

**ECorr7. Evaluación de la resistencia a la corrosión de aceros
pulvimetalúrgicos inoxidables austeníticos sinterizados
a baja temperatura.**

Raquel Hernández González*, María Aurora Veloz Rodríguez, Ana María Bolarín Miró

Área Académica de Materiales y Metalurgia,
Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo,
Carr. Pachuca Tulancingo km 4.5, Ciudad Universitaria,
CP. 42000, Pachuca, Hgo. E-mail: mveloz@uaeh.reduaeh.mx

Cuando se requiere alta resistencia a la corrosión en aceros pulvimetalúrgicos se emplean aceros inoxidables austeníticos, tales como el AISI 316L. El problema de este acero, reside en su elevado costo de fabricación, debido a que exige condiciones extremas de temperatura ($T > 1250$ C). El objetivo de este trabajo es estudiar la resistencia a la corrosión de acero inoxidable 316L modificado (adicionando Ni, Al, y Fe en diferentes porcentajes) con el fin de sinterizarlo a baja temperatura (sinterización reactiva). Se sinterizaron probetas cilíndricas de acero 316L modificado cambiando la atmósfera (N, Ar y H₂), la temperatura (1100, 1125 y 1150 C) y el tiempo (30 y 60 min.). Para la evaluación de la resistencia a la corrosión se determinó la velocidad de corrosión mediante el uso de la técnica de polarización lineal, en tres diferentes ambientes: ácido (0.04 M HCl), neutro (0.1 M Na₂SO₄) y básico (0.1 M NaOH).

Los resultados muestran que atmósferas reductoras, elevados tiempos y temperaturas de sinterización, sí tienen un efecto sobre la velocidad de corrosión. Por otro lado, se observó también el medio en el cual el material sinterizado es más sensible.

1. Introducción

Los aceros inoxidable poseen una resistencia a la corrosión natural asociada a la formación espontánea de una capa superficial de óxidos, la cual actúa como barrera protectora frente al medio externo. Aunado a lo anterior, tienen una gran resistencia mecánica, que es, al menos, dos veces la del acero al carbono [1], Son resistentes a temperaturas elevadas y a temperaturas criogénicas. Fáciles de transformar en gran variedad de productos y tienen una apariencia estética adecuada para ser usados como objetos de decoración.

Los aceros inoxidable austeníticos son los más utilizados por su amplia variedad de propiedades [2]. se obtienen agregando níquel al acero aleado, por lo que la estructura cristalina del material se transforma en austenita y de aquí adquieren el nombre. El contenido de cromo varía de 16 a 28% en peso, el de níquel de 3.5 a 22% en peso y el de molibdeno 1.5 a 6% en peso. Entre los tipos más comunes de estos aceros se encuentran el AISI 304, 304L, 316, 316L, 310 y 317. Las propiedades más relevantes que presentan estos aceros son: elevada resistencia a la corrosión, excelente factor de higiene - limpieza, fáciles de transformar, buena soldabilidad, no se endurecen por tratamiento térmico, se pueden utilizar tanto a temperaturas criogénicas como a altas temperaturas. Dentro de las principales aplicaciones de los aceros austeníticos se tiene la fabricación de utensilios y equipo para uso doméstico, hospitalario y en la industria alimenticia, tanques, tuberías, etc.

En los aceros inoxidable, la acción de los elementos aleados es sustancial, además de estructural, y depende del porcentaje del o los elementos de la aleación, por lo que éste es un tema de amplio interés en la industria metal mecánica.

Los materiales de aleación más utilizados son el cromo y el níquel, así como también el molibdeno. El cromo es el elemento aleado que más influye en la resistencia a la oxidación y a la corrosión de los aceros. Un 12% de cromo ya impide la corrosión por el ambiente húmedo. El Níquel mejora la resistencia a la corrosión de los aceros al cromo y el Molibdeno mejora la resistencia a la oxidación a altas temperaturas.

Los tratamientos a que se someten los metales y aleaciones, ya sea para modificar su estructura, cambiar la forma y tamaño de sus granos o bien por transformación de sus constituyentes, se realizan con el fin de mejorar las propiedades mecánicas, o adaptarlas, dándole características especiales a las aplicaciones que se le van a dar a las piezas; de esta manera se obtiene un aumento de dureza y resistencia mecánica, así como mayor plasticidad o maquinabilidad para facilitar su conformación.

La Metalurgia de Polvos, es una técnica de conformado de materiales en polvo, a través de la cual se obtienen piezas con pérdida prácticamente nula de material durante el proceso productivo, "near net-shape", y a su vez, de un modo relativamente económico, se consigue alta productividad y complejidad de pieza, sin necesidad de realizar operaciones secundarias tales como maquinado, ensamblado, soldado, etc. [3,4].

Por otro lado, cuando se requiere alta resistencia a la corrosión en la fabricación de piezas estructurales mediante metalurgia de polvos, es común el uso de aceros inoxidable austeníticos

tales como el AISI 316L. El problema de este acero, reside básicamente en su elevado costo de fabricación, debido a que exige condiciones extremas de temperatura ($T > 1250$ C) [5], elevados tiempos de estancia en el horno (hasta 3 h.) así como atmósferas altamente reductoras (100% H_2). Lo anterior, dio origen a estudios basados en la optimización de la composición química que concluyeron en la obtención de una nueva composición que permitía la fabricación de este mismo acero inoxidable, 316L, pero empleando condiciones industriales mucho más asequibles [6,7], presentaron una mezcla de acero austenítico 316L modificado químicamente, con la adición de pequeñas proporciones de níquel, aluminio y hierro. Este acero inoxidable modificado, fue caracterizado química y mecánicamente [4], pero no se han encontrado referencias bibliográficas que describan de un modo claro el comportamiento de resistencia a la corrosión, específicamente empleando métodos electroquímicos para su determinación. Es por ello, que este trabajo tiene dos objetivos básicos: (1) estudiar de la reproducibilidad en el empleo de técnicas electroquímicas para la determinación de la resistencia a la corrosión de aceros pulvimetalúrgicos y (2) determinar la relación entre las condiciones de sinterización y la resistencia a la corrosión de estos aceros inoxidables austeníticos modificados. Aquí se presentan los resultados preliminares obtenidos al emplear las técnicas de Polarización Lineal y Curvas de polarización (Tafel) para la evaluación de los aceros inoxidables y los efectos de la variación de atmósferas, temperaturas y tiempos de sinterización sobre la resistencia a la corrosión a través de la determinación de la corriente de corrosión. Además, dichas determinaciones se realizan en tres diferentes ambientes: ácido (0.04 M HCl), neutro (0.1 M Na_2SO_4) y básico (0.1 M NaOH), con el fin de establecer en qué medio es más sensible el cambio de las condiciones de sinterización.

2. Desarrollo Experimental

Los experimentos se realizaron empleando como material de estudio mezclas de polvos de acero inoxidable 316L (Hoganas), níquel (Alfa Aesar), aluminio (sigma-aldrich) y hierro (Hoganas), en las proporciones adecuadas (Tabla 1) en un mezclador de laboratorio tipo “V” a 50 r.p.m. Probetas cilíndricas de estas mezclas se compactaron en una prensa hidráulica de laboratorio a 500 MPa de presión, obteniendo compactos en verde (sin sinterizar) de 6 mm de diámetro y 5 mm de altura. Estos compactos se sinterizaron modificando las condiciones de sinterización: tiempo, atmósfera y temperatura, de acuerdo a las condiciones expuestas en la Tabla 2. Cada experimento se repitió por triplicado, con el fin de garantizar los resultados obtenidos. Durante la sinterización se mantuvo constante la velocidad de calentamiento a $10^\circ C/min$ y la de enfriamiento a $5^\circ C/min$, con el fin de fomentar los procesos de condiciones de equilibrio. El flujo de gas (atmósfera de sinterización) fue constante en todos los experimentos de 40 l/min.

Tabla 1. Composición química de la mezcla estudiada.

Elemento	% en peso
inoxidable 316L	balance
Aluminio	0.14
Hierro	0.75
Níquel	10

Para la determinación de la resistencia a la corrosión mediante técnicas electroquímicas se utilizó una celda típica de tres electrodos con un electrodo de calomel saturado como referencia, una barra de grafito como contraelectrodo y como electrodo de trabajo se utilizaron las diferentes muestras sinterizadas. Como ambiente corrosivo se utilizaron soluciones 0.04 M de HCl, 0.1 M Na_2SO_4 y 0.1 M NaOH. El medio corrosivo se preparó con agua desionizada y reactivos grado analítico.

Se aplicó la Técnica de Polarización Lineal en el intervalo de potenciales de $E_{\text{corr}} \pm 50$ mV, para la determinación de la resistencia de polarización y se trazaron curvas de polarización en el intervalo de $E_{\text{corr}} \pm 300$ mV, a partir de las cuales se obtuvieron las pendientes de Tafel anódica y catódica, para la determinación de corrientes de corrosión con los diferentes medios y muestras. Antes de cada experimento las muestras fueron pulidas y sometidas a un baño ultrasónico con el fin de eliminar los residuos del pulido. En la tabla 2 se presentan las condiciones de sinterización y la denominación utilizada para cada muestra.

Tabla 2. Condiciones experimentales de sinterización.

Ref.	atmósfera de sinterización (relación 5:95)	tiempo de sinterización (min)	temperatura de sinterización (°C)
M1	$\text{H}_2:\text{N}_2$	60	1150
M3	$\text{H}_2:\text{Ar}$	60	1150
M5	$\text{H}_2:\text{Ar}$	60	1125
M7	$\text{H}_2:\text{Ar}$	60	1100
M9	$\text{H}_2:\text{Ar}$	30	1150
M11	$\text{H}_2:\text{Ar}$	30	1125

3. Resultados y Discusión

En la Figura 1 se muestra el efecto de la atmósfera de sinterización sobre la resistencia a la corrosión. Para ello se trazaron las curvas de polarización para la mezcla sinterizada a 1150 °C, con un tiempo de sinterización de 60 min y en atmósferas de $\text{H}_2:\text{N}_2$ y de $\text{H}_2:\text{Ar}$ (en relación de 5:95), sumergidas en un medio neutro de 0.1 M de Na_2SO_4 .

Se puede apreciar en la Figura 1 que la atmósfera que contiene N_2 provoca corrientes de oxidación y reducción mayores que cuando se tiene la muestra en presencia de Ar. Este comportamiento de menor resistencia a la corrosión de las probetas sinterizadas en atmósferas que contienen nitrógeno, se atribuye a la presencia de precipitados laminares en los límites de grano, específicamente compuestos binarios con nitrógeno, tales como el Cr_2N , los cuales disminuyen considerablemente la resistencia a la corrosión [8]. Lo anterior se constata en la Figura 2, en la cual se muestra la microestructura de un compacto de acero inoxidable 316L modificado, sinterizado en atmósfera de H_2-N_2 , en la cual se distingue la presencia de estos compuestos laminares.

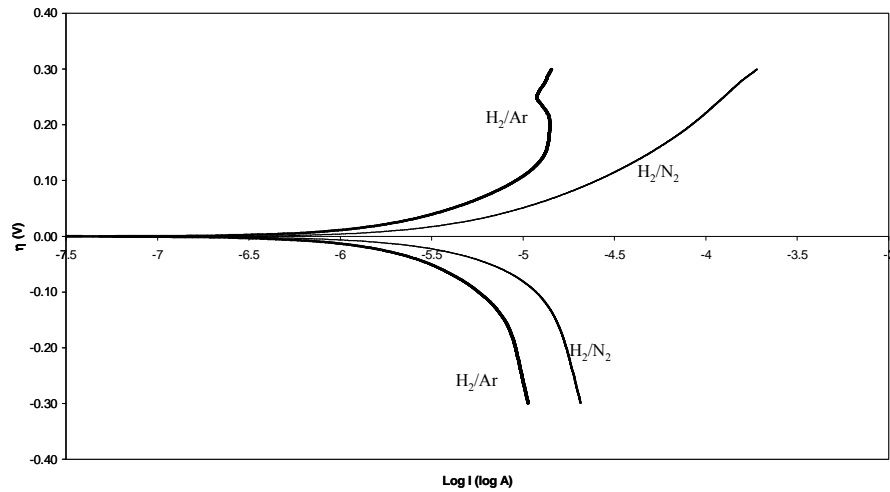


Figura 1. Curvas de polarización obtenidas para la mezcla sinterizada en presencia de $H_2:N_2$ y de $H_2:Ar$ (en relación de 5:95%), como atmósferas de sinterización. El medio de evaluación fue una solución 0.1 M Na_2SO_4 . La velocidad de barrido es de 0.1 mV/s.

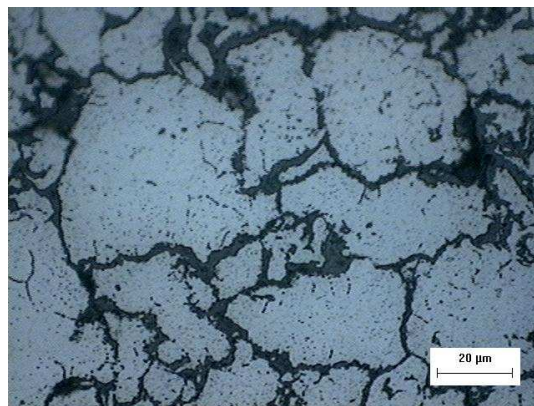


Figura 2. Microestructura de acero 316L modificado sinterizado en atmósfera H_2-N_2 a $1150^\circ C$ durante 60 min.

El efecto del tiempo de sinterización sobre la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidable modificados, se muestra en la Figura 3. Los experimentos de sinterización se realizaron en atmósfera de H_2/Ar a temperatura de $1150^\circ C$ y $1125^\circ C$, modificando el tiempo de sinterización de 30 a 60 min.

En la Figura 3, se presentan las curvas obtenidas y se observa que hacia potenciales anódicos, ambas muestras se comportan de la misma manera hasta un potencial de 100 mV sobre

el potencial de corrosión; mientras que hacia sobrepotenciales mayores, el menor tiempo de sinterización tiene los mayores valores de corriente. En el proceso de reducción, se observa que el tiempo de sinterización de 30 minutos tiene una mayor velocidad de reacción que la muestra que fue sinterizada a 60 minutos. Por otro lado, cuando se tiene una menor temperatura de sinterización, nuevamente se observa que el menor tiempo de sinterización tiene los valores de corrientes (anódicas y catódicas) más altos. Lo anterior se muestra en la Figura 4, donde además se observa que el proceso de corrosión del metal es más importante que en las muestras sinterizadas a 1150 °C.

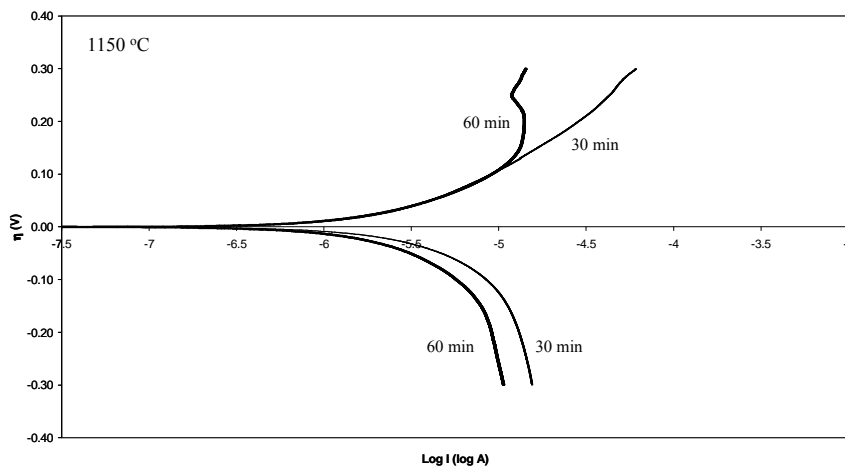


Figura 3. Curvas de polarización obtenidas para la mezcla sinterizada en presencia de una atmósfera de $H_2:Ar$ (en relación de 5:95%), a 1150 °C y con tiempos de sinterización de 30 y 60 minutos. El medio de evaluación fue una solución 0.1 M Na_2SO_4 . La velocidad de barrido es de 0.1 mV/s.

Este comportamiento muestra que al incrementar el tiempo de sinterización mejora la resistencia a la corrosión, lo que probablemente sea consecuencia de que la sinterización es un proceso controlado por procesos de difusión atómica, los cuales son favorecidos por incrementos en el tiempo, de acuerdo a la Ley de Fick [3].

Con el fin de evaluar el efecto de la temperatura de sinterización, compactos de mezcla de acero inoxidable modificado, se sinterizaron en atmósfera de H_2/Ar , durante un tiempo constante de 60 min, modificando la temperatura de sinterización: 1100, 1125 y 1150 °C. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 5.

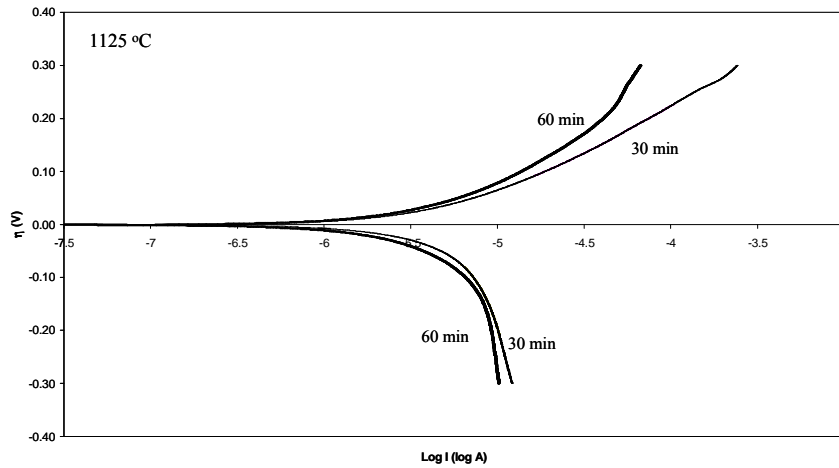


Figura 4. Curvas de polarización obtenidas para la mezcla sinterizada en presencia de una atmósfera de $H_2:Ar$ (en relación de 5:95%), a $1125\text{ }^\circ\text{C}$ y con tiempos de sinterización de 30 y 60 minutos. El medio de evaluación fue una solución $0.1\text{ M Na}_2\text{SO}_4$. La velocidad de barrido es de 0.1 mV/s .

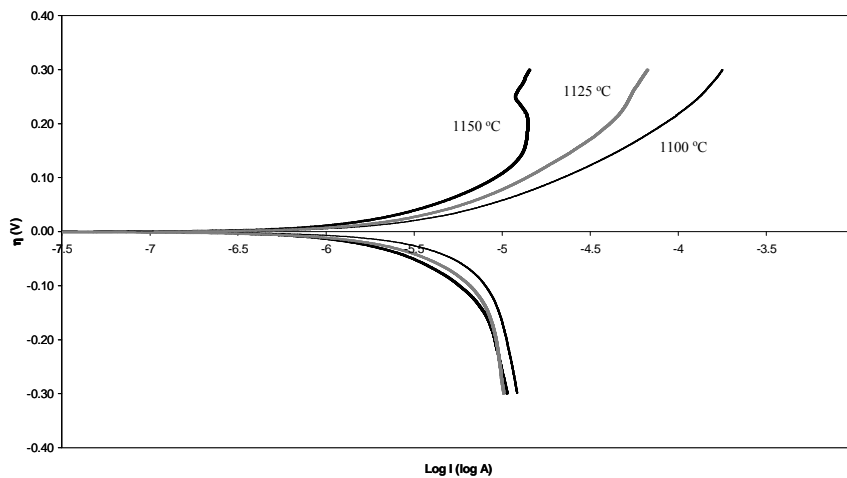


Figura 5. Curvas de polarización obtenidas para la mezcla sinterizada en presencia de una atmósfera de $H_2:Ar$ (en relación de 5:95%), a temperaturas de 1100 , 1125 y $1150\text{ }^\circ\text{C}$ y con tiempo de sinterización de 60 minutos. El medio de evaluación fue una solución $0.1\text{ M Na}_2\text{SO}_4$. La velocidad de barrido es de 0.1 mV/s .

En esta Figura 5 se puede apreciar que el proceso de oxidación o anódico es el que se ve más modificado cuando se varía la temperatura de sinterización, mientras que el proceso catódico permanece muy similar en todos los casos, aunque se observa una ligera variación de la curva catódica correspondiente a la temperatura de sinterización de $1100\text{ }^\circ\text{C}$. Lo anterior puede ser debido a que en el proceso de sinterización a tan baja temperatura, no se haya logrado que los componentes de la mezcla difundan completamente, provocando una estructura más porosa y con

ello una mayor área disponible para las reacciones que se llevan a cabo durante el proceso de oxidación-reducción. Como en el caso del efecto del tiempo de sinterización, la temperatura es una variable que incide de modo directo sobre el proceso de difusión atómica de la sinterización [3], por lo que era esperable que a menores temperaturas y menores grados de sinterización, se presentara menor resistencia a la corrosión.

Finalmente, con el objetivo de ampliar el estudio del comportamiento anticorrosivo del acero inoxidable modificado, se hicieron determinaciones de las corrientes de corrosión de las muestras sinterizadas modificando las diferentes condiciones de trabajo, utilizando para ello medios usuales como son HCl (ácido), Na₂SO₄ (neutro) y NaOH (básico). Los resultados se muestran en la Figura 6.

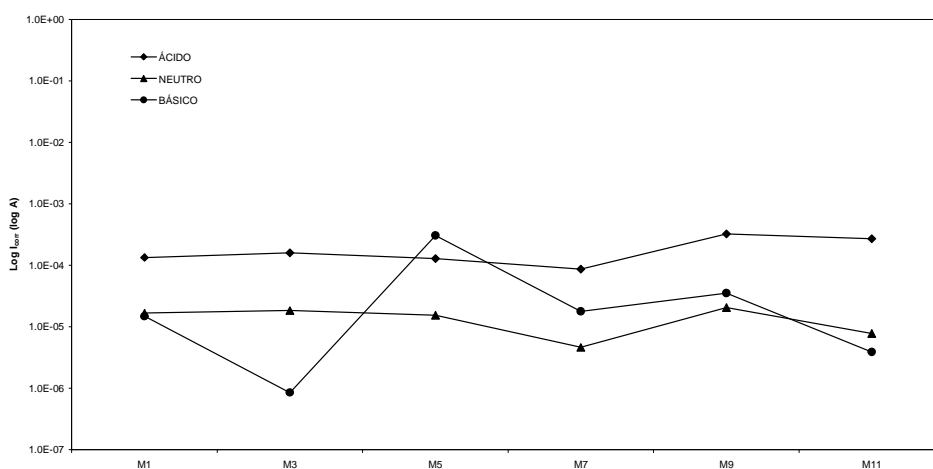


Figura 6. Corrientes de corrosión de las diferentes muestras evaluadas en medio de HCl, Na₂SO₄ y NaOH.

Los resultados expuestos en la Figura 6 indican que, en medio de NaOH, la muestra M3 tiene un mejor desempeño que las demás, con una diferencia en los valores de corrientes de corrosión, en uno, y en algunos casos hasta 2, órdenes de magnitud; siendo la muestra M5 la que presenta mayor valor de corriente de corrosión en este medio. Este comportamiento puede deberse principalmente a la facilidad que el material evaluado presenta ante la formación y/o redisolución de una capa pasiva de óxidos, lo cual se comprueba en los valores de Rp que para este medio presentan valores mayores hasta en un orden de magnitud, respecto a aquellos presentados en los otros medios.

Comentario: Considero importante discutir por qué en el medio básico los valores de corriente tienen una mayor variabilidad entre muestras que para los otros dos medios.

En el medio neutro, se observa una diferencia muy pequeña entre las corrientes de corrosión de las distintas muestras, siendo la M7 la que presenta menor valor. En medio ácido todas las muestras presentan valores altos de corrientes de corrosión que indican que las condiciones de sinterizado no permiten que el material presente una alta resistencia a la corrosión en medios ácidos, sobre todo por la presencia de cloruros que como se sabe, son los principales causantes del deterioro de los aceros inoxidables provocando picaduras en ellos que finalmente los llevarán a la falla.

Eliminado: Paralelamente e

4. Conclusiones

Los resultados muestran genéricamente que las técnicas electroquímicas ofrecen la suficiente reproducibilidad como para ser aplicados a materiales pulvimetalúrgicos, los cuales son especialmente complejos por la presencia de porosidad superficial (hasta el 30% en volumen) que dificultan el conocimiento exacto de la superficie.

Incrementos en la temperatura y el tiempo de sinterización generan una mayor resistencia a la corrosión, debido a que se fomenta la difusión atómica y por lo tanto, la sinterización de los compactos pulvimetalúrgicos. Las atmósferas neutras (Ar) y reductoras (H₂) que no contengan N₂, mejoran la resistencia a la corrosión, por el contrario, aquellas que contienen nitrógeno, favorecen la formación de compuestos laminares en el límite de grano, que genera un disminución muy notoria en la resistencia a la corrosión.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen el financiamiento del proyecto por parte de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, dentro del Programa Institucional de Investigación (UAEH-DIP-ICBI-AAMYM-044).

6. Referencias

1. R.Colombier, J. Hochmann, *Aceros Inoxidables Aceros Refractarios*, 1ra ed., URMO, España pp. 28, 1968.
2. A. Ihchaurza, *Aceros Inoxidables y Aceros Resistentes al calor*, 1ra ed., Limusa, México Capitulo 6, 1981.
3. R.M.German, *Sintering Theory and Practice*, John Wiley and Sons, Inc. New York. 1996.
4. J.S.Agapion and M.F.Devries, *Machinability of Powder Metallurgy Materials*, International Journal on Powder Metallurgy, Vol. 24, No.1, pp 47, 1988.
5. E. Klar and P.K. Samal *Effect of Density and Sintering Variables of the Corrosion Resistance of Austenitic Stainless Steels*. Advances in Powder Metallurgy and particulate materials, Vol. 3, pp 11, MPIF Federation, Princenton, NJ 1995.
6. P. Jackson, C. C.Degnan, and J.V.Wood, *Properties of reacto-thermitically sintered stainless steel*. Materials Science and Technology, Vol. 18, pp 1341-1346, 2002.
7. C. C. Degnan, P. Jackson, D. P. Weston, and J.V. Wood, *Reactive sintering of stainless steel*. Materials Science and Technology, Vol. 17, pp 1625-1633, 2001
8. J.A. Bas et al. *Comparative Study of the Methods for Testing the Corrosion Resistance of Stainless Steels*. Proceedings of the Powder Metallurgy World Congress, Granada, Spain, 1998.