

Influencia de la composición química en la resistencia a la corrosión por picadura de los aceros inoxidables

E. OTERO, M.V. UTRILLA, A. UREÑA, C.J. MÚNEZ

Universidad Rey Juan Carlos, Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología. 28933 Móstoles, Madrid, España.

Se realiza el estudio de la resistencia a la corrosión por picadura de un acero inoxidable AISI 304 de composición modificada, encaminada a la reducción de las inclusiones de comportamiento anódico respecto a la fase austenita. Se realizaron ensayos de inmersión en FeCl_3 , según ASTM G48-00, y ensayos electroquímicos de polarización en un medio clorurado (3,5% en peso NaCl) del acero AISI 304 modificado junto con otros aceros AISI 304 y 316 de composición clásica. También se comparó frente a otros aceros inoxidables con una menor cantidad de Ni en su composición. Se observó que en ambos casos el comportamiento del acero de composición modificada presentaba un mejor comportamiento a la corrosión por picadura.

Palabras clave: Corrosión, Picadura, Acero Inoxidable

Influence of chemical composition on pitting corrosion resistance of stainless steels.

Pitting corrosion resistance of a modified AISI 304 has been studied. Corrosion test were carried out in FeCl_3 solution according to ASTM G48-00, and in 3,5 wt% NaCl one by electrochemical method. The corrosion behaviour of the modified AISI 304 has been compared with ordinary AISI 304, AISI 316 and austenitic stainless steels with low nickel contents. For all these test, modified AISI 304 showed a improved behaviour against the pitting corrosion.

Key words: Pitting Corrosion, Stainless Steels

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad existe una demanda creciente de nuevas aleaciones, ligada a las mayores solicitaciones que los avances tecnológicos exigen de los materiales, y no sólo en sectores industriales sino en otros sectores donde los aceros son utilizados también por la estética de sus acabados: electrodomésticos, mobiliario urbano (1).

Una de estas propiedades importantes a mejorar es el comportamiento frente a la corrosión localizada de los aceros inoxidables clásicos. Para evaluar el posible comportamiento frente a la corrosión localizada se utiliza el llamado PRE (Pitting Resistance Equivalent) (2,3), que consiste en la suma de las contribuciones, tanto favorables como desfavorables, a la resistencia a la picadura de los distintos elementos aleantes presentes en el acero. Aunque hay que reseñar que este número nos da una primera estimación acerca del comportamiento y no debe tomarse como definitiva en procesos de selección de materiales. (4)

Por tanto, teniendo en cuenta las consideraciones anteriores, puede aventurarse que con ligeras modificaciones de composición de un acero inoxidable que den lugar a un mayor valor del PRE, se conseguirá mejorar su resistencia frente a las picaduras.

A partir de un nuevo acero 304 ligeramente modificado(304 m) con relación al AISI 304 (con un bajo nivel de S y Mn para evitar en lo posible la formación de MnS) (5-9), con un PRE más elevado, se evalúa y se compara su comportamiento frente a la corrosión por picadura en un medio clorurado frente a aceros convencionales AISI 304 y AISI 316, (con Mo en su composición y, por tanto, con un mejor comportamiento a la corrosión por picaduras) (10-11) y otros aceros de estas familias en los que se ha disminuido el contenido en Ni (304 LNi y 316 LNi), pero que presentan un PRE superior.

2. MÉTODO EXPERIMENTAL

2.1. Material utilizado

Se utilizaron diferentes aceros austeníticos de la serie AISI 300 en forma de chapas laminadas, cuya composición aparece reflejada en la Tabla 1. Se cortaron varias probetas de cada material de dimensiones 28x28 mm para los ensayos normalizados de picadura y de 20x20 mm para los ensayos electroquímicos de polarización.

TABLA 1.: COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS DISTINTOS ACEROS DADA EN % EN PESO DE LOS ALEANTES PRESENTES.

Material	C	Cr	Ni	Mo	Cu	N	Mn	S
304 m	0,022	18,24	8,03	0,34	0,07	0,129	0,18	0,001
304	0,049	18,38	8,31	0,22	0,32	0,048	1,97	0,005
304 LNi	0,081	17,11	2,62	0,02	1,99	0,170	10,59	0,002
316	0,021	17,10	11,25	2,16	0,40	0,042	1,28	0,002
316 LNi	0,024	17,66	6,04	1,92	2,08	0,260	8,02	0,003

El acabado superficial de las probetas se hizo en húmedo con papeles de SiC hasta un tamaño de grano de 120 para los ensayos normalizados y de 600 para los electroquímicos. Después de lavar las muestras con agua destilada se colocan en un desecador y se espera un tiempo mínimo de 1 h antes de realizar los ensayos, para asegurar una buena regeneración de la capa pasiva.

2.2. Ensayos normalizados de picadura

El ensayo se realiza siguiendo la Norma ASTM G48-00 Método A (12), que permite evaluar la resistencia a la corrosión por picadura de aceros inoxidables, por inmersión en una disolución agresiva de cloruro

férrico (6% de FeCl₃) durante 72 h, a la temperatura de (50 ± 1) °C.

Se mide la superficie total expuesta de las muestras, se pesan con una precisión de 0,1 mg y se colocan en unos soportes de vidrio para asegurar que la superficie expuesta sea la máxima. Pasadas las 72 h se sacan, se lavan con agua y se limpian con alcohol en un baño con ultrasonidos. Se secan con aire y se vuelven a pesar.

2.3. Ensayos electroquímicos de polarización

Los ensayos electroquímicos de polarización se realizaron a una temperatura de 40 °C y en disoluciones desaireadas de NaCl al 3,5% en peso. La desaireación se realiza haciendo pasar una corriente de N₂ a través de la disolución durante 30 min previos y a lo largo de todo el ensayo.

Se utilizó una variante de la celda Avesta para evitar la aparición de corrosión en resquicio, donde, mediante una bomba peristáltica se hace llegar un pequeño flujo de agua destilada a la superficie de la muestra. También, permite la agitación mecánica de la disolución agresiva y su calefacción mediante una camisa externa. Dispone de un orificio para la introducción de un difusor, que permite la desaireación de la disolución introduciendo N₂. Además, consta de cuatro electrodos, el electrodo de trabajo, que es la muestra a ensayar y que tiene una superficie expuesta de 1 cm², un electrodo de Ag/AgCl, como electrodo de referencia, y dos electrodos de grafito para cerrar el circuito.

La temperatura de la disolución se mantiene constante a 40 °C mediante el paso del agua de un baño termostático a través de la camisa externa de la celda.

Para obtener las curvas de polarización se acondicionan las muestras durante 180 s a un potencial de -1300 mV. Seguidamente se realiza un barrido de potencial desde -1100 mV a una velocidad de 0,17 mV/s. El ensayo finaliza cuando la respuesta del material supera los 100 µA/cm².

Una vez finalizados los ensayos, las probetas se lavaron con agua y se secaron con corriente de aire caliente.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Ensayos normalizados de picadura

Como puede observarse en la figura 1 el acero 304 m tiene una pérdida de masa semejante a la que presenta el 316. También puede verse como para las composiciones bajas en Ni, las pérdidas de masa son bastante más acusadas que para las composiciones convencionales.

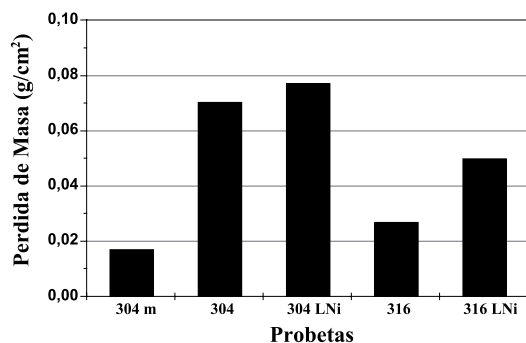


Figura 1: Pérdida de masa tras 72 h en FeCl₃ a 50 °C.

Con ayuda de un microscopio óptico y a pocos aumentos (10x) se cuenta el número de picaduras de cada cara, desestimando las zonas próximas al borde. La cara A corresponde a la superficie superior y la cara B a la que está en contacto con el soporte. Simultáneamente se realizaron medidas de la profundidad de las picaduras.

El número de picaduras que presenta el acero 304 m es similar al de los 316 (figura 2a). Los aceros bajos en Ni presentan, en general, un gran número de picaduras y algunas de ellas con una gran profundi-

dad (figura 2b).

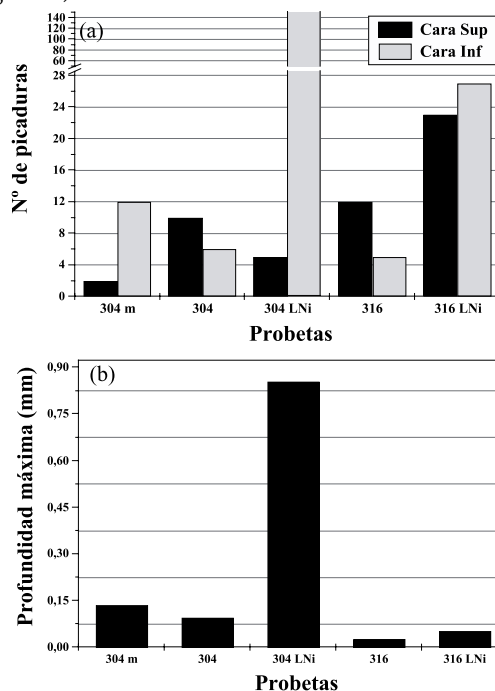


Figura 2: Número (a) y Profundidad máxima (b) de las picaduras después del ensayo de inmersión en FeCl₃.

La pérdida de masa en este tipo de ensayo puede inducir a errores, como en el caso del acero 304 LNi, que en la cara 2 presentaba un gran número de picaduras, interconectadas entre sí y que da lugar a pérdidas de masa muy grandes con una profundidad de picaduras pequeña.

3.2. Ensayos electroquímicos de polarización

A partir de las curvas de polarización obtenidas se miden los potenciales de ruptura de cada material, E_r. Los valores de E_r calculados (Tabla 2) son la media aritmética de los cuatro ensayos realizados para cada muestra.

TABLA 2: POTENCIALES DE ROTURA OBTENIDOS EN LOS ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS DE POLARIZACIÓN

Material	E _r medio(mV)
304 m	421
304	191
304 LNi	43
316	308
316 LNi	295

Cuando se comparan las curvas correspondientes a los distintos aceros tipo 304 (figura 3) puede observarse como sus respuestas al medio agresivo son similares. Los valores de E_r del acero 304 m son mayores y están desplazados hacia valores de potencial más noble, lo que nos indica que este material presenta una mayor resistencia a la corrosión por picadura en estas condiciones que el acero 304. La reducción de S y el mayor porcentaje de nitrógeno en su composición dan lugar a una disminución en el número de inclusiones tipo MnS, que tienen un comportamiento anódico respecto a la austenita, y al aumento en la capacidad de pasivación de este acero inoxidable austenítico (8).

También se observa que el acero 304 m presenta una mayor diferencia entre el potencial de rotura y el potencial de corrosión (E_r - E_{corr}), lo que asegura un amplio campo de potencial en el que estará garantizada la estabilidad del estado pasivo del acero.

El acero 304 LNi (figura 3a) es el que peor comportamiento presenta en estas condiciones. La disminución de Ni en su composición obliga al aumento de otros elementos austenizantes para mantener la estabilidad de la fase austenita. Puede verse como la cantidad de Mn es extremadamente alta, cuando en los aceros 304 no sobrepasa el 2%, y por tanto la posibilidad de aparición de inclusiones de MnS es muy elevada a pesar de la disminución en el porcentaje de S y del aumento en la cantidad de N.

El acero 316 (figura 3b), a pesar de tener un potencial de corrosión más elevado, presenta un E_p ligeramente inferior al acero 304 m tiene un potencial de rotura superior. La mayor presencia de S y de Mn, junto con el bajo porcentaje de N, tienen una gran importancia en su resistencia a la corrosión por picaduras en este medio agresivo. En el caso del acero 316 LNi ocurre de forma similar al acero 304 LNi, hay una redistribución de porcentajes para conseguir estabilizar la fase austenita que conduce a aumentos en los porcentajes de S y Mn y con ello, una disminución en la estabilidad de la capa pasiva.

Cuando se observan con el microscopio óptico los distintos aceros después de los ensayos, se ponen de manifiesto unas diferencias que van en relación con los resultados obtenidos en los ensayos electroquímicos. En la figura 4a puede apreciarse como sobre la superficie del acero 304 m, que ha estado expuesta al medio agresivo, aparecen algunas picaduras de muy pequeño tamaño. Si se compara con la superficie del acero 304 (figura 4b), puede observarse como el número de picaduras que aparecen es superior y también su tamaño. En el acero 316 se observa un número similar de picaduras aunque de un diámetro ligeramente superior a las encontradas en el acero modificado.

El tamaño de las picaduras que presenta el acero 316 LNi es muy superior, tanto a las picaduras del 316 como a las del 304 m.

4. CONCLUSIONES

1. Los resultados del ensayo normalizado de picaduras, muestran que los aceros austeníticos convencionales presentan pérdidas de masa pequeñas, debidas a un número pequeño de picaduras poco profundas. Sin embargo, para los aceros bajos en níquel se observan pérdidas de masa mucho mayores y en gran parte de ellos debidas a muchas picaduras y muy profundas.

El acero 304 modificado presenta un comportamiento semejante a los convencionales.

2. Los ensayos electroquímicos indican análogamente como el potencial de ruptura disminuye al hacerlo el contenido de níquel en el acero, lo que indica un peor comportamiento en servicio frente a la corrosión por picaduras.

El acero 304 modificado presenta un comportamiento comparable a los austeníticos tradicionales.

3. El acero 304A modificado, presenta un comportamiento semejante a los 316, posiblemente debido al bajo contenido en S y Mn y al elevado en N. Su uso sería aconsejable en medios clorurados y ambientes marinos, con las mismas prestaciones que el 316, pero con un coste considerablemente menor.

5. BIBLIOGRAFÍA

1. S. Fernández Ludeña, "Una visión global del acero y sus aplicaciones", Avances en Ciencia y Tecnología del Acero Inoxidable, Sevilla, (2001).
2. A. Di Shino, J.M. Kenny, M.G. Mecozzi, M. Barteri, "Development of high nitrogen, low nickel, 18% Cr austenitic stainless steels", J. Mater. Sci. **35** [19] 4803-4808 (2000).
3. M.A. Baker, J.E. Castle, "The initiation of pitting corrosion at mns inclusions", Corr. Sci. **34** [7] 667-682 (1993).
4. J.H. Cleland, "What does the pitting resistance equivalent really tell us?", Engng. Fail. Anal. **3** [1] (1996).
5. J. Stewart, D.E. Williams, "The initiation of pitting corrosion on austenitic stainless steel: on the role and importance of Sulphide inclusions", Corr. Sci. **33** (1992).
6. R. Ke, R. Alkire, "Surface analysis of corrosion pits initiated at mns inclusions in 304 stainless steel", J. Electrochem. Soc. **139** (1992).
7. T. Suter, H. Böhm, "Microelectrodes for corrosion studies in microsystems", Electrochim. Acta **47** [1-2] 191-195 (2001).
8. Y. Soo Lim, J. Soo Kim, S.J. Ahn, H.S. Kwon, Y. Katada, "The influences of microstructure and nitrogen alloying on pitting corrosion of type 316l and 20 wt.% mn-substituted type 316l Stainless Steels", Corr. Sci. **43** [1] 53-68 (2001).

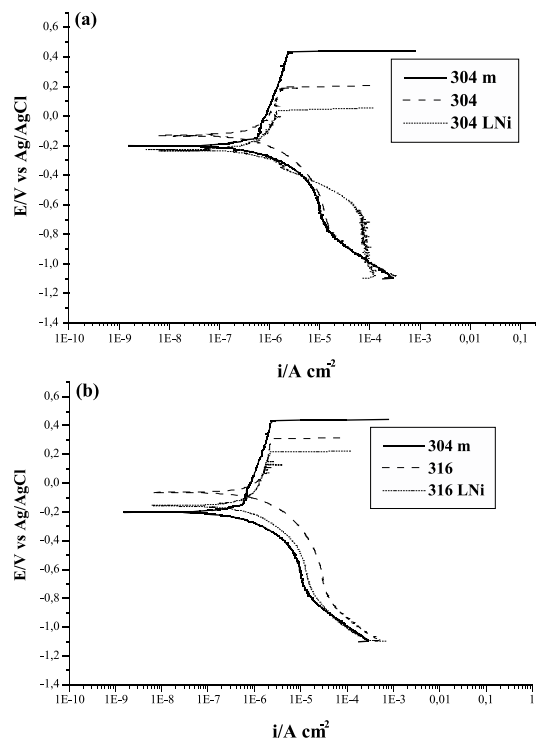


Figura 3: Comparación entre las curvas de polarización del acero 304 m con los 304(a) y con los 316(b).

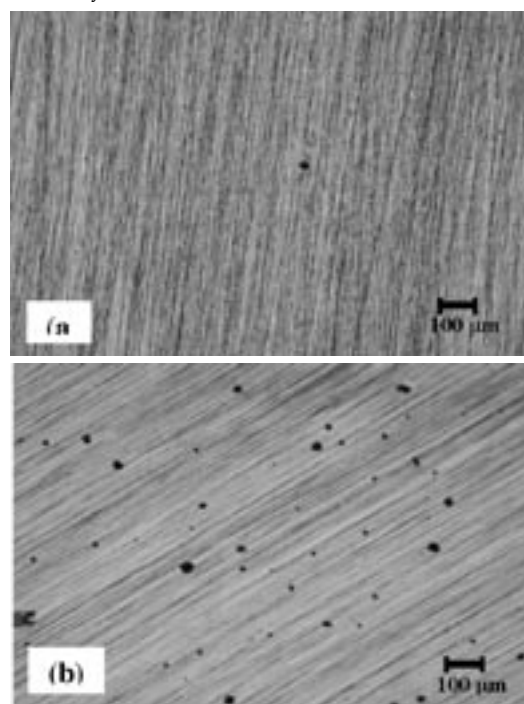


Figura 4: Micrografías del acero 304 m (a) y 304 (b) después de realizados los ensayos electroquímicos. (50 X)

9. R. Li, M.G.S. Ferreira, M.A. Anjos, R. Vilar, "Localized corrosion of laser surface clad UINS S31254 superaustenite stainless steel on mild steel", Surf. Coat. Technol. **88** [1-3] 90-95 (1996).
10. G. O. Ilevbare, G. T. Burstein, "The role of alloyed molybdenum in the inhibition of pitting corrosion in stainless steels", Corr. Sci. **43** 485-513 (2001).
11. N. Boucherit, A. Hugot-Le Goff, S. Joiret, "Influence of Ni, Mo, and Cr on pitting corrosion of steels studied by raman spectroscopy", Corr. **48** [7] 569-579 (1992).
12. ASTM G 48-00, "Pitting and crevice corrosion resistance of stainless steels and related alloys by the use of ferric chloride solution".

Recibido: 1.2.03

Aceptado: 30.11.03