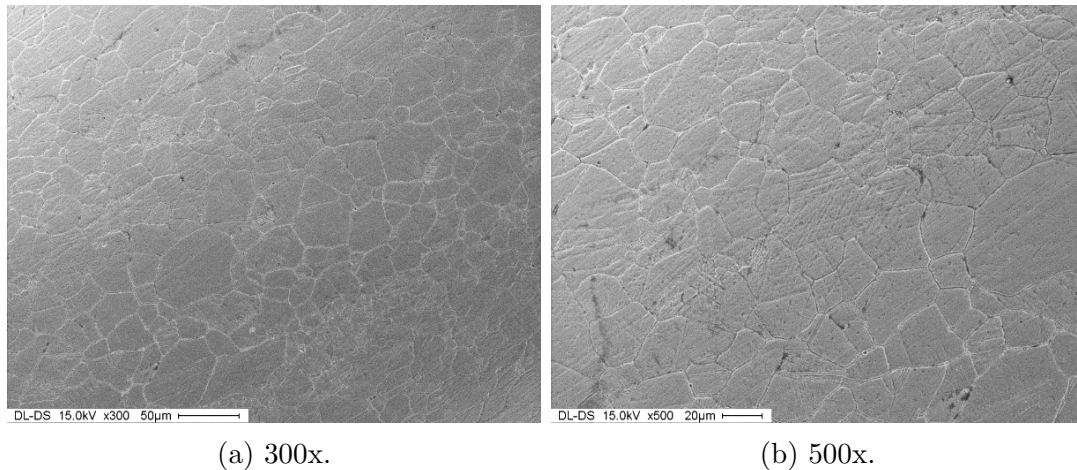
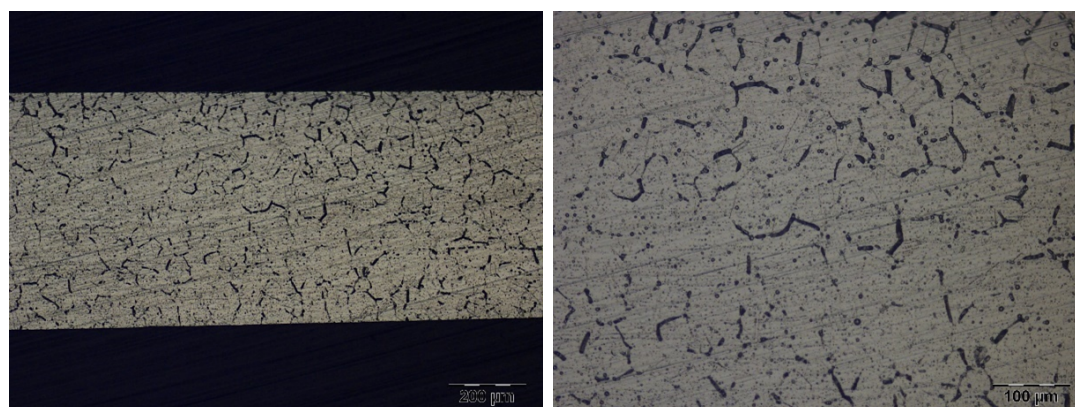


Figura 4.13: Observación en SEM de probeta DS posterior al ensayo DL-EPR.

4.2. Ensayos en ácido oxálico

Se efectuaron ensayos en ácido oxálico en las diferentes condiciones investigadas con el fin de establecer una correlación entre los resultados obtenidos y los obtenidos mediante el método DL-EPR. Posteriormente, se realizaron observaciones metalográficas después de llevar a cabo el ataque y se compararon con los patrones establecidos en la norma [21]. Se realizó un único ensayo por cada condición estudiada y, en todos los casos, se utilizó un microscopio óptico para la captura de las imágenes.

En la Figura 4.14 se puede observar el estado de una probeta SA luego de ser ensayada en ácido oxálico. En la misma se puede observar una estructura intermedia o *dual*, la cual presenta surcos entre sus límites de grano, pero ningún grano completamente rodeado; la indicación normativa establece que esta condición es aceptable y en consecuencia el material no sería considerado como sensitizado. Esta situación se condice con los resultados obtenidos por el método DL-EPR, donde se clasificó al material como no sensitizado. Se pueden apreciar también la presencia de algunas picaduras.

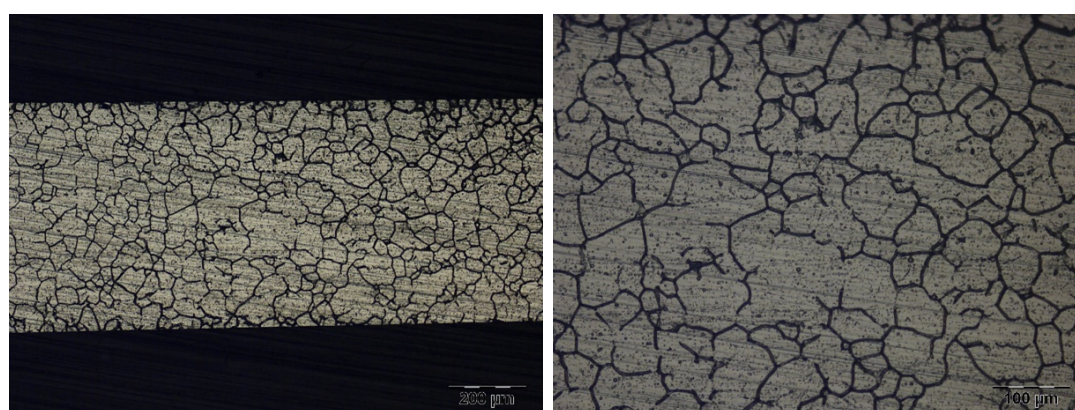


(a) 100x.

(b) 200x.

Figura 4.14: Probeta SA observada en microscopio óptico posterior al ensayo en ácido oxálico.

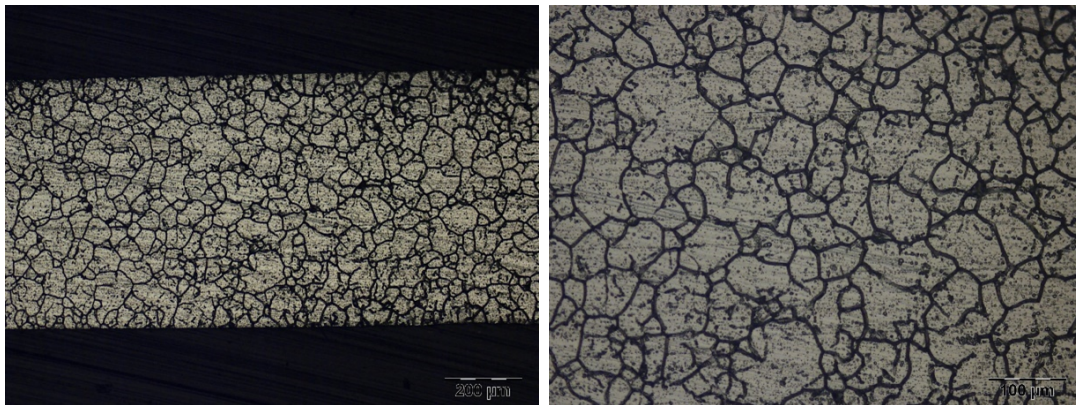
En las Figuras 4.15 a 4.18 se muestra el estado de las probetas S(0,5h), S(1h), S(2h) y S(10h) luego de ser ensayadas en ácido oxálico. Se puede apreciar, en todos los casos, una estructura tipo trinchera o *ditch*, es decir, con uno o más granos con sus bordes completamente atacados y con la presencia de algunas picaduras; situación que se condice con los resultados obtenidos mediante el método DL-EPR (sensitizadas). Al igual que lo obtenido en los ensayos DL-EPR, las muestras presentan un mayor ataque a mayores tiempos de tratamiento térmico; es decir, surcos de mayor espesor y cantidad más elevada de granos con sus bordes completamente atacados. Por otro lado, dado que este ensayo se utiliza como un método de aceptación del material y no como un método de rechazo, es necesario completar el estudio de estas probetas con ensayos adicionales, como la medición de pérdida de peso en ácido nítrico a ebullición.



(a) 100x.

(b) 200x.

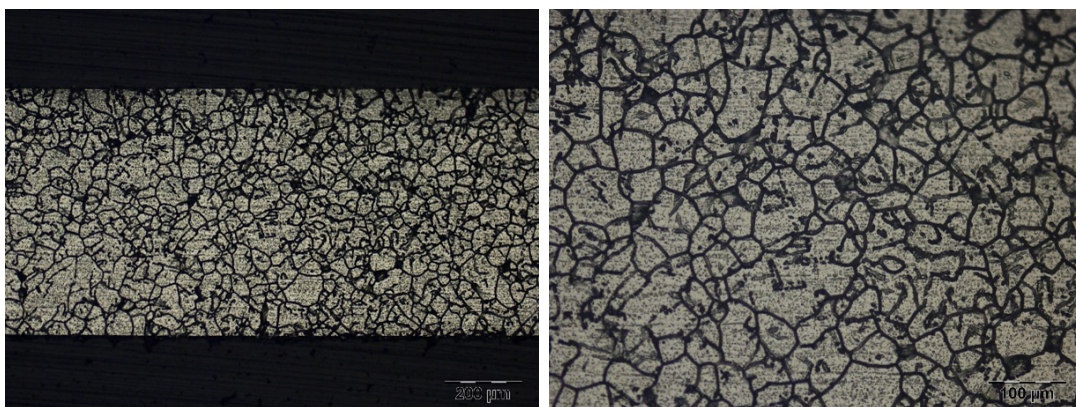
Figura 4.15: Probeta S(0,5h) observada en microscopio óptico posterior al ensayo en ácido oxálico.



(a) 100x.

(b) 200x.

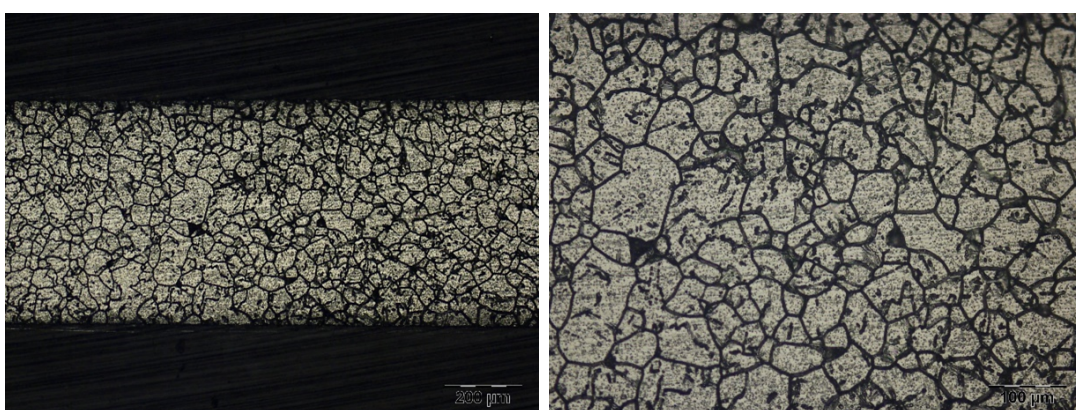
Figura 4.16: Probeta S(1h) observada en microscopio óptico posterior al ensayo en ácido oxálico.



(a) 100x.

(b) 200x.

Figura 4.17: Probeta S(2h) observada en microscopio óptico posterior al ensayo en ácido oxálico.



(a) 100x.

(b) 200x.

Figura 4.18: Probeta S(10h) observada en microscopio óptico posterior al ensayo en ácido oxálico.

En la Figura 4.19 se puede observar el estado de una probeta DS luego de ser ensayada en ácido oxálico. En la misma se puede observar una estructura totalmente atacada, con aspecto de corrosión uniforme. Este resultado puede justificarse debido a que, si bien el contenido de cromo en solución sólida se homogeneizó, gran cantidad de cromo precipitó en forma de carburos de cromo durante el tratamiento térmico, lo que redujo abruptamente su contenido en solución sólida, llegando a valores por debajo del mínimo requerido. Debido a la escasez de estudios similares en esta condición específica, no se han encontrado investigaciones comparables. Esta situación se condice con el estado metalúrgico del material.

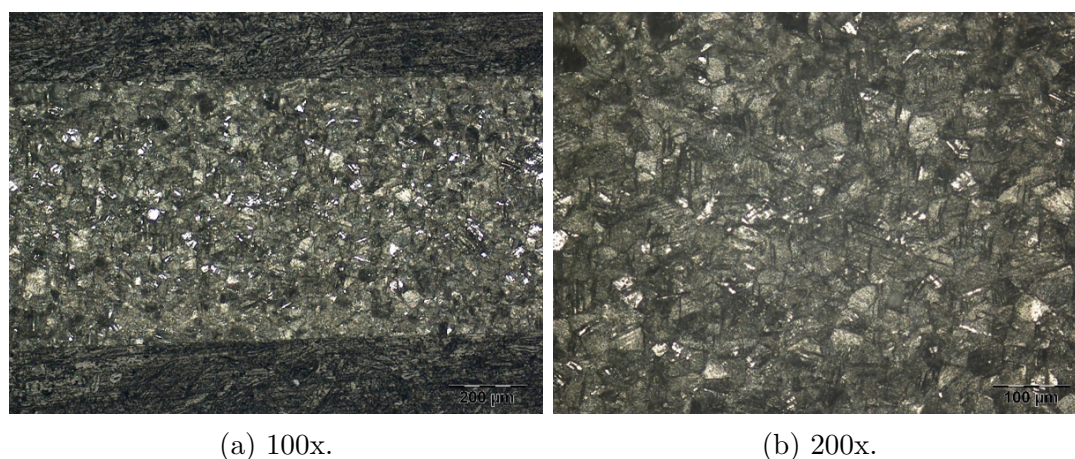


Figura 4.19: Probeta DS observada en microscopio óptico posterior al ensayo en ácido oxálico.

4.3. Ensayos de pérdida de peso en ácido nítrico a ebullición

Se efectuaron ensayos de pérdida de peso en ácido nítrico a ebullición a las diferentes condiciones bajo estudio, tomando en cuenta las consideraciones especificadas en el capítulo anterior. Los resultados se correlacionaron con los obtenidos por el método DL-EPR y sirvieron para complementar los resultados obtenidos mediante los ensayos en ácido oxálico. En este caso, los ensayos se realizaron por triplicado y mostraron una aceptable reproducibilidad.

En la Figura 4.20 se presentan los valores de pérdida de peso obtenidos para las diferentes condiciones evaluadas. Se puede apreciar que, al igual que en los ensayos de DL-EPR, los resultados obtenidos en las probetas sensitizadas se ven afectados por el tiempo de tratamiento térmico, mostrando un aumento en la velocidad de corrosión a medida que aumenta el tiempo del tratamiento térmico. Además, en el gráfico se incluyeron intervalos de confianza del 95 % para las diferentes muestras bajo estudio; a partir de los cuales es posible afirmar que las muestras SA, S(0,5h), S(1h), S(2h) y S(10h) son significativamente diferentes, debido a que sus IC no se

superponen; a excepción de los IC de las condiciones S(1h) y S(2h), los cuales se superponen. Al realizar la prueba *t de Student* se rechazó H_0 con un valor p de 0,028. Del mismo modo, si bien los intervalos de confianza de las muestras SA y DS se encuentran superpuestos, al realizar la prueba *t de Student* se obtuvo un valor p de 0,016, por lo cual se rechaza H_0 y las muestras se consideran estadísticamente diferentes.

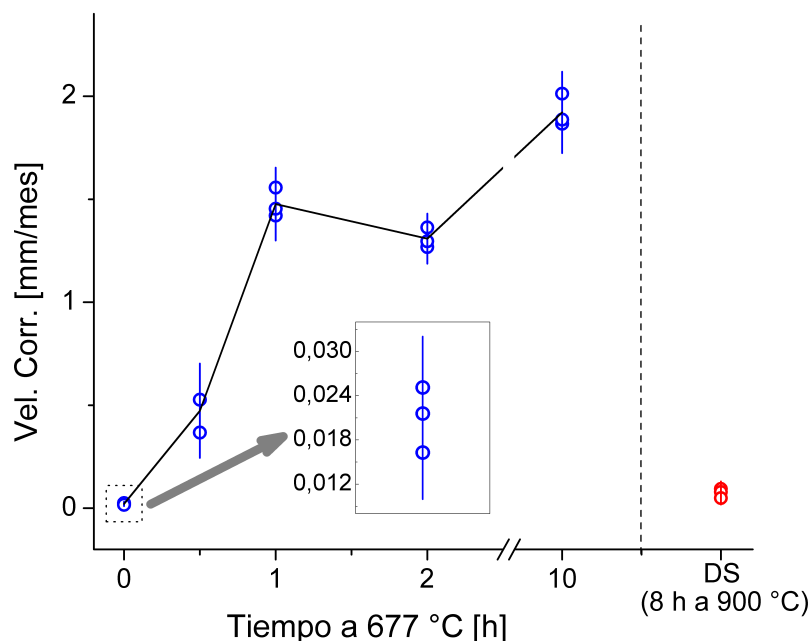


Figura 4.20: Velocidad de corrosión en función del tiempo de tratamiento a 677 y 900 °C, evaluada mediante la norma ASTM A 262 (práctica C), para un acero AISI 304. Resultados individuales e intervalo de confianza del 95 %.

Como se mencionó en la introducción, la norma ASTM A 262 no especifica un umbral de pérdida de peso por arriba del cual el material se considera sensitizado. Por lo cual, a fin de dar una clasificación de los materiales a partir de este método, se utilizaron valores de umbral recomendados en bibliografía [1, 41]. En el caso del acero AISI 304, la velocidad de corrosión umbral se fija en 0,038 mm/mes. Cabe aclarar que esta velocidad de corrosión es una velocidad de corrosión promedio, debido a que la corrosión es localizada, es decir que la penetración en los límites de grano es mayor que en el seno de los mismos.

Teniendo en cuenta los valores de velocidad de corrosión obtenidos, los cuales se pueden observar en la Tabla 4.1, y el criterio de evaluación elegido para este trabajo, los valores obtenidos para las probetas SA son acordes a los esperados para un material no sensitizado, lo cual se correlaciona con los resultados obtenidos mediante el método DL EPR y el ensayo en ácido oxálico. Por otra parte, en las probetas S(0,5h), S(1h), S(2h) y S(10h) se obtuvieron valores de velocidad de corrosión mayores a 0,038 mm/mes, por lo cual, en todos los casos, se rechazaría el material y

se lo consideraría sensitizado; siendo estos resultados acordes a los obtenidos por los anteriores métodos. Por último, las probetas DS obtuvieron valores de velocidad de corrosión por encima del valor umbral, lo cual categoriza a estas probetas como sensitizadas; resultado no acorde con lo obtenido por el método DL-EPR. Sin embargo, es importante destacar que estas probetas podrían considerarse no sensitizadas y ser aceptadas si se utilizara un umbral de valor diferente, ya que los valores obtenidos no superan significativamente el valor máximo establecido en este estudio.

Condición	Velocidad de corrosión [mm/mes]			Media [mm/mes]	Desvío estándar [mm/mes]
	1°	2°	3°		
SA	0,0251	0,0216	0,0163	0,0209	0,0044
S(0,5h)	0,526	0,527	0,367	0,473	0,092
S(1h)	1,420	1,557	1,453	1,477	0,071
S(2h)	1,268	1,363	1,296	1,309	0,049
S(10h)	2,013	1,866	1,886	1,922	0,079
DS	0,094	0,079	0,049	0,074	0,023

Tabla 4.1: Valores y parámetros estadísticos de velocidad de corrosión obtenidos mediante la norma ASTM A 262 (práctica C), para un acero AISI 304 con diferentes tratamientos térmicos.

4.3.1. Observación posterior a los ensayos de pérdida de peso

Con el objetivo de verificar los resultados obtenidos y analizar la condición microestructural de las probetas luego de ser ensayadas se realizaron observaciones metalográficas. En todos los casos las imágenes fueron tomadas por SEM, debido a la geometría cilíndrica de las probetas.

En la Figura 4.21 se observa el estado de una probeta SA luego del ensayo de pérdida de peso. Se aprecia que la misma no sufrió ningún tipo de corrosión localizada, por lo cual la pérdida de peso obtenida se atribuye a un ataque generalizado en toda la superficie de la probeta. Esto categoriza al material como no sensitizado, situación que se condice con el estado metalúrgico del material, los resultados del método DL-EPR y el ensayo en ácido oxálico.

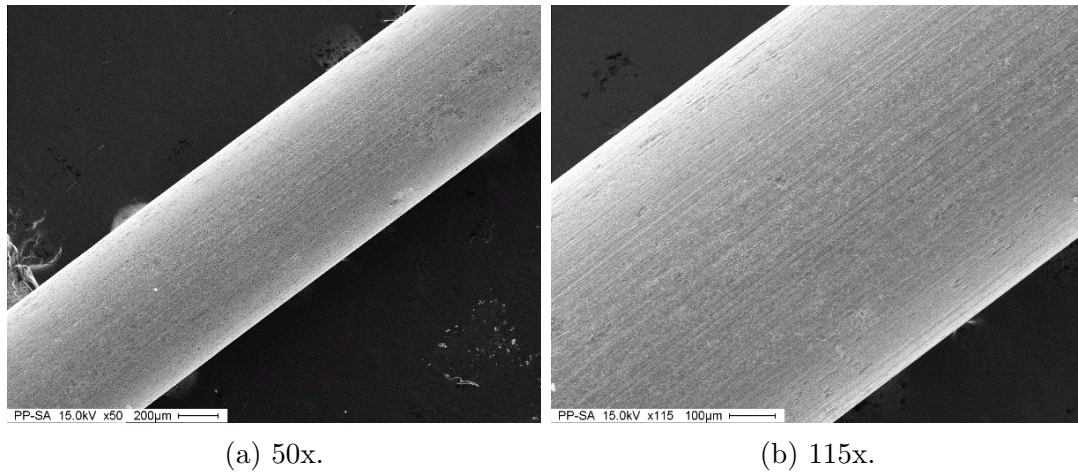


Figura 4.21: Observación en SEM de probeta SA posterior al ensayo de pérdida de peso.

En las Figuras 4.22 a 4.25 se puede observar el estado de las probetas S(0,5h), S(1h), S(2h) y S(10h) luego del ensayo de pérdida de peso. Se puede apreciar, en todos los casos, una estructura con ataque en sus límites de grano y zonas con desprendimiento de granos, característico de un material sensitizado. Este fenómeno puede ocurrir debido a la disolución completa de la zona intergranular, generando decohesión del grano y desprendimiento no faradaico de granos [42]. En este caso se puede observar una mayor cantidad de desprendimiento de granos en las probetas a las que se les aplico un tratamiento térmico más prolongado. Esta situación se condice con el estado metalúrgico de los materiales, las evaluaciones realizadas por DL-EPR y el ensayo en ácido oxálico, en las que se los clasificó como materiales sensitizados y con un DOS creciente a mayor tiempo de tratamiento térmico.

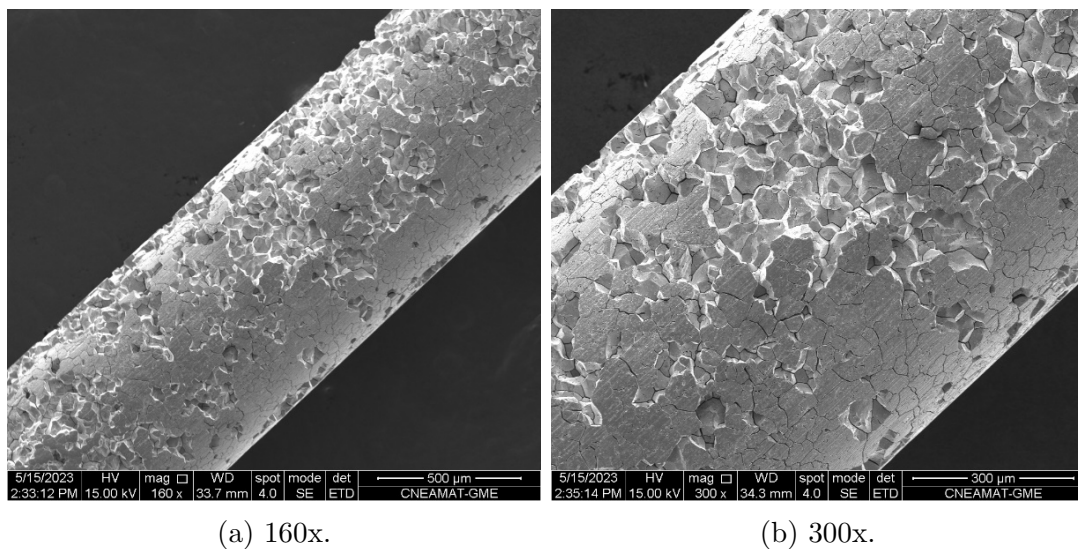


Figura 4.22: Observación en SEM de probeta S(0,5h) posterior al ensayo de pérdida de peso.

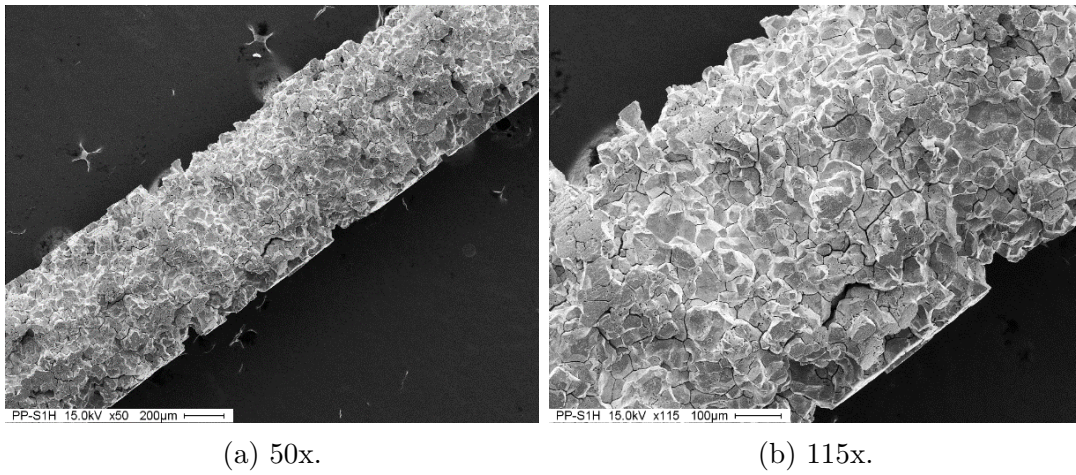


Figura 4.23: Observación en SEM de probeta S(1h) posterior al ensayo de pérdida de peso.

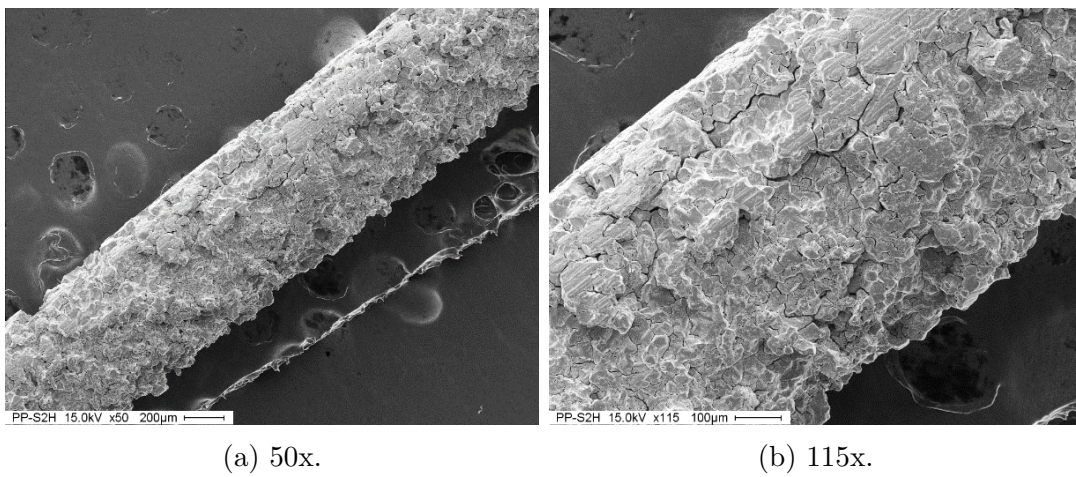


Figura 4.24: Observación en SEM de probeta S(2h) posterior al ensayo de pérdida de peso.

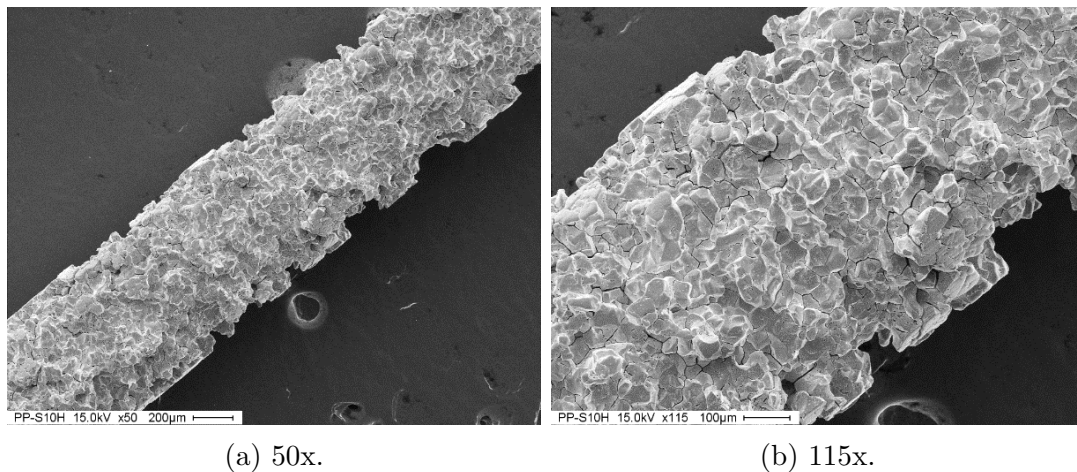


Figura 4.25: Observación en SEM de probeta S(10h) posterior al ensayo de pérdida de peso.

En la Figura 4.26 se muestra el estado de una probeta DS luego del ensayo de pérdida de peso. Es posible observar ataque en límite de grano y desprendimiento de granos en algunas zonas del material, aunque en este caso la cantidad de granos desprendidos es mucho menor que en las muestras sensibilizadas. Esto podría categorizar al material como sensibilizado o no, teniendo en cuenta el criterio de aceptación que se tome respecto al valor umbral de velocidad de corrosión.

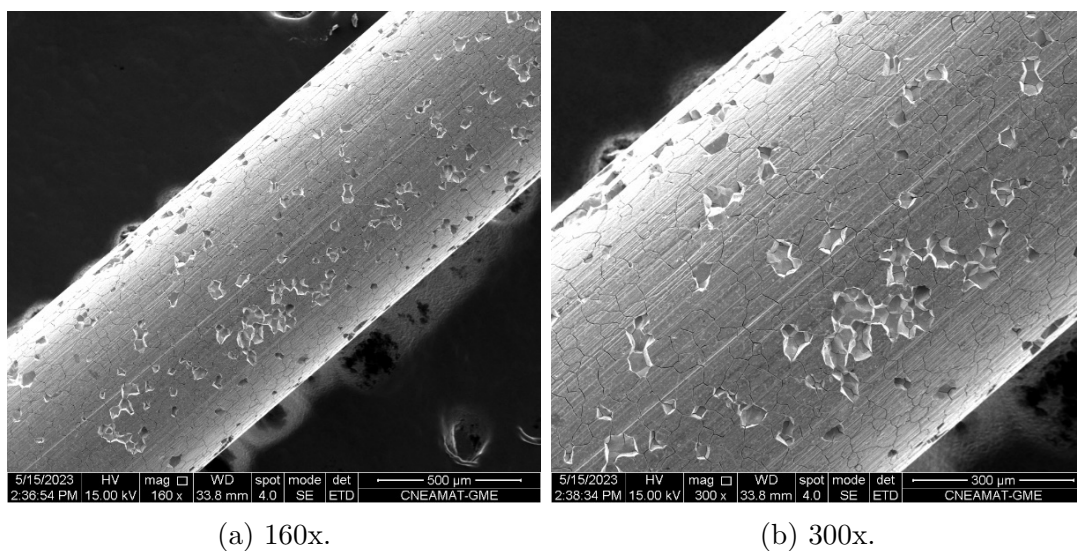


Figura 4.26: Observación en SEM de probeta DS posterior al ensayo de pérdida de peso.

4.4. Ensayos de tracción a velocidad de deformación lenta

Se realizaron ensayos de tracción a velocidad de deformación lenta a las diferentes condiciones bajo estudio, teniendo en cuentas los parámetros y consideraciones especificadas en el capítulo anterior. Los resultados obtenidos se correlacionaron con los obtenidos por el método DL-EPR y las prácticas estándar de la norma ASTM A 262. En este caso, los ensayos efectuados en el medio con tiosulfato se realizaron por duplicado, mientras que para los ensayos efectuados en aire se realizó una única medición.

En la Figura 4.27 se observa un gráfico de Tensión *vs.* Deformación en el cual figuran los resultados obtenidos para las diferentes condiciones evaluadas en el medio con contenido de tiosulfato; la Figura 4.28 muestra un detalle de la Figura 4.27. A partir de estos gráficos se puede observar que las probetas SA exhibieron un comportamiento a la fractura dúctil, evidenciado por una deformación a la rotura cercana al 60 % y una resistencia a la tracción alrededor de los 600 MPa. Estos valores son consistentes con la condición de no sensitizado y concuerdan con el estado metalúrgico del material, así como con los resultados obtenidos por otros métodos de evaluación. Por otro lado, se puede observar que las probetas S(0,5h), S(1h), S(2h) y S(10h) sufrieron corrosión bajo tensión en el medio utilizado, ya que se obtuvieron valores de deformación a la rotura y de resistencia a la tracción por debajo del 2 % y los 300 MPa. Estos resultados categorizan a los materiales como sensitizados, situación que se condice con el estado metalúrgico del material y con los resultados obtenidos por el método DL-EPR y las prácticas estándar de la norma ASTM A 262. Es importante destacar que en este caso los resultados de las probetas sensitizadas no mostraron una tendencia clara en función del tiempo de tratamiento térmico. Por su parte, las probetas DS exhibieron un comportamiento de fractura dúctil, evidenciado por valores de deformación por debajo del 45 % y resistencia a la tracción superiores a 500 MPa. Si bien estos resultados permiten distinguirlas de las probetas sensitizadas, no alcanzan valores similares a los de las probetas solubilizadas.

Durante los ensayos, el potencial de corrosión se mantuvo casi constante, en un valor de aproximadamente $-0,45 V_{\text{ESS}}$, hasta alrededor de 1 h antes de la fractura, donde comenzó a disminuir hasta finalizado el ensayo.

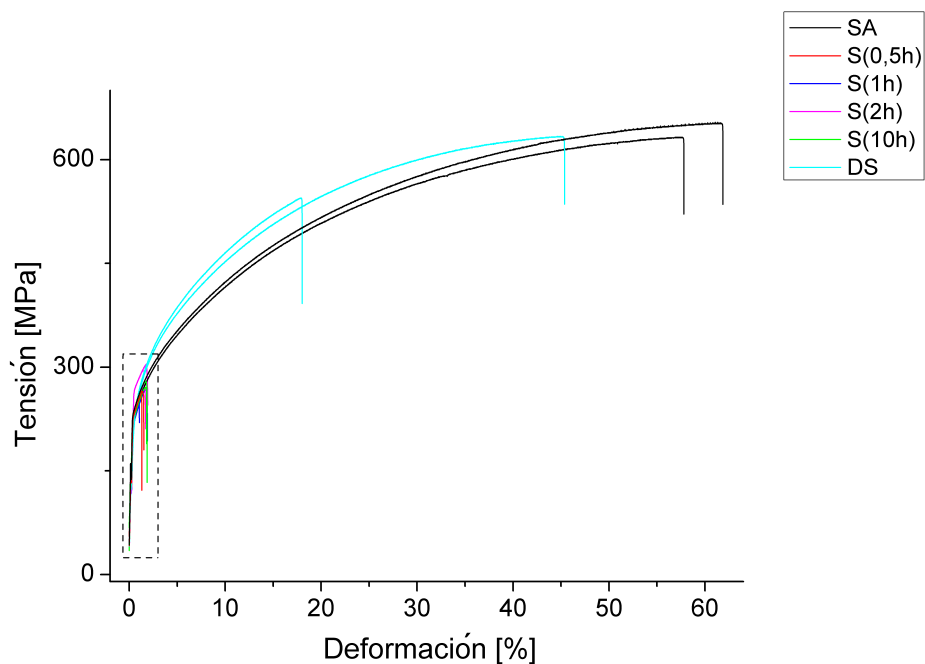


Figura 4.27: Curvas Tensión *vs.* Deformación en AISI 304 ensayado a deformación constante (10^{-6} s $^{-1}$) en solución 10^{-4} M de tiosulfato.

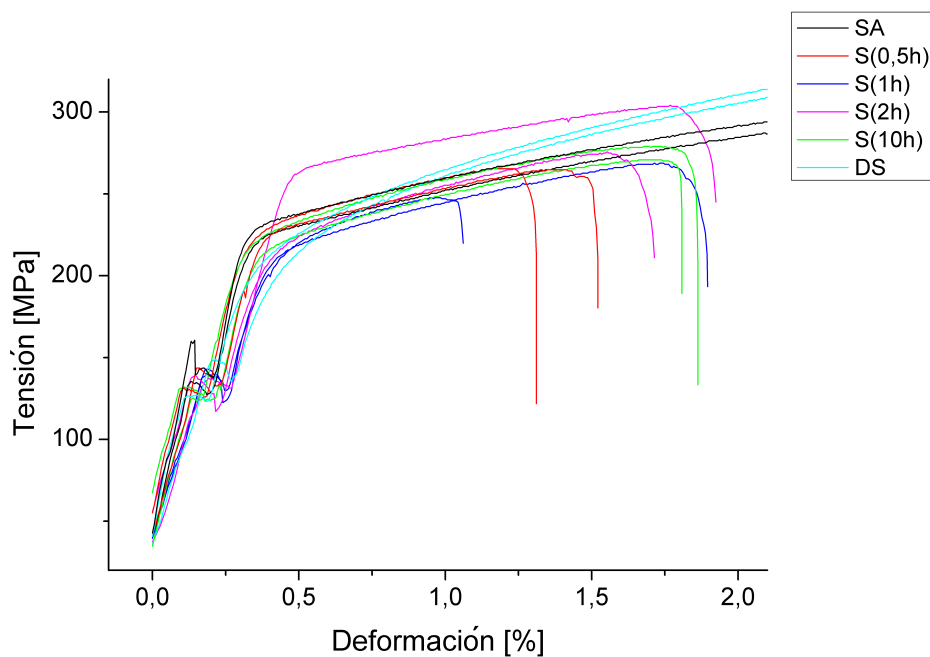


Figura 4.28: Curvas Tensión *vs.* Deformación en AISI 304 ensayado a deformación constante (10^{-6} s $^{-1}$) en solución 10^{-4} M de tiosulfato - Detalle.

La Figura 4.29 muestra el gráfico Tensión *vs.* Deformación obtenido a partir de los ensayos realizados en aire. Se puede observar que las probetas que antes sufrieron SCC, en el medio utilizado, fracturan aquí de forma dúctil, con valores de

deformación a la rotura de entre 50 - 60 % y una resistencia a la tracción alrededor de 600 MPa. Por otro lado, las probetas SA presentaron los mismos valores de ductilidad que los obtenidos en el medio con tiosulfato, al igual que las probetas DS, lo cual indicaría que en ninguno de estos casos se presenta SCC en la solución de tiosulfato.

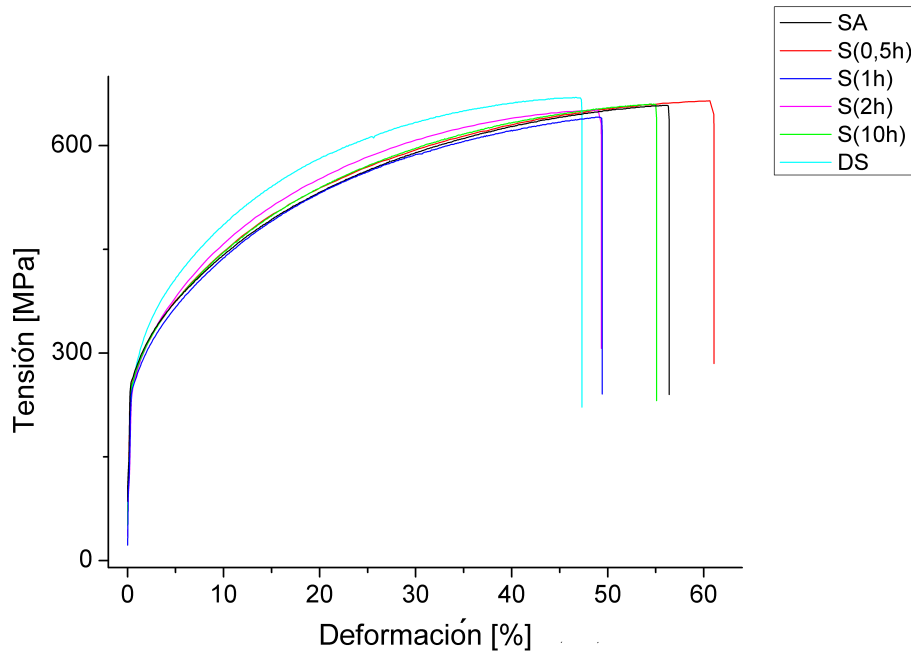


Figura 4.29: Curvas Tensión *vs.* Deformación en AISI 304 ensayado a deformación constante (10^{-4} s^{-1}) en aire.

Por último, a fin de evaluar la pérdida de ductilidad que sufrieron las probetas al ensayarse en el medio bajo estudio, se realizó un gráfico que muestra la razón entre la deformación plástica a la rotura en el medio ($E_{P,medio}$) con la deformación plástica a la rotura en el aire ($E_{P,aire}$) en función del tiempo de tratamiento térmico aplicado (Figura 4.30). Los valores se obtuvieron a partir de las Ecuaciones 4.1 y 4.2 [43]. En el gráfico es posible observar la gran pérdida de ductilidad que sufrieron los materiales sensitizados al ser ensayados en el medio. A diferencia del gráfico de la Figura 4.28, que no permite apreciar una clara tendencia en función del tiempo de tratamiento térmico de sensitizado, en este caso es posible observar un leve incremento en la relación de deformación plástica a la rotura con el tiempo de exposición a $677 \text{ }^\circ\text{C}$.

$$E_P(\%) = \left[\frac{E_F}{L_I} - \left(\frac{\sigma_F}{\sigma_{PL}} \right) \cdot \frac{E_{PL}}{L_I} \right] \quad (4.1)$$

donde:

- E_F = Deformación a la rotura [mm]

- E_{PL} = Deformación en el límite de proporcionalidad^(*) [mm]
- L_I = Longitud inicial [mm]
- σ_F = Tensión a la rotura [MPa]
- σ_{PL} = Tensión en el límite de proporcionalidad [MPa]

(*) Valor de tensión por debajo de la cual el alargamiento es proporcional a la carga aplicada.

$$E_{PR}(\%) = \frac{E_{P,medio}}{E_{P,aire}} \cdot 100 \quad (4.2)$$

donde:

- $E_{P,medio}$ = Deformación plástica a la rotura en el medio [mm]
- $E_{P,aire}$ = Deformación plástica a la rotura en el aire [mm]

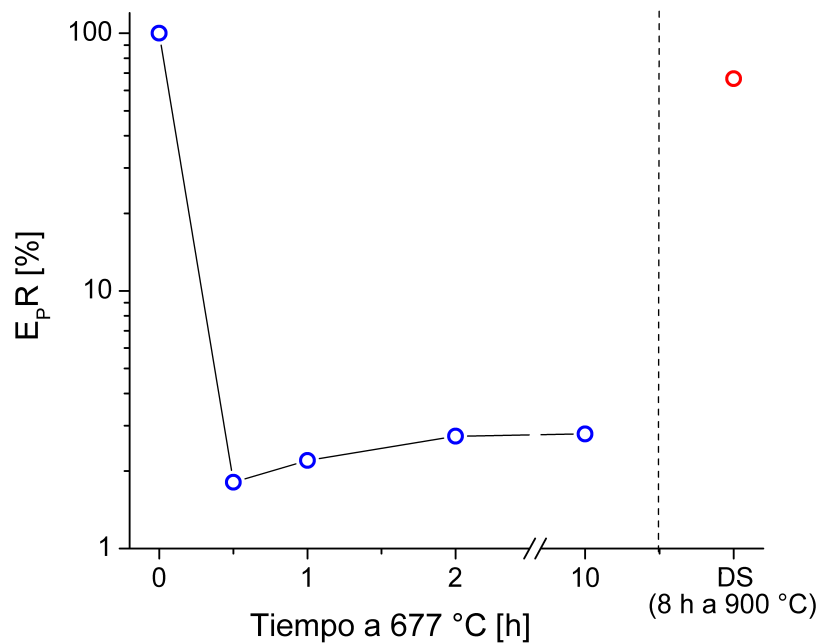


Figura 4.30: Razón entre la deformación plástica a la rotura en el medio ($E_{P,medio}$) y la deformación plástica a la rotura en el aire ($E_{P,aire}$) en función del tiempo de tratamiento a 677 y 900 °C, para un acero AISI 304.

4.4.1. Observación posterior a los ensayos de tracción

A fin de verificar los resultados obtenidos y analizar la condición microestructural de las probetas ensayadas, se realizaron observaciones metalográficas. En todos los casos las imágenes fueron tomadas por SEM, debido a la geometría cilíndrica de las probetas.

En la Figura 4.31 se observa el estado de una probeta SA luego del ensayo de tracción en el medio. Se puede apreciar que la superficie de fractura es totalmente dúctil, presentando el típico aspecto opaco y rugoso debido a la coalescencia de hoyuelos y una notable reducción de área; además pueden observarse marcas de deformación a lo largo de la probeta. Esta situación se condice tanto con el estado metalúrgico del material como con los diferentes ensayos realizados, donde se clasifica al material como no sensitizado.

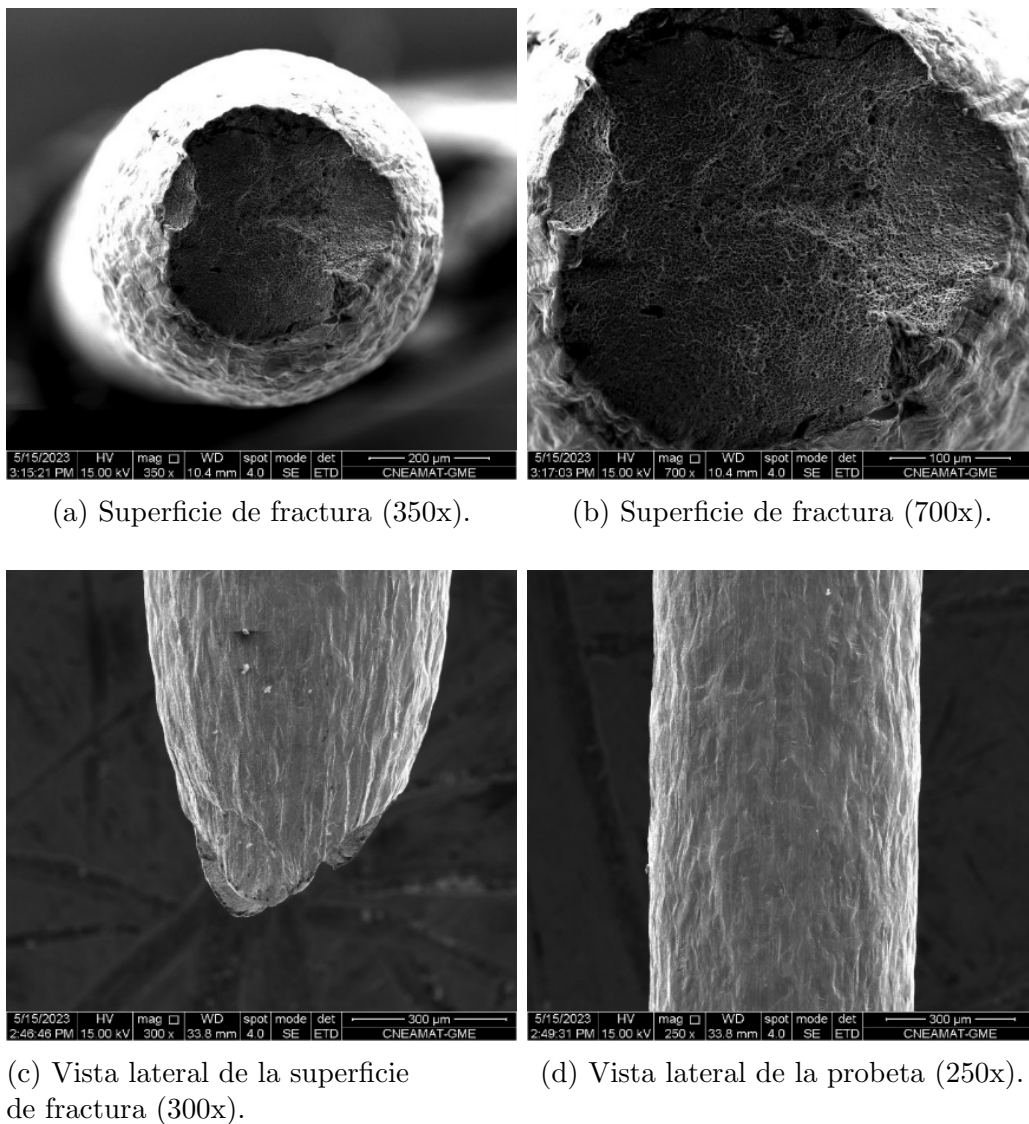


Figura 4.31: Observación en SEM de probeta SA posterior al ensayo de tracción en el medio.

En las Figuras 4.32 a 4.35 se muestra el estado de las probetas S(0,5h), S(1h), S(2h) y S(10h) luego del ensayo de tracción en el medio. Se observa, en todos los casos, que la superficie de fractura es frágil intergranular con una pequeña zona de fractura dúctil, debido a la rotura por sobrecarga, que genera una mínima reducción de área en comparación con las probetas SA; además, no se presentan marcas de deformación a lo largo de las probetas ensayadas. Puede apreciarse, en algunos casos, algunas fisuras y productos de corrosión en las zonas aledañas a la superficie de fractura. Esta situación se condice con el estado metalúrgico de los materiales y con los diferentes ensayos realizados, donde se clasificó a los mismos como sensitizados.

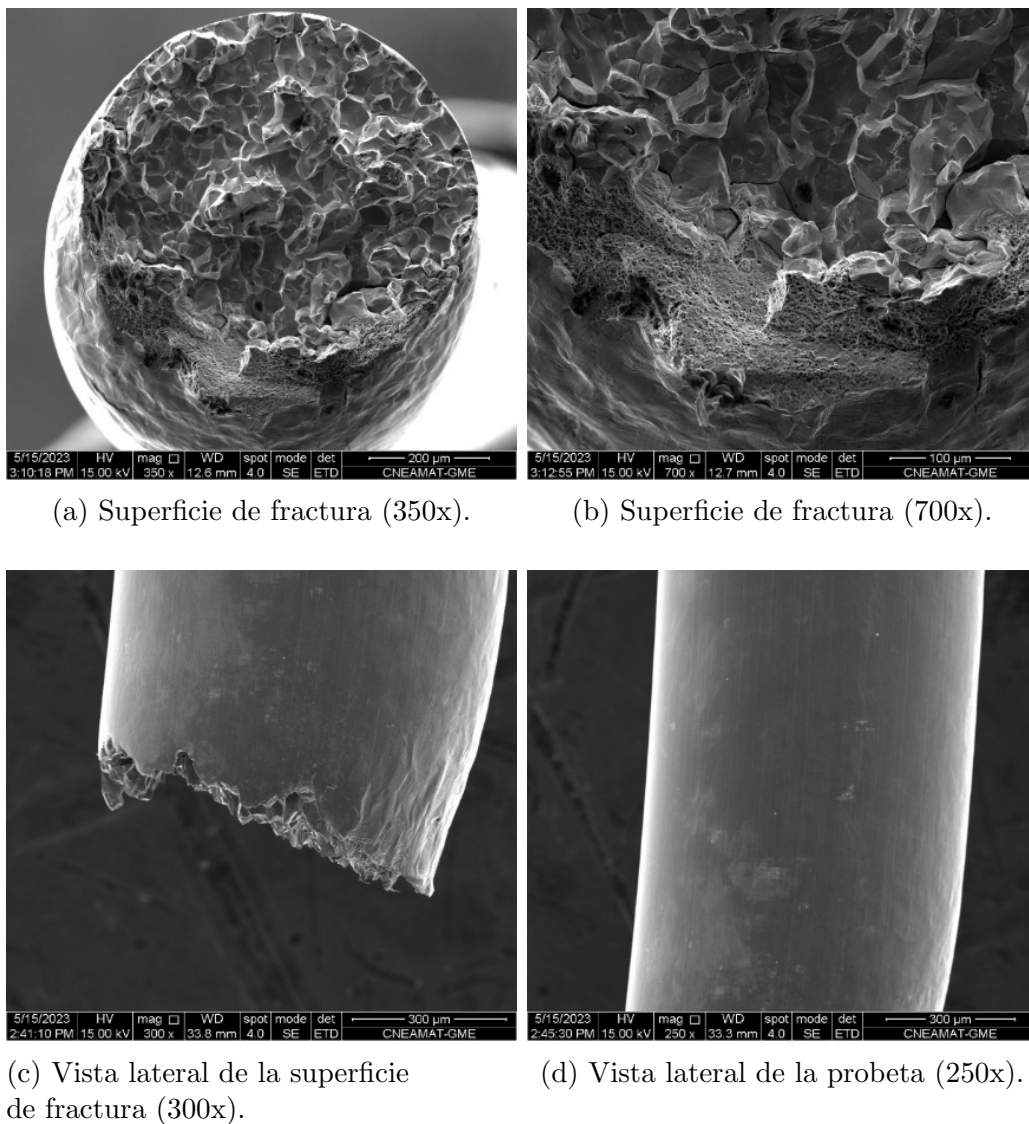
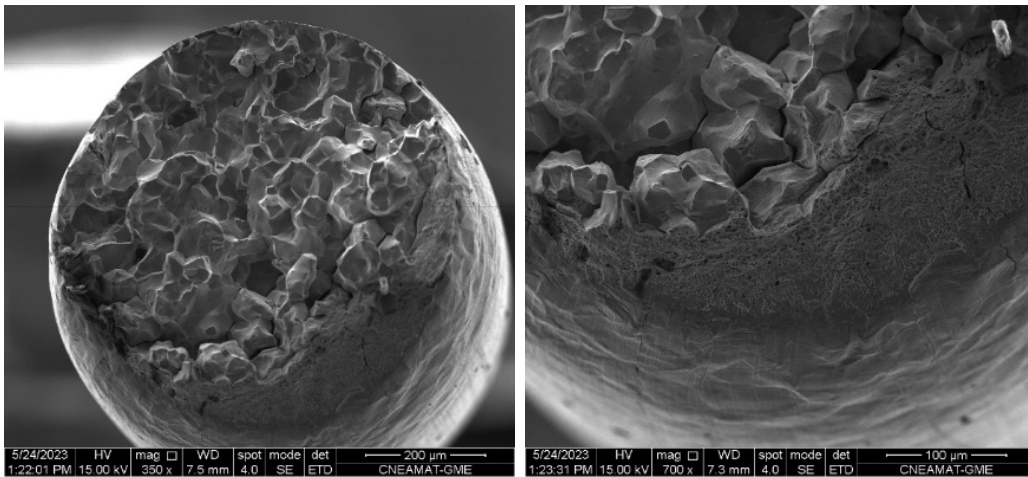
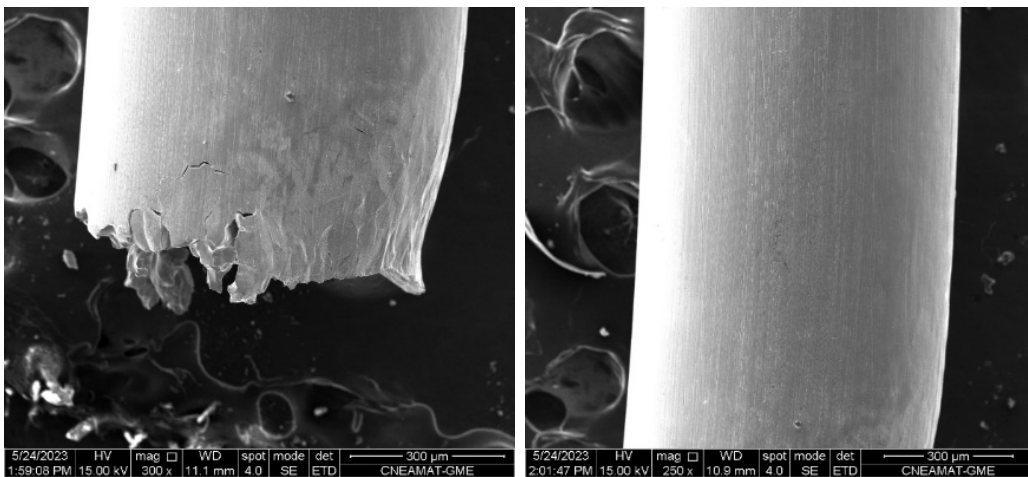


Figura 4.32: Observación en SEM de probeta S(0,5h) posterior al ensayo de tracción en el medio.



(a) Superficie de fractura (350x).

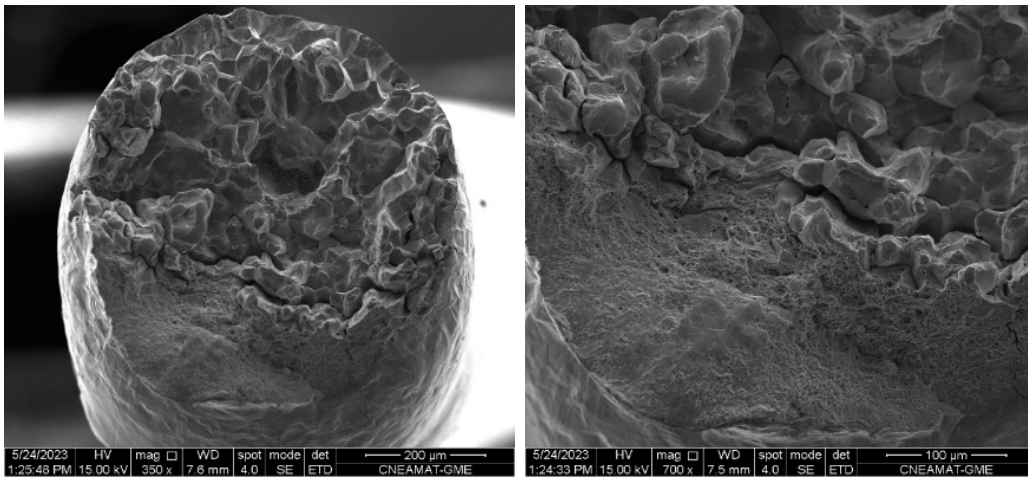
(b) Superficie de fractura (700x).



(c) Vista lateral de la superficie de fractura (300x).

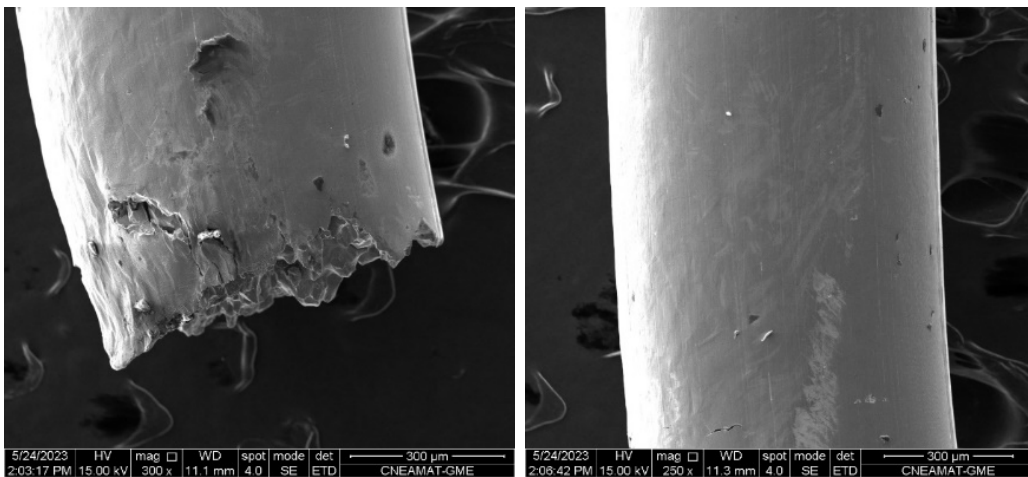
(d) Vista lateral de la probeta (250x).

Figura 4.33: Observación en SEM de probeta S(1h) posterior al ensayo de tracción en el medio.



(a) Superficie de fractura (350x).

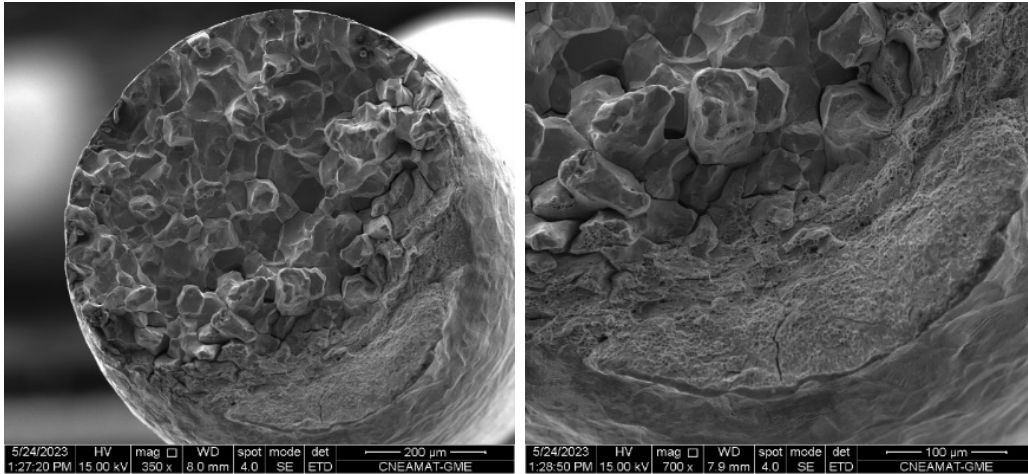
(b) Superficie de fractura (700x).



(c) Vista lateral de la superficie de fractura (300x).

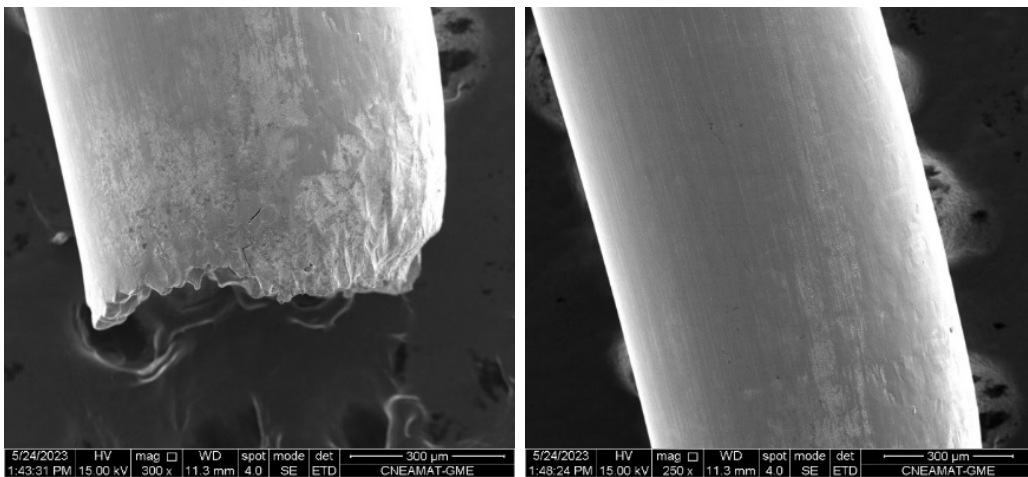
(d) Vista lateral de la probeta (250x).

Figura 4.34: Observación en SEM de probeta S(2h) posterior al ensayo de tracción en el medio.



(a) Superficie de fractura (350x).

(b) Superficie de fractura (700x).



(c) Vista lateral de la superficie de fractura (300x).

(d) Vista lateral de la probeta (250x).

Figura 4.35: Observación en SEM de probeta S(10h) posterior al ensayo de tracción en el medio.

En la Figura 4.36 se puede apreciar el estado de una probeta DS luego del ensayo de tracción en el medio. Es posible observar que la superficie de fractura exhibe un comportamiento dúctil. En este contexto, se postula que la presencia significativa de carburos podría promover la nucleación de hoyuelos que se propagan a lo largo de la grieta. La nucleación y coalescencia de estos hoyuelos, producidos a partir de los carburos precipitados, exhiben los límites de grano en la superficie de fractura [9,38]. Además, se muestra una notable reducción de área y marcas de deformación a lo largo de la probeta. Esta situación se condice con el estado metalúrgico del material y los resultados obtenidos del ensayo DL-EPR.

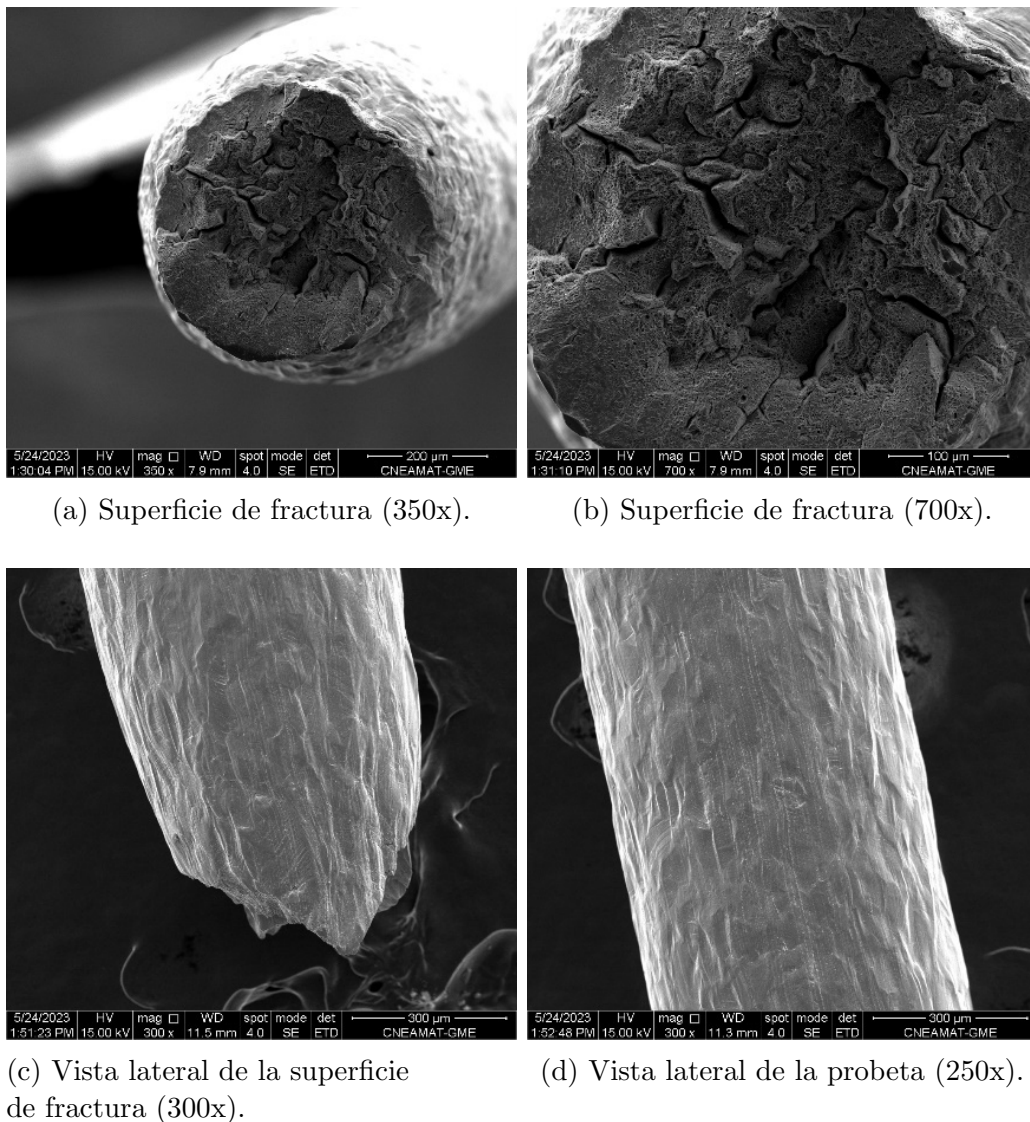


Figura 4.36: Observación en SEM de probeta DS posterior al ensayo de tracción en el medio.

A partir de las imágenes obtenidas de las probetas sensitizadas, las cuales presentaron un comportamiento de fractura frágil, se calcularon las velocidades medias de propagación de fisuras a partir de la observación de la superficie de fractura, teniendo en cuenta tanto la longitud de la fisura que originó la fractura como la

duración del ensayo. Los valores se presentan en el gráfico de la Figura 4.37 y es posible observar un leve descenso en cuanto a la velocidad de propagación de fisuras en las probetas con mayor tiempo de tratamiento térmico.

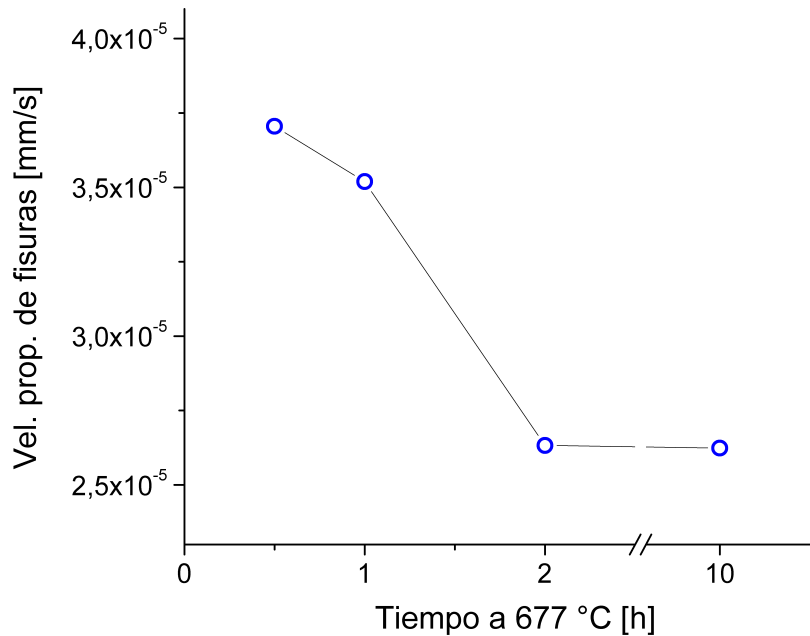


Figura 4.37: Velocidad de propagación de fisuras en función del tiempo de tratamiento a 677 °C, para un acero AISI 304.

Por otro lado, en la Figura 4.38 se observa el estado de una probeta SA luego del ensayo de tracción en aire. Se puede apreciar una superficie de fractura totalmente dúctil, presentando un aspecto opaco y rugoso, y una notable reducción de área; además se pueden observar marcas de deformación a lo largo de la probeta. Esta situación deja en evidencia que el material mantuvo su ductilidad tanto en aire como en el medio utilizado.

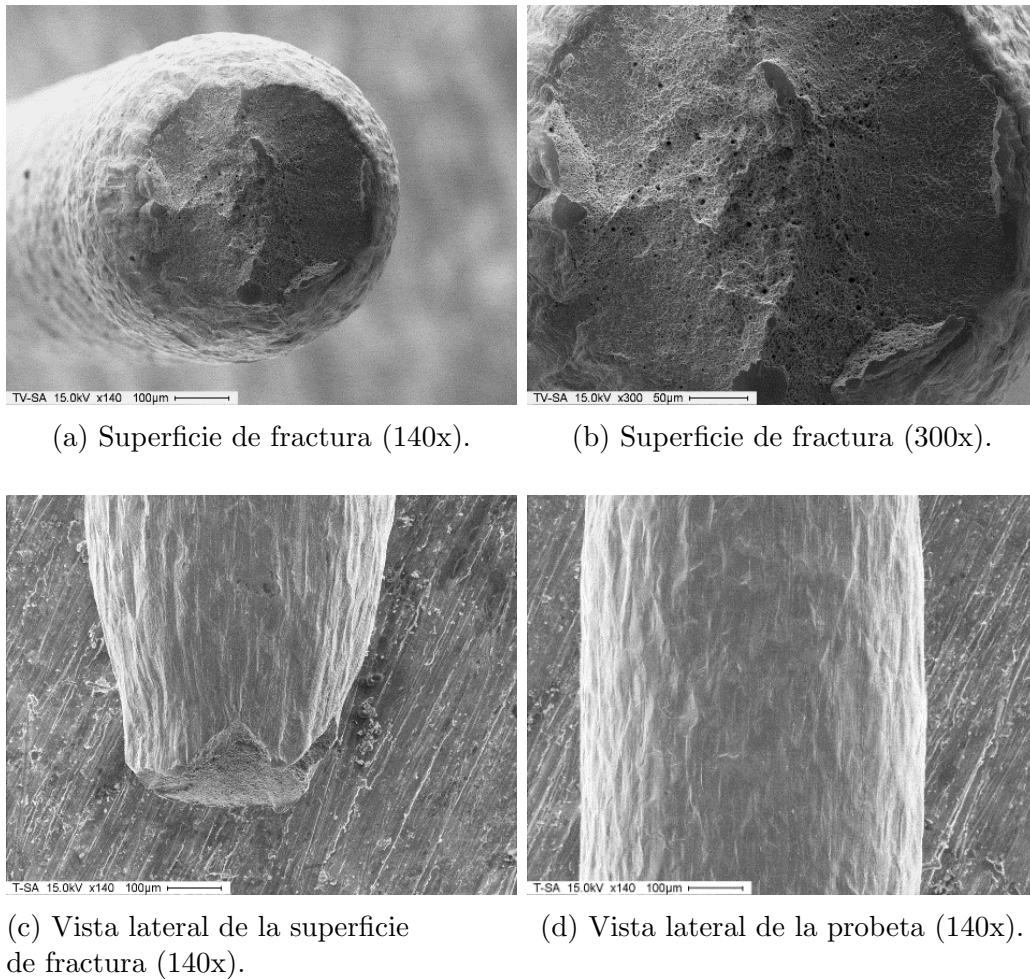
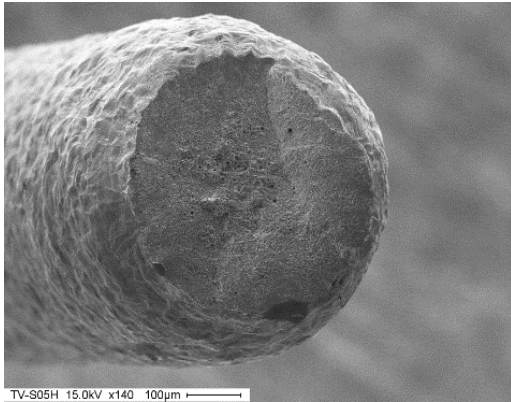
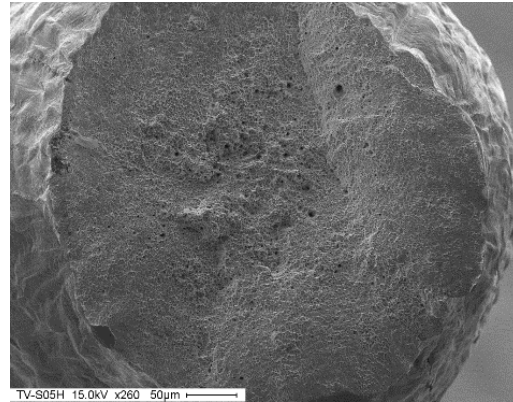


Figura 4.38: Observación en SEM de probeta SA posterior al ensayo de tracción en aire.

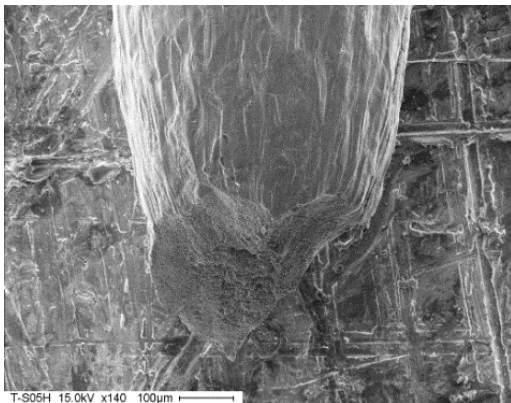
En las Figuras 4.39 a 4.42 se muestra el estado de las probetas S(0,5h), S(1h), S(2h) y S(10h) luego del ensayo de tracción en aire. Se puede apreciar, en todos los casos, que la superficie de fractura exhibe un comportamiento dúctil; además, se presenta una notable reducción de área y marcas de deformación a lo largo de las probetas. Por otro lado, en las probetas S(2h) y S(10h) es posible observar algunas zonas delimitadas de los bordes de grano lo cual, como se mencionó anteriormente, es debido a la gran cantidad de carburos de cromo precipitados en dichas zonas. Esta situación permite apreciar la importante pérdida de ductilidad que sufrieron las probetas al ensayarse en el medio utilizado.



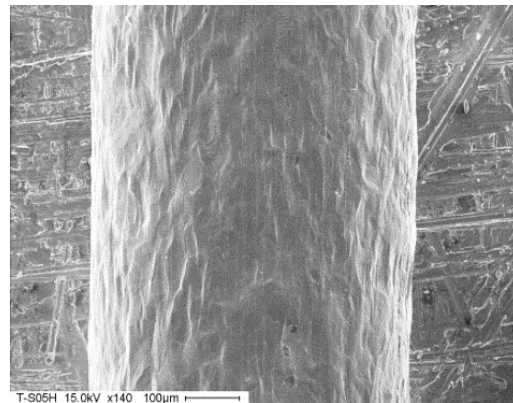
(a) Superficie de fractura (140x).



(b) Superficie de fractura (300x).

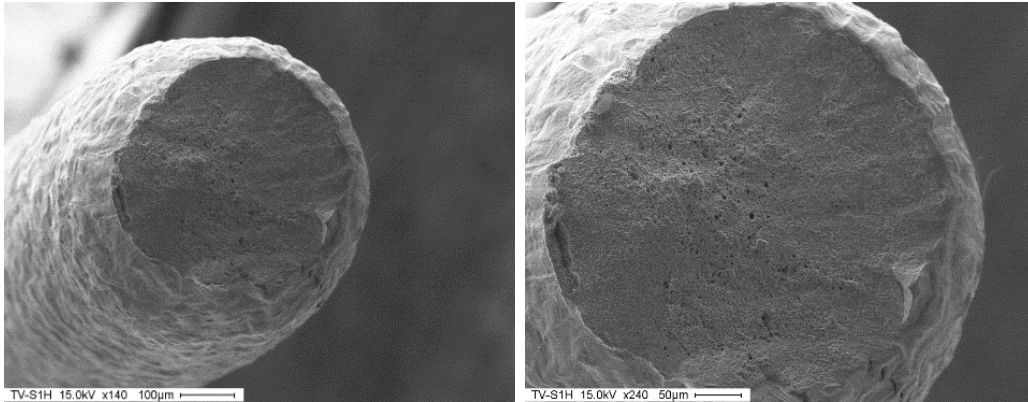


(c) Vista lateral de la superficie de fractura (140x).



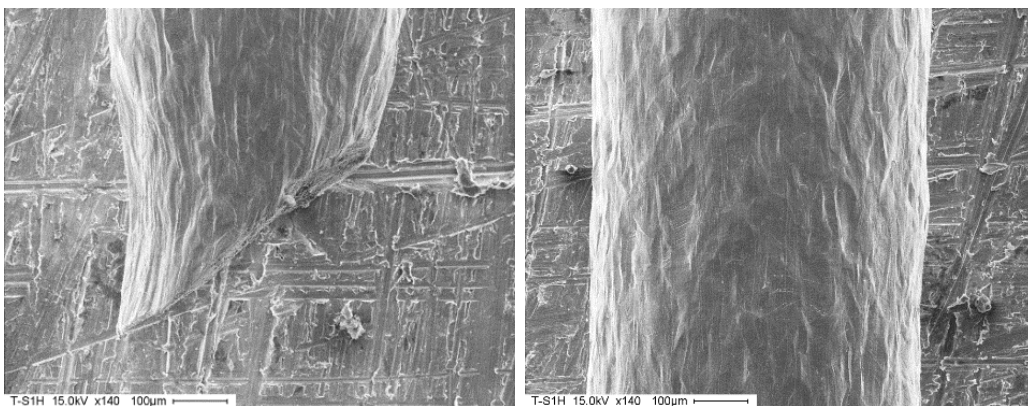
(d) Vista lateral de la probeta (140x).

Figura 4.39: Observación en SEM de probeta S(0,5h) posterior al ensayo de tracción en aire.



(a) Superficie de fractura (140x).

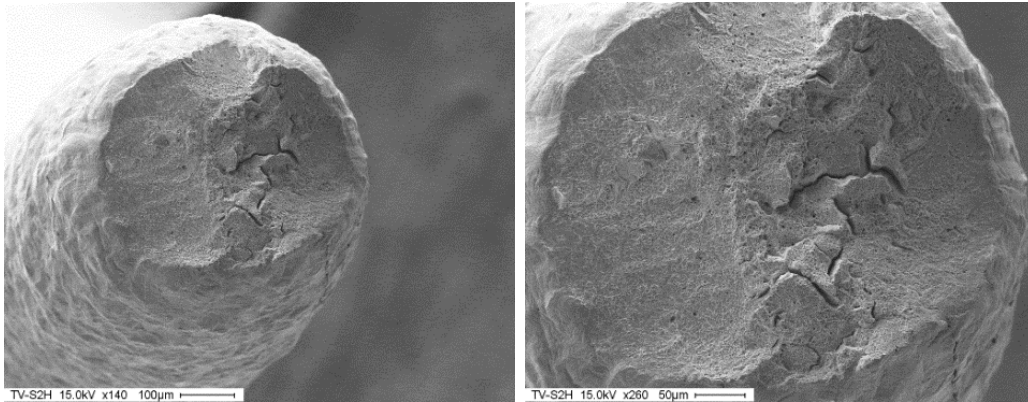
(b) Superficie de fractura (300x).



(c) Vista lateral de la superficie de fractura (140x).

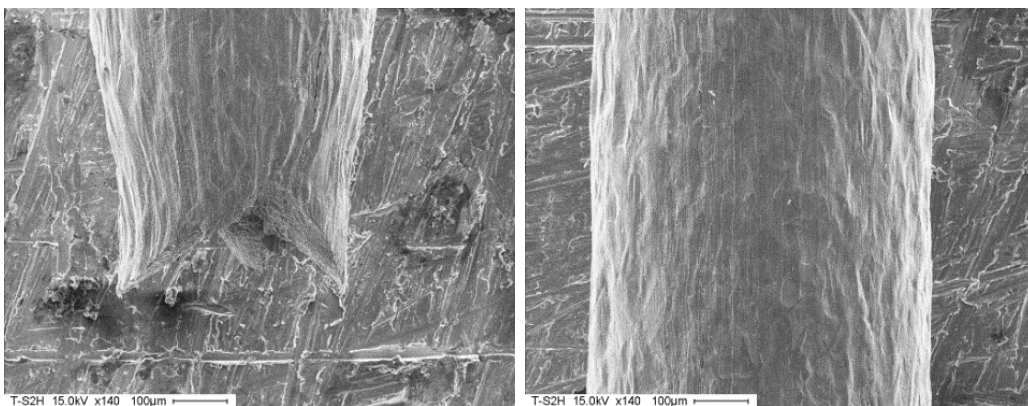
(d) Vista lateral de la probeta (140x).

Figura 4.40: Observación en SEM de probeta S(1h) posterior al ensayo de tracción en aire.



(a) Superficie de fractura (140x).

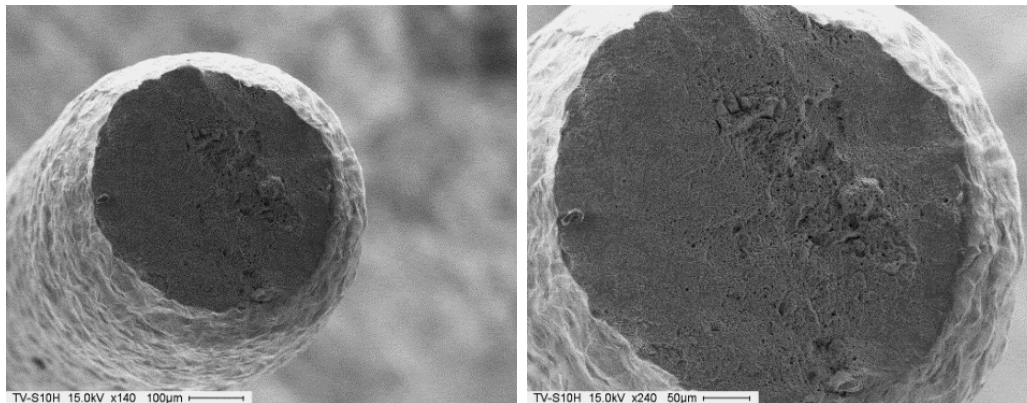
(b) Superficie de fractura (300x).



(c) Vista lateral de la superficie de fractura (140x).

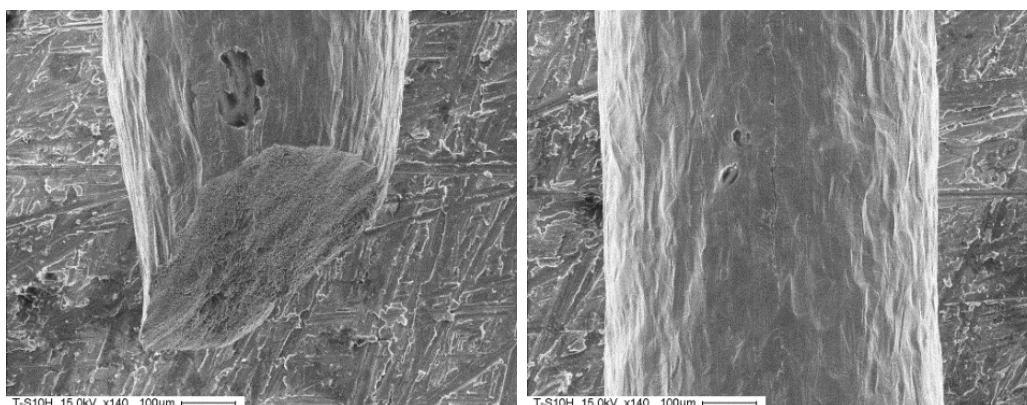
(d) Vista lateral de la probeta (140x).

Figura 4.41: Observación en SEM de probeta S(2h) posterior al ensayo de tracción en aire.



(a) Superficie de fractura (140x).

(b) Superficie de fractura (300x).



(c) Vista lateral de la superficie de fractura (140x).

(d) Vista lateral de la probeta (140x).

Figura 4.42: Observación en SEM de probeta S(10h) posterior al ensayo de tracción en aire.

En la Figura 4.43 se aprecia el estado de una probeta DS luego del ensayo de tracción en aire. Del mismo modo que para las probetas SA, es posible observar que esta condición presentó una escasa pérdida de ductilidad en el medio utilizado ya que, al igual que en los ensayos realizados en la solución de tiosulfato, se aprecia una superficie de fractura dúctil con algunos bordes de granos delimitados y una importante reducción de área.

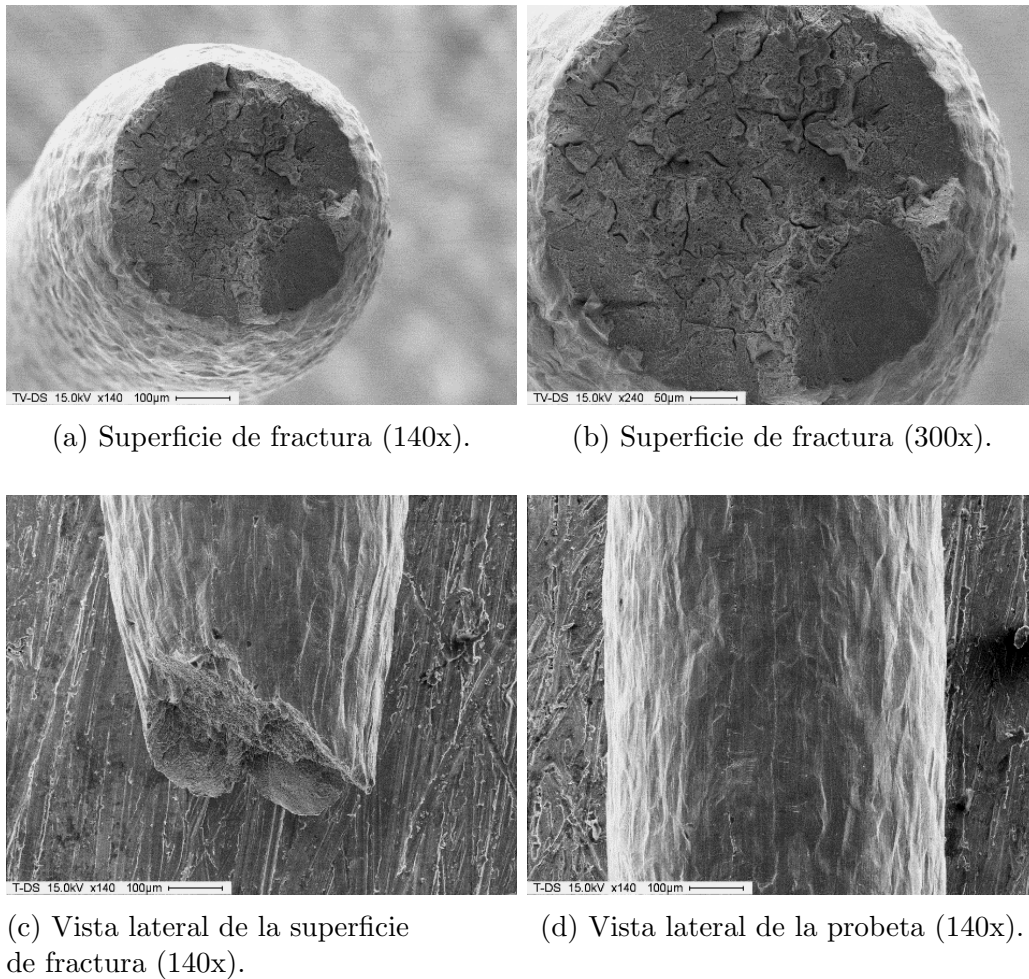


Figura 4.43: Observación en SEM de probeta DS posterior al ensayo de tracción en aire.

Finalmente, se evaluó la pérdida de ductilidad a partir de una comparación entre la reducción de área sufrida al ensayar cada una de las condiciones bajo análisis en el medio utilizado y en aire. Los valores se obtuvieron a partir de las Ecuaciones 4.3 y 4.4 [43]. Los resultados pueden observarse en el gráfico de la Figura 4.44. Puede observarse, al igual que en la Figura 4.30, la significativa pérdida de ductilidad que sufrieron las probetas sensibilizadas; sin embargo, en este caso la tendencia que siguen estas muestras es contraria a la obtenida mediante las comparaciones de deformación plástica a la rotura. Por otro lado, las muestras desensibilizadas obtuvieron valores más cercanos a los de las probetas solubilizadas.

$$R_A(\%) = \frac{D_i^2 - D_f^2}{D_i^2} \cdot 100 \quad (4.3)$$

donde:

- D_i = Diámetro inicial [mm]
- D_f = Diámetro final [mm]

$$R_A R(\%) = \frac{R_{A,medio}}{R_{A,aire}} \cdot 100 \quad (4.4)$$

donde:

- $R_{A,medio}$ = Reducción de área en el medio
- $R_{A,aire}$ = Reducción de área en aire

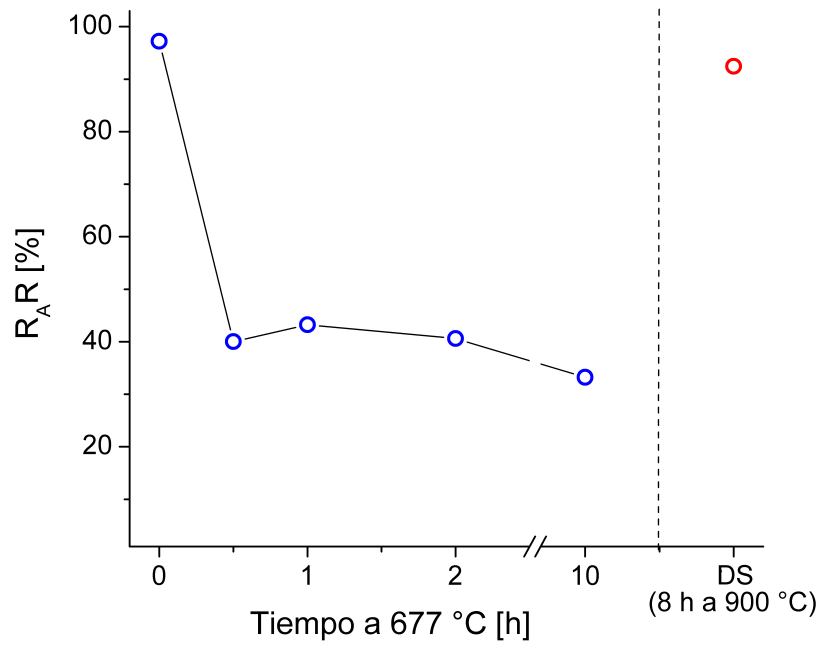


Figura 4.44: Razón entre la reducción de área sufrida en el medio ($R_{A,medio}$) y la reducción de área sufrida en aire ($R_{A,aire}$) en función del tiempo de tratamiento a 677 y 900 °C, para un acero AISI 304.

Capítulo 5

Conclusiones

En el presente trabajo se estudió la capacidad del método DL-EPR para discriminar entre materiales con diferentes niveles de sensitizado. Para ello, se utilizaron probetas de acero inoxidable austenítico AISI 304 tratadas térmicamente a diferentes tiempos y temperaturas a fin de obtener muestras solubilizadas, con diferentes grados de sensitizado y desensitizadas.

A partir de las mediciones del método DL-EPR y el análisis estadístico realizado se puede concluir que el método permite discriminar entre aceros inoxidables AISI 304 con diferentes tratamientos de sensitizado, obteniéndose valores de DOS crecientes en función del tiempo de exposición a la temperatura utilizada; el método, además, permite diferenciar entre muestras solubilizadas y sensitizadas. Todos estos resultados se obtuvieron con un nivel de confianza del 95 % para cada una de las pruebas de hipótesis realizadas. Sin embargo, el ensayo DL-EPR no permitió discernir entre las muestras solubilizadas y desensitizadas, ni entre las probetas S(2h) y S(10h); las cuales se consideraron estadísticamente equivalentes a partir de las pruebas de hipótesis.

Mediante las prácticas estándar A y C de la ASTM A 262 se obtuvieron resultados que se condicen con los ya obtenidos por el método DL-EPR. A partir del ensayo en ácido oxálico se obtuvo una estructura *dual* en las muestras solubilizadas y estructuras tipo trinchera en las probetas sensitizadas; observándose un aumento del ataque en borde de grano para mayores tiempos de tratamiento térmico. Resultados acordes a lo obtenido mediante los ensayos DL-EPR; sin embargo, las probetas DS no fueron posibles de evaluar mediante este ensayo debido a que se obtuvo un tipo de corrosión generalizada, condición que no figura en la norma. Por otro lado, a través de los ensayos de pérdida de peso fue posible obtener un gráfico de velocidad de corrosión en función del tipo de tratamiento térmico que sigue una tendencia similar al obtenido a partir de las mediciones DL-EPR. En este caso la velocidad de corrosión para las probetas sensitizadas también aumentaba en función del tiempo del tratamiento térmico y las muestras se consideraron significativamente diferentes, con un nivel de confianza del 95 % para cada una de las pruebas realizadas. Por otra parte, si bien las probetas SA y DS resultaron estadísticamente diferentes, sus valores fueron bastante cercanos entre sí, y alejados de los obtenidos para las muestras sensitizadas.

Finalmente, los ensayos de tracción a velocidad de deformación lenta mostraron una elevada pérdida de ductilidad al comparar los ensayos efectuados en aire con los realizados en un medio con contenido de tiosulfato. En este caso, si bien todas las muestras sensibilizadas sufrieron SCC, la deformación a la rotura no siguió una tendencia notable en función del tiempo de exposición a temperatura, solamente se obtuvo un mínimo incremento en la relación de deformación plástica a la rotura y un leve descenso en la relación de reducción de área. Por otro lado, en las probetas solubilizadas se obtuvo una fractura totalmente dúctil en ambos medios analizados y mediante los análisis de deformación plástica a la rotura y reducción de área es posible afirmar que esta condición no sufre pérdida de ductilidad en el medio evaluado. Por último, las probetas DS ensayadas no sufrieron SCC en el medio con tiosulfato; se obtuvo una fractura totalmente dúctil en la cual se delimitan los bordes de grano debido a la coalescencia de hoyuelos que nuclearon a partir de los carburos de cromo precipitados. La superficie de fractura fue similar a la obtenida luego del ensayo de tracción en aire.

Trabajos a futuro

A partir de los resultados obtenidos y las conclusiones del trabajo surgen a su vez nuevas líneas de investigación:

- A fin de continuar evaluando la precisión del método DL-EPR, preparar y ensayar muestras con tiempos de tratamiento térmico más cortos o a diferentes temperaturas.
- Repetir la matriz de ensayos utilizada para evaluar la exactitud del método en otras aleaciones.
- Complementar los análisis realizados con observaciones en TEM (*Transmission Electron Microscope*) de los bordes de grano de las diferentes condiciones evaluadas, a fin de corroborar el descenso del contenido de cromo en las muestras sensibilizadas y evaluar la recuperación de este luego del tratamiento de desensibilizado.
- Realizar ensayos de tracción a velocidad de deformación lenta en una solución con una concentración menor de tiosulfato de sodio, a fin de evaluar si en un medio menos agresivo se puede observar una tendencia más clara en cuanto a la pérdida de ductilidad en las probetas sensibilizadas.
- Evaluar el comportamiento de las probetas en medios con contenido de halógenos, relevantes para la industria convencional y nuclear, y compararlos con los obtenidos mediante las soluciones utilizadas.

Listado de figuras

1.1	Diagrama Temperatura-Tiempo-Sensitizado (TTS) para aceros inoxidables con diferentes contenidos de carbono [7].	15
1.2	Representación esquemática del borde de grano de un acero inoxidable sensitizado [7].	15
1.3	Aspecto superficial de una probeta de acero inoxidable tipo AISI 304 que ha sufrido corrosión intergranular [7].	17
1.4	Superficie de fractura de un alambre de latón traccionado al aire [7]. .	18
1.5	Alambre de latón traccionado en una solución acuosa de NaNO ₂ [7]. .	18
1.6	Estructura escalonada (<i>step</i>) - Según práctica A (500x) [21].	21
1.7	Estructura intermedia (<i>dual</i>) - Según práctica A (250x) [21].	22
1.8	Estructura tipo trinchera (<i>ditch</i>) - Según práctica A (500x) [21]. . . .	22
1.9	Estructura con ferrita aislada - Según práctica A (250x) [21].	22
1.10	Estructura con surcos interdendríticos - Según práctica A (250x) [21].	22
1.11	Estructura con picaduras I - Según práctica A (500x) [21]. 1) Picaduras profundas. 2) Picaduras superficiales.	23
1.12	Estructura con picaduras II - Según práctica A (500x) [21].	23
1.13	Diagrama de la celda electroquímica recomendada para el ensayo SL-EPR [22].	25
1.14	Curvas esquemáticas del método SL-EPR para un acero sensitizado y no sensitizado [22].	26
1.15	Diagrama de la celda electroquímica recomendada para el ensayo DL-EPR [23].	27
1.16	Curva esquemática del método DL-EPR [27].	27
3.1	Efecto del contenido de carbono en la cinética de precipitación y temperatura de solubilización (T _S) de Cr ₂₃ C ₆ en acero inoxidable tipo 304 [3].	32
3.2	Horno y equipo de vacío utilizados para la realización de los tratamientos térmicos.	33
3.3	Preparación de los alambres a ser tratados térmicamente.	33
3.4	Celda de trabajo utilizada, montada con los electrodos.	35
3.5	Probetas incluidas para la realización de los ensayos en ácido oxálico.	35
3.6	Celda utilizada para la realización de los ensayos en ácido oxálico. . .	36
3.7	Matraz y condensador utilizados en los ensayos de pérdida de peso. .	37
3.8	Probeta de acero inoxidable AISI 304 traccionada a deformación constante en un medio con contenido de tiosulfato.	38
3.9	Procedimiento aplicado para comparar dos muestras de datos.	40

4.1	Mediciones DL-EPR sobre probetas SA.	42
4.2	Mediciones DL-EPR sobre probetas S(0,5h).	42
4.3	Mediciones DL-EPR sobre probetas S(1h).	42
4.4	Mediciones DL-EPR sobre probetas S(2h).	43
4.5	Mediciones DL-EPR sobre probetas S(10h).	43
4.6	Mediciones DL-EPR sobre probetas DS.	43
4.7	Grado de sensitizado en función del tiempo de tratamiento a 677 y 900 °C, evaluado mediante el método DL-EPR, para un acero AISI 304. Resultados individuales e intervalo de confianza del 95 %.	44
4.8	Observación en SEM de probeta SA posterior al ensayo DL-EPR.	45
4.9	Observación en SEM de probeta S(0,5h) posterior al ensayo DL-EPR.	46
4.10	Observación en SEM de probeta S(1h) posterior al ensayo DL-EPR.	46
4.11	Observación en SEM de probeta S(2h) posterior al ensayo DL-EPR.	47
4.12	Observación en SEM de probeta S(10h) posterior al ensayo DL-EPR.	47
4.13	Observación en SEM de probeta DS posterior al ensayo DL-EPR.	48
4.14	Probeta SA observada en microscopio óptico posterior al ensayo en ácido oxálico.	49
4.15	Probeta S(0,5h) observada en microscopio óptico posterior al ensayo en ácido oxálico.	49
4.16	Probeta S(1h) observada en microscopio óptico posterior al ensayo en ácido oxálico.	50
4.17	Probeta S(2h) observada en microscopio óptico posterior al ensayo en ácido oxálico.	50
4.18	Probeta S(10h) observada en microscopio óptico posterior al ensayo en ácido oxálico.	50
4.19	Probeta DS observada en microscopio óptico posterior al ensayo en ácido oxálico.	51
4.20	Velocidad de corrosión en función del tiempo de tratamiento a 677 y 900 °C, evaluada mediante la norma ASTM A 262 (práctica C), para un acero AISI 304. Resultados individuales e intervalo de confianza del 95 %.	52
4.21	Observación en SEM de probeta SA posterior al ensayo de pérdida de peso.	54
4.22	Observación en SEM de probeta S(0,5h) posterior al ensayo de pérdida de peso.	54
4.23	Observación en SEM de probeta S(1h) posterior al ensayo de pérdida de peso.	55
4.24	Observación en SEM de probeta S(2h) posterior al ensayo de pérdida de peso.	55
4.25	Observación en SEM de probeta S(10h) posterior al ensayo de pérdida de peso.	56
4.26	Observación en SEM de probeta DS posterior al ensayo de pérdida de peso.	56
4.27	Curvas Tensión <i>vs.</i> Deformación en AISI 304 ensayado a deformación constante (10^{-6} s^{-1}) en solución 10^{-4} M de tiosulfato.	58

4.28	Curvas Tensión <i>vs.</i> Deformación en AISI 304 ensayado a deformación constante (10^{-6} s^{-1}) en solución 10^{-4} M de tiosulfato - Detalle.	58
4.29	Curvas Tensión <i>vs.</i> Deformación en AISI 304 ensayado a deformación constante (10^{-4} s^{-1}) en aire.	59
4.30	Razón entre la deformación plástica a la rotura en el medio ($E_{P,medio}$) y la deformación plástica a la rotura en el aire ($E_{P,aire}$) en función del tiempo de tratamiento a 677 y 900 °C, para un acero AISI 304.	60
4.31	Observación en SEM de probeta SA posterior al ensayo de tracción en el medio.	61
4.32	Observación en SEM de probeta S(0,5h) posterior al ensayo de tracción en el medio.	62
4.33	Observación en SEM de probeta S(1h) posterior al ensayo de tracción en el medio.	63
4.34	Observación en SEM de probeta S(2h) posterior al ensayo de tracción en el medio.	64
4.35	Observación en SEM de probeta S(10h) posterior al ensayo de tracción en el medio.	65
4.36	Observación en SEM de probeta DS posterior al ensayo de tracción en el medio.	66
4.37	Velocidad de propagación de fisuras en función del tiempo de tratamiento a 677 °C, para un acero AISI 304.	67
4.38	Observación en SEM de probeta SA posterior al ensayo de tracción en aire.	68
4.39	Observación en SEM de probeta S(0,5h) posterior al ensayo de tracción en aire.	69
4.40	Observación en SEM de probeta S(1h) posterior al ensayo de tracción en aire.	70
4.41	Observación en SEM de probeta S(2h) posterior al ensayo de tracción en aire.	71
4.42	Observación en SEM de probeta S(10h) posterior al ensayo de tracción en aire.	72
4.43	Observación en SEM de probeta DS posterior al ensayo de tracción en aire.	73
4.44	Razón entre la reducción de área sufrida en el medio ($R_{A,medio}$) y la reducción de área sufrida en aire ($R_{A,aire}$) en función del tiempo de tratamiento a 677 y 900 °C, para un acero AISI 304.	74

Listado de Tablas

3.1	Composición química del material.	31
3.2	Temperatura, tiempo e identificación de los trataminetos térmicos. . .	34
4.1	Valores y parámetros estadísticos de velocidad de corrosión obtenidos mediante la norma ASTM A 262 (práctica C), para un acero AISI 304 con diferentes tratamientos térmicos.	53

Referencias

- [1] A. J. Sedriks. Corrosion of Stainless Steels. John Wiley & Sons, Second edition, 1996.
- [2] A. J. Sedriks and O. S. Zaroog. Corrosion of stainless steels. Reference Module in Materials Science and Materials Engineering. Elsevier, 2017.
- [3] D. PECKNER and I. M. BERNSTEIN. Handbook of Stainless Steels. McGraw-Hill, 1977.
- [4] M. Boniardi and A. Casaroli. Stainless steels. Gruppo Lucefin Research & Development, 2014.
- [5] 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.
- [6] Shreir, L. L. (Ed.). Corrosion: metal/environment reactions. Newnes, 2013.
- [7] J. R. Galvele and G. S. Duffó. Degradación de materiales I: Corrosión. Instituto Sabato, Universidad Nacional de San Martín (UNSAM), 2006.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] R. W. Revie (Ed.). Uhlig’s corrosion handbook (Vol. 51). John Wiley & Sons, 2011.
- [11] L. J. Korb and D. L. Olson. ASM Handbook Volume 13: Corrosion. ASM International, ninth edition, 1987
- [12] T. Terachi, T. Yamada, T. Miyamoto, and K. Arioka. SCC growth behaviors of austenitic stainless steels in simulated PWR primary water. Journal of Nuclear Materials, 426(1-3):59-70, 2012.
- [13] 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.

- [14] P. M. Perillo and G. S. Duffo. Stress corrosion cracking of sensitized type 304 stainless steel in thiocyanate solutions. *Corrosion*, 46(7):545-546, 1990.
- [15] R. C. Newman, K. Sieradzki and H. S. Isaacs. Stress-corrosion cracking of sensitized type 304 stainless steel in thiosulfate solutions. *Metallurgical Transactions A*, 13:2015-2026, 1982.
- [16] H. S. Isaacs, B. Vyas and M. W. Kendig. The stress corrosion cracking of sensitized stainless steel in thiosulfate solutions. *Corrosion*, 38(3):130-136, 1982.
- [17] L. Choudhary, D. D. Macdonald and A. Alfantazi. Role of thiosulfate in the corrosion of steels: a review. *Corrosion*, 71(9):1147-1168, 2015.
- [18] 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.
- [19] 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.
- [20] 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.
- [21] ASTM A 262 - 15: Standard practices for detecting susceptibility to intergranular attack in austenitic stainless steels. ASTM International, 2015.
- [22] ASTM G 108 - 94: Test method for electrochemical reactivation (EPR) for detecting sensitization of AISI type 304 and 304L stainless steels. ASTM International, 2015.
- [23] EN ISO 12732:2008 - Electrochemical potentiokinetic reactivation measurement using the double loop method (based on Cihal's method)(ISO 12732:2006). Finnish Standards Association, 2008.
- [24] 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.
- [25] 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.
- [26] 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.

-
- [27] 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.
- [28] ASTM E 112 - 13: Test methods for determining average grain size. ASTM International, 2013.
- [29] 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.
- [30] 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.
- [31] 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.
- [32] V. Cihal and R. Stefec. On the development of the electrochemical potentiokinetic method. *Electrochimica Acta*, 46(24-25):3867–3877, 2001.
- [33] P. Linhardt, R. Haubner, and S. Strobl. Metallographic and EPR studies of a 13% chromium steel after various heat treatments. *Sonderbände der Praktischen Metallographie*, 42:31–36, 2010.
- [34] P. Lima-Neto, J. P. Farias, L. F. G. Herculano, H. C. Miranda, W. S. Araújo, J. B. Jorcin, 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.
- [35] P. A. Altamirano, M. A. Kappes and M. A. Rodríguez. Effect of Some Environmental and Stainless-Steel Metallurgical Variables on the Values of Degree of Sensitization Measured by the Double Loop-Electrochemical Potentiokinetic Reactivation Test. *Corrosion*, 78(11):1067-1078, 2022.
- [36] 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.
- [37] T. Luz, J. P. Farias and P. Neto. Use of double loop electrochemical potentiokinetic reactivation (DL-EPR) to evaluate the sensitization of austenitic steels after welding. *Welding International*, 20(12):959–964. 2006.
- [38] G. HAN, J. He, S. Fukuyama and K. Yokogawa. Effect of strain-induced martensite on hydrogen environment embrittlement of sensitized austenitic stainless steels at low temperatures. *Acta materialia*, 46(13):4559-4570, 1998.
- [39] P. Chung and S. Szklarska-Smialowska. The effect of heat treatment on the degree of sensitization of type 304 stainless steel. *Corrosion*, 37(1):39-50, 1981.

- [40] 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 AISI304 Steel by double loop electrochemical potentiodynamic reactivation method. *Electrochimica Acta*, 124:183-189, 2014.
- [41] R. Baboian (Ed.). *Corrosion tests and standards: application and interpretation*. ASTM international, 2005.
- [42] E. Otero, A. Pardo, E. Sáenz, M. V. Utrilla and F. J. Rodriguez. Comparación entre los diagramas TTS obtenidos mediante los ensayos normalizados Huey y Strauss modificado para el acero inoxidable AISI 304. *Revista de metalurgia*, 32(2):75-82, 1996.
- [43] NACE Standard TM 0198-2016. Slow strain rate test method for screening corrosion-resistant alloys for stress corrosion cracking in sour oilfield service. NACE International, Houston, Texas, 21, 2016.