

ESTUDIOS DE SUSCEPTIBILIDAD DEL ACERO  
INOXIDABLE 1.4405 (DIN)  
FRENTE A LA CORROSION INTERGRANULAR MEDIANTE  
ENSAYOS DE REACTIVACION POTENCIOCINETICA  
ELECTROQUIMICA (EPR)

Isabel Díaz Tang\*, Dionisio Ugaz M\*, Gerhard H. Wagner\*\*.

ANTECEDENTES

Los constantes progresos en la ingeniería de los procesos de fabricación imponen el uso de cargas mecánicas, presiones y temperaturas cada vez más elevadas, así como el contacto con medios cada vez más agresivos. En la industria química son frecuentes los casos de intrincados y costosos aparatos que tienen que ser sustituidos después de unos pocos meses de trabajo. CADA AVANCE TECNOLÓGICO OBLIGA A SUPERAR PRIMERO COMPLICADOS

---

\* Pontificia Universidad Católica del Perú. Sección Química - Dpto. de Ciencias. Laboratorio de Corrosión - Facultad de Ciencias e Ingeniería

\*\* BASF AG (Ludwigshafen - República Federal de Alemania) Dpto. de Tecnología de Materiales Jefatura de Sección Corrosión Electroquímica

*Nota de Agradecimiento.* Nuestro sincero reconocimiento al personal de la firma BASF AG (Ludwigshafen - República Federal de Alemania) en donde fue realizada la parte experimental de este estudio y, en especial, a los colegas del Laboratorio de Corrosión Electroquímica por su invaluable apoyo y cooperación.

PROCESOS DE CORROSION. De ahí que la búsqueda de nuevas aleaciones, con mejores propiedades físicas, mecánicas y químicas, sea uno de los prerequisites para el progreso de la moderna ingeniería y desarrollo contemporáneo.

A comienzos del presente siglo, se observó que la adición de cromo a las aleaciones hierro-carbono aportaba a éstas resistencia prácticamente total frente a la corrosión atmosférica. Se determinó también, que lógicamente pueden incluir otros elementos de aleación —en general, en menor proporción— y se les dio el nombre de **aceros inoxidables**.

Esquemáticamente se puede decir que el cromo favorece la resistencia a la corrosión suministrando a la aleación una **capa pasiva estable** en medios oxidantes. El potencial oxidante suministrado por el  $O_2$  atmosférico es suficiente para provocar la formación de esta película pasiva.

Hoy en día, lógicamente, el interés por los aceros inoxidables va mucho más allá de su empleo en contacto con la atmósfera y son utilizados —incluyendo distintos elementos de aleación— en la industria química, petroquímica, aeronáutica, etc. Dependiendo de los elementos de aleación presentes, la estructura mayoritaria será **austenítica** ( $Fe-\gamma$ ), **ferrítica** ( $Fe-\alpha$ ) o **martensítica** (ferrita =  $Fe-\alpha$  sobresaturada en C) y de aquéllos dependerá también la clasificación de los aceros inoxidables en austeníticos, ferríticos, martensíticos y “duplex” (austenítico-ferríticos).

Con los metales designados como “de alta resistencia química”, la **corrosión generalizada** (o uniforme, la forma más benigna de corrosión) se reduce a valores realmente insignificantes frente a la mayoría de los medios. Sin embargo, las solicitaciones cada día más severas que los progresos tecnológicos imponen a los materiales presentan otros problemas. En los materiales metálicos, estas “enfermedades” modernas se refieren a los casos de corrosión altamente **localizada**, que afectan un área superficial verdaderamente insignificante y que, no obstante, causan *graves* y *súbitos* fallos cuando nada hace prever el percance; es el caso, por ejemplo, de las roturas por **corrosión bajo tensión** y por **fatiga con corrosión** (mediante un ataque **intergranular** o **transgranular**).

La magnitud de los daños causados por estos fenómenos corrosivos en una industria química puede ser cuantificada a través de los datos recogidos como resultado de 13 años (1968 - 1981) de inspección y evaluación de casos

de fallas en la firma **BASF AG** (Ludwigshafen - República Federal de Alemania). De todos los casos investigados, **71%** fueron atribuidos a problemas de **corrosión y desgaste**. Dentro de este porcentaje, **89%** fueron fallas por **corrosión** que incluye un **5%** sólo para fallas por **corrosión intergranular**. Estos datos constituyen un ejemplo típico de muchas industrias químicas de países desarrollados, con la salvedad de que la firma citada posee personal experto en los problemas de corrosión, con lo que se entiende, que estos porcentajes suelen ser bastante mayores en aquellas empresas en que no se practique una adecuada política de prevención y control de la corrosión.

En particular interesa aquí tratar sobre los problemas de corrosión **intergranular** (o **intercristalina**).

La corrosión intergranular es el ataque selectivo en los bordes de grano o en una zona adyacente. El ejemplo más común de corrosión intergranular es el de los aceros inoxidables austeníticos “**sensibilizados**” (Fig. N°1).

Los aceros inoxidables contienen alrededor de 0,08% de carbono y su denominada “**sensibilización**” se debe a una merma de cromo a lo largo de los límites de grano (es decir, intergranularmente). Este empobrecimiento se debe a la precipitación de carburos de cromo ( $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ) cuando, los aceros inoxidables austeníticos p.e., son mantenidos a temperaturas entre 550 - 850 °C durante un tratamiento térmico o un proceso de soldadura. Cuando esto ocurre, el cromo es consumido en las regiones adyacentes a los límites de grano hasta niveles por debajo de los necesarios para conseguir la pasivación. Entonces, el acero se vuelve susceptible al ataque intergranular, si permanece expuesto al medio corrosivo.

Para evaluar el comportamiento corrosivo de un acero inoxidable y su susceptibilidad frente al ataque intergranular en ciertos medios, los análisis deben estar basados en ensayos de corrosión realizados bajo condiciones similares. Este requerimiento condujo, desde ya hace varios años, al empleo de ensayos químicos acelerados en los medios simulados (Normas: ASTM A262 y DIN 50914). En estos ensayos, las muestras son expuestas en soluciones ácidas a ebullición, tales como ácido nítrico y ácido sulfúrico con adiciones de sulfato férrico o sulfato de cobre. Como el ataque intergranular depende de los cambios metalúrgicos en el acero inoxidable, es posible observar dichos cambios y predecir luego el comportamiento frente a la corrosión intergranular del acero inoxidable en distintos medios.

Debido a la naturaleza electroquímica del proceso de corrosión, en los últimos tiempos se ha desarrollado un método electroquímico para detectar el grado de sensibilización de los aceros inoxidable frente a la corrosión intergranular, llamado REACTIVACION POTENCIOCINETICA ELECTROQUIMICA (más conocido por las siglas EPR, por su abreviatura en inglés). Este método tiene el gran atractivo de actuar de manera *no destructiva* sobre aceros inoxidable —lo cual lo hace aplicable a estructuras e instalaciones reales— además de ser sensible y proporcionar la información rápidamente, debido a la corta duración del ensayo.

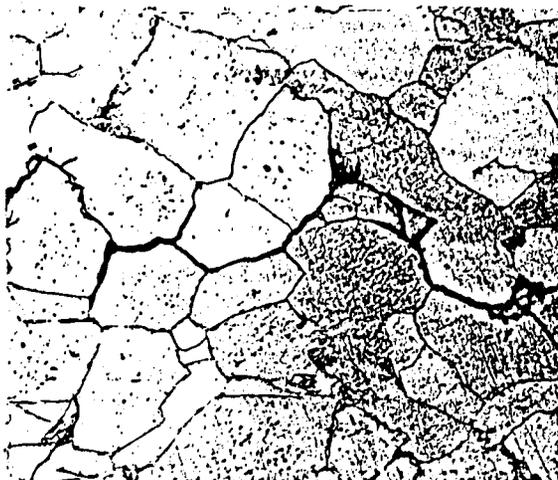


Fig. Nº 1

Corrosión intergranular en acero inoxidable austenítico

#### EL METODO DE REACTIVACION POTENCIOCINETICA ELECTROQUIMICA (METODO EPR)

En el método EPR, la muestra (“probeta”, electrodo de trabajo) es polarizada a un potencial dentro de la zona de pasivación de más de 200 mV medidos frente a un electrodo de referencia (electrodo de calomelanos saturado = ECS, frecuentemente) durante unos 2 minutos. Después de esto, se registra la densidad de corriente durante un barrido de potencial programado y con-

trolado a una velocidad de 100 mV/min (6 V/hora) en dirección catódica hasta alcanzar el potencial de corrosión del electrodo (*Nota.* Las condiciones del ensayo pueden variar según el tipo de acero inoxidable estudiado. Los valores citados anteriormente son los utilizados normalmente para aceros inoxidables austeníticos).

El método utilizado en el presente trabajo es la variante conocida como **EPR de “Doble-loop”** (algunos autores lo designan como método **PASIVACION - REACTIVACION POTENCIOCINETICO = PRP**), que consiste en el trazado de curvas de polarización obtenidas mediante un barrido controlado de potencial, partiendo desde el potencial de corrosión en dirección anódica hasta un potencial en la zona pasiva, para invertir luego inmediatamente el sentido, hasta alcanzar nuevamente el potencial de corrosión.

El primer barrido, en dirección anódica, fuerza la pasivación de la superficie expuesta (1 cm<sup>2</sup>, generalmente). El retorno, en dirección catódica, provoca la “reactivación” de las zonas empobrecidas en cromo, mientras que las otras permanecen pasivas.

La carga eléctrica total es medida a partir de la curva potencial - densidad de corriente. Los aceros sensibilizados son activados fácilmente y presentan cargas eléctricas y densidades de corriente altas en la región activa.

El **grado de susceptibilidad** (o sensibilización) frente a la corrosión intercrystalina viene dado por la relación entre las intensidades máximas alcanzadas en los procesos de reactivación y activación (con pasivación):  $i_R / i_A$ , aunque algunas veces puede ser interpretado sólo en función de las densidades de corriente de reactivación ( $i_R$ ). También puede ser determinado utilizando datos de **ensayos de inmersión** de manera comparativa, a partir de condiciones de laboratorio para el mismo material.

La disolución de las áreas en los bordes de grano también puede ser observada por **examen microscópico**.

## PARTE EXPERIMENTAL

### 1. El acero inoxidable 1.4405 (DIN)

Es un acero inoxidable martensítico “suave”, cuya composición principal es designada por X 5 CrNiMo 16 5 (1).

## Composición Química:

Elemento	Porcentaje en peso (%)
C	0,04
Cr	15,6
Ni	5,47
Mo	1,2
Mn	0,3
Si	0,23
S	0,003
P	0,005

El material presenta alta tenacidad y buenas propiedades de soldabilidad, aunque sus propiedades de maquinabilidad son algo inferiores a las de los aceros al carbono correspondientes.

La presencia de Ni y Mo en la aleación y el bajo contenido en C mejora la resistencia a la corrosión en comparación con otros aceros inoxidables martensíticos “clásicos”, sin perder la templabilidad.

El principal campo de aplicación del grupo de los aceros inoxidables martensíticos se encuentra en la construcción de bombas, turbinas y compresoras. El acero 1.4405 (DIN) es de relativamente reciente introducción en el mercado y responde a su aplicación en instalaciones y equipos en la industria química, que requieren alta resistencia mecánica, química y frente a la corrosión.

### 2. Sensibilización del acero inoxidable 1.4405 (DIN) : Programa de Tratamientos Térmicos. (Tabla N° 1)

La base del programa de tratamientos térmicos escogido es la siguiente: el material de bajo C —martensítico “suave”— normalmente es austenizado entre 950-1000°C; este tratamiento puede durar varias horas (4 horas, p.e.) en piezas forjadas grandes. El tiempo depende de las dimensiones de la pieza a recocer, la cual debe ser calentada completamente, es decir, que la temperatura debe ser alcanzada también en la parte interior de la pieza. Por lo tanto, los bordes son mantenidos a la temperatura de recocido durante mayor tiempo.

La temperatura de recocido más alta (1300°C) no es común; el objetivo fue comprobar qué influencia (local, p.e.) ejerce un sobrecalentamiento.

Los tratamientos de revenido son realizados normalmente entre 500 - 600°C, para obtener resistencia y tenacidad óptimas en las condiciones de suministro. Si bien la estructura templada tiene una gran estabilidad, para aplicaciones técnicas presenta una baja ductilidad.

**Tabla N° 1**

**Programa de Tratamientos Térmicos en el acero inoxidable 1.4405 (DIN)**

Nº	Tratamiento Térmico	Revenido
1	1000°C/4 h / Aire —> T.A.	300°C/ 8 h / Aire
2	“	400°C/ “ / “
3	“	500°C/ “ / “
4	“	550°C/ “ / “
5	“	575°C/ “ / “
6	“	600°C/ “ / “
7	1300°C/4 h / Aire —> T.A.	300°C/ 8 h / “
8	“	400°C/ “ / “
9	“	500°C/ “ / “
10	“	550°C/ “ / “
11	“	575°C/ “ / “
12	“	600°C/ “ / “
13	950-1000°C/4h / Aire + 520°C /18h / Aire	+ 1300°C/5 min/80°C —>agua
14	“	+ 1000°C/ “ / “ “
15	“	+ 800°C/ “ / “ “
16	“	+ 700°C/ “ / “ “

### 3. Ejecución de los ensayos de EPR - Doble loop (Ensayos PRP)

El equipo utilizado fue el siguiente: potencióstato BASF adaptado con interfase para conexión a computadora ; computadora Hewlett Packard Modelo HP 2648A; graficador X-Y Hewlett Packard Modelo HP 7220C; celda electroquímica para ensayos de EPR (Fig. N°2); electrodo de referencia Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (E° ENH = +0,71V); electrodo auxiliar de platino; electrolito: solución H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1N + KSCN 0,005M.

El electrolito fue deaireado con gas argón y la temperatura de trabajo fue de 25°C.

La superficie de cada probeta fue pulida con alúmina antes de cada ensayo. El área ensayada cada vez fue de 0,26 cm<sup>2</sup>.

El procedimiento seguido en el trazado de las curvas ya ha sido descrito en el acápite 2.

## RESULTADOS

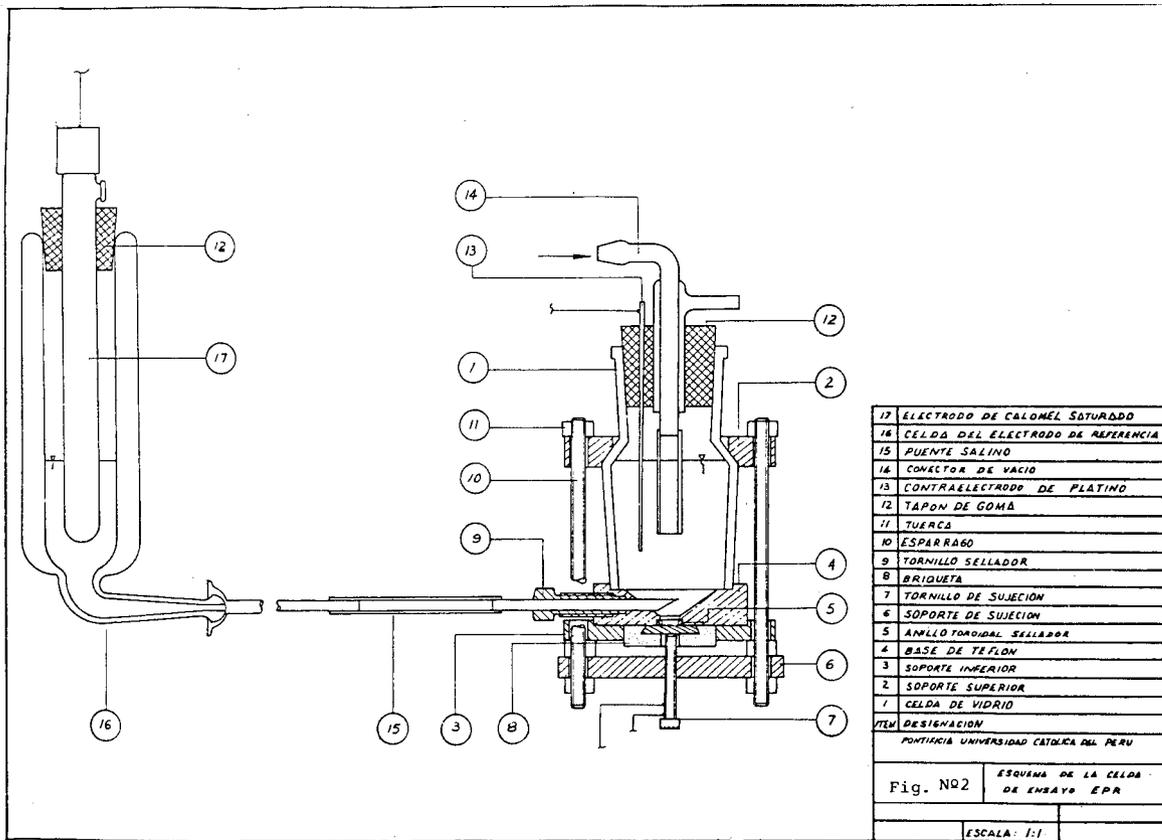
Las Figs. N<sup>o</sup> 3, 4 y 5 muestran las curvas de EPR - Doble loop (PRP) trazadas para las probetas N<sup>o</sup> 2, 3 y 6 (consultar **Tabla N<sup>o</sup> 1**), en las que se observó, respectivamente, ninguna reactivación, la mayor densidad de corriente de reactivación y un valor intermedio de densidad de corriente de reactivación.

En la **Tabla N<sup>o</sup> 2** se presentan las densidades de corriente de reactivación ( $i_r$ ) registradas para cada probeta ensayada.

**Tabla N<sup>o</sup> 2**  
**Densidades de corriente de reactivación ( $i_r$ ) según ensayos de EPR - Doble loop en el acero inoxidable 1.4405 (DIN)**

Probeta N <sup>o</sup>	$i_r$ (mA/cm <sup>2</sup> )
1	N.R*
2	N.R
3	12,6
4	1,4
5	1,3
6	0,3
7	0,006
8	N.R
9	17,8
10	4,5
11	3,6
12	0,71
13	N.R
14	N.R
15	14,1
16	0,8

\* N.R. = no hay reactivación



Log I A/cm<sup>2</sup>

-7.000  
-6.000  
-5.000  
-4.000  
-3.000  
-2.000  
-1.000  
0.000

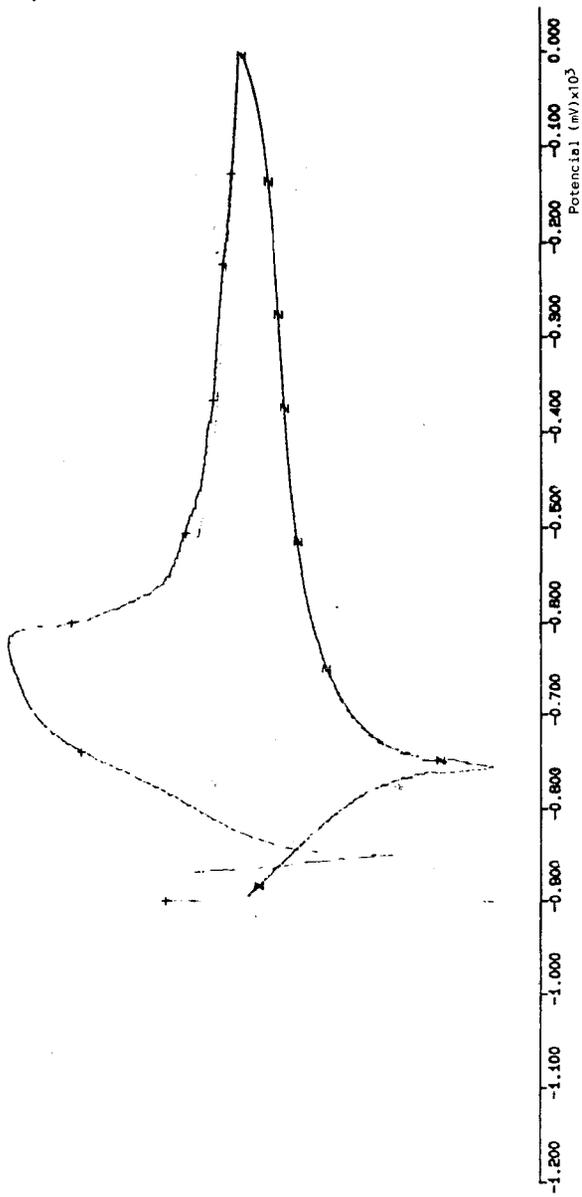


Fig. N° 3. ENSAYO EPR-DOBLE LOOP EN PROBETA - N° 2

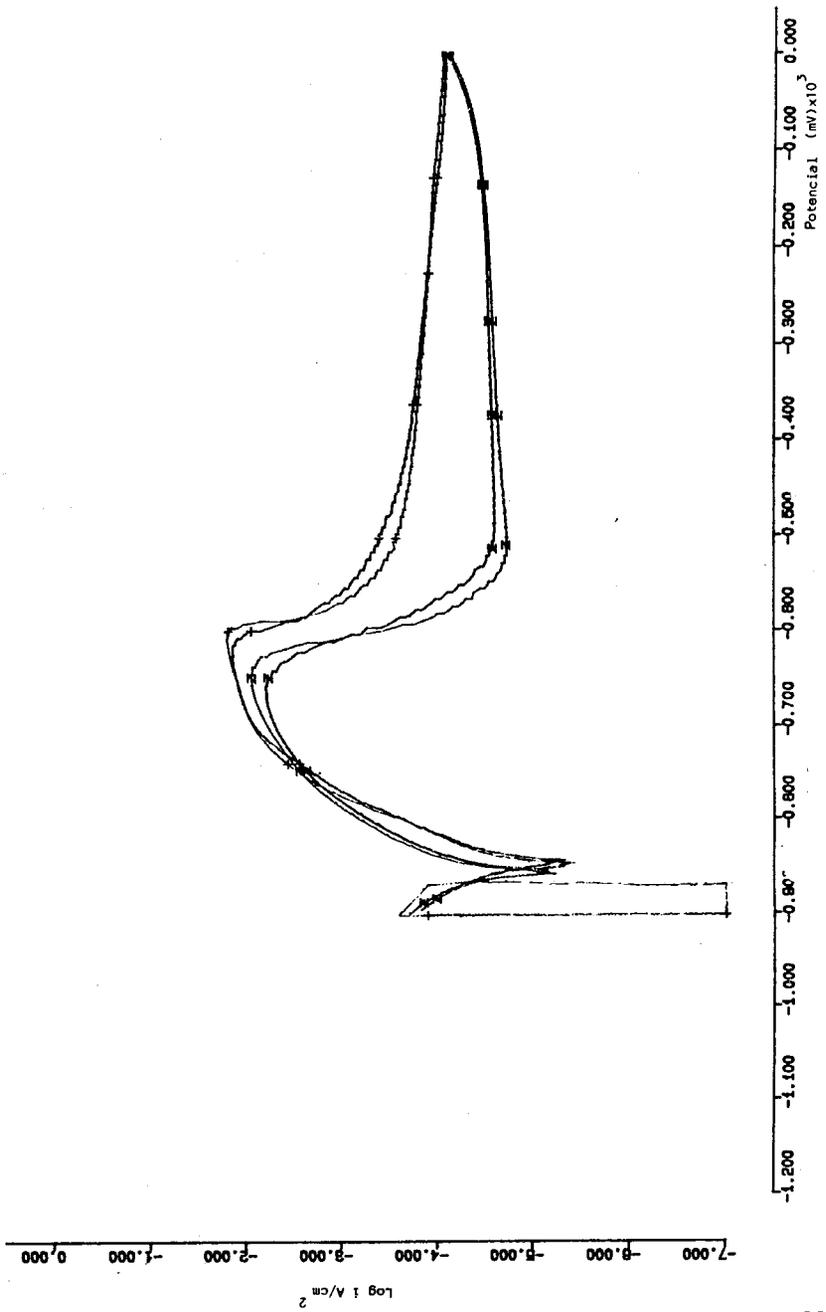


Fig. Nº 4. ENSAYO EPR-DOBLE LOOP EN PROBETA - Nº 3

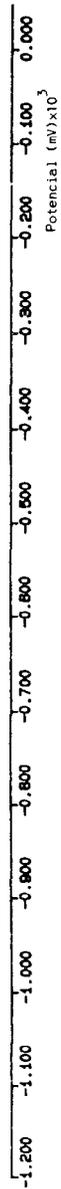
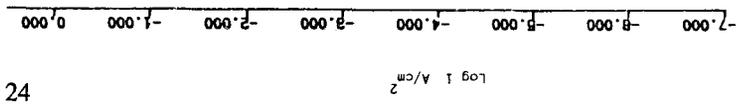


Fig. Nº 5. ENSAYO EPR-DOBLE LOOP EN PROBETA - Nº 6

## DISCUSION DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Aunque no es el objetivo de este trabajo hacer un análisis metalúrgico del material ensayado, es interesante hacer notar también ciertos aspectos relevantes.

- La comparación entre las probetas recocidas a las dos temperaturas (1000 y 1300°C) demostró que la diferencia esencial es la cantidad y distribución de ferrita- $\delta$  (la cual, como fase relativamente blanda en este acero altamente resistente, no es deseable. El acero debería ser lo más homogéneamente martensítico posible).
- Del enfriamiento desde 1000°C se observan algunas relativamente aisladas y pequeñas “islas” de ferrita- $\delta$ , particularmente en los puntos triples (coincidencia de tres límites de grano), mientras que desde 1300°C, numerosos límites de grano están “decorados” con estrechas bandas de ferrita- $\delta$ .
- Es interesante hacer notar que, mediante los ensayos de EPR casi exclusivamente sólo son atacados los límites de grano entre ferrita- $\delta$  y martensita, o sea, los límites de fase.
- Los resultados de los ensayos de EPR coinciden con los del ensayo de Strauß (ensayo de inmersión, realizado paralelamente, según la norma 50914(DIN)): el material sólo fue “destruido” para la probeta correspondiente a una temperatura de revenido de 500°C ; en los demás casos, el ataque no fue de consideración.

Esto es muy importante, porque normalmente estos aceros son revenidos en el rango de temperatura entre 500 y 600°C, para conferirles óptimas condiciones de resistencia y tenacidad para su venta.

- El ensayo de EPR resulta en este caso más sensible que el de inmersión. En conjunto, la diferente reactivación no es debida a corrosión intercrystalina, sino transcrystalina; es decir, debida a un ataque selectivo de la martensita en los granos de austenita primaria. La división entre inter- y transcrystalino es, sin embargo, difícil en un acero martensítico y sólo podría ser exactamente determinado por un estudio mediante microscopía electrónica.

La gran sensibilidad mostrada en la **probeta N° 15** (ver **Tablas N° 1 y 2**) resulta excepcionalmente interesante, pues el ensayo de Strauß no revela nada al respecto.

Los tratamientos de recocido —a partir de la Probeta N° 13— corresponden a un tratamiento térmico industrial de 8 horas a 950-1000°C con enfriamiento en aceite, de una gran pieza forjada y a continuación un tratamiento de revenido a 520°C durante 18 horas. El calentamiento durante 5 minutos a una mayor temperatura como temperatura de revenido pretende simular un calentamiento breve, que no es totalmente extraño en casos de fallas en servicio.

A la temperatura de revenido de 800°C (Probeta N° 15) cambia la estructura en tal grado, que es posible observar **dos tipos** distintos de martensita; uno, como una gran red relativamente extensa **alrededor** de los antiguos granos de austenita, y el otro, **en el interior** de los granos de austenita primaria, por lo tanto, evidentemente una **segregación de elementos de aleación**, parecida a la formación de fases intermetálicas, sólo que aquéllas no son estables, sino que siempre sufren una transformación martensítica.

Por consiguiente, las zonas cercanas a los límites de grano son sensiblemente más resistentes a la corrosión que las zonas interiores en el grano.

Es destacable la sensibilidad de los ensayos de EPR, frente a los ensayos destructivos de inmersión “clásicos” para detectar susceptibilidad frente a la corrosión intergranular, además de posibilitar la detección de aspectos microestructurales dentro de un amplio rango de valores de potencial, mientras que los ensayos de inmersión normalizados, sólo actúan en un determinado rango de potencial, siendo casi equivalentes a ensayos potencioestáticos.

Evidentemente, la gran atracción del método de EPR radica en su carácter no destructivo, lo que permite su aplicación en instalaciones y estructuras en servicio.

## BIBLIOGRAFIA

1. Díaz Tang, Isabel, Evaluación de la susceptibilidad del acero 1.4405 (DIN) frente a la corrosión intergranular mediante ensayos de reactivación potenciocinética electroquímica (EPR), Tesis de Maestría en Ciencias con mención en Química (en proceso de revisión), Pontificia Universidad Católica del Perú (1991).
2. Otero, Enrique y Räuohle, Fritz, Lecciones de Corrosión y Protección de Materiales Industriales, Lima-Madrid (1990).
3. Purra, Tuula, The EPR-Method - A non-destructive method for intergranular corrosion, Valtion Teknillinen Tutkimuskeskus, Espoo, Finlandia (1980).
4. Cihal, V., La corrosion intergranulaire des aciers inoxydables Cr-Ni, *Corrosion-Traitements-Protection-Finition*, 18, N° 7 (1970).
5. Clarke, W.L., Romero, V.M., Danko, J.C., Detection of sensitization in stainless steel using electrochemical techniques, *Corrosion* 77, Paper N° 180, San Francisco, USA (1977).
6. Novak, P., Stefec, R., Ferdinand, F., Testing the susceptibility of stainless steel to intergranular corrosion by a reactivation method, *Corrosion*, NACE, 31: 10 (1975).
7. Muraleedharan, P., Gnanamoorthy, J.B., Prasad Rao, K., EPR method versus ASTM A-262 Practice E for measuring DOS in austenitic stainless steels, *Corrosion*, 45: 2 (1989).