

E.T.S. de Ingeniería Industrial, Informática
y de Telecomunicación

Estudio comparativo de las propiedades
microestructurales, mecánicas y resistencia
a la corrosión de diferentes aceros
inoxidables martensíticos



Grado en Ingeniería
en Tecnologías Industriales

Trabajo Fin de Grado

Autor: Daniel Aristu Ojer

Directores: Carlos Berlanga Labari,
Pedro José Rivero Fuente

Pamplona, junio de 2021

upna

Universidad Pública de Navarra
Nafarroako Unibertsitate Publikoa

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, me gustaría agradecer a Carlos Berlanga y Pedro J. Rivero, directores de este trabajo y profesores de la Universidad, por confiar en mí y proporcionarme la oportunidad de realizar este trabajo. Ha sido un trabajo que ha requerido tiempo y dedicación, pero con su continua supervisión y consejo ha sido más fácil realizarlo. Además, este trabajo me ha servido para profundizar en el área de los materiales, tema que descubrí en segundo y tercer curso del grado y que despertó mi curiosidad.

Por otro lado, me gustaría dar las gracias a Adrián Claver por dedicar su tiempo durante estos últimos cinco meses a soportarme principalmente, pero además de ello le agradezco el continuo consejo que me ha proporcionado tanto para realizar esta memoria como a la hora de realizar los correspondientes ensayos. Han sido cinco meses de continuo análisis de datos obtenidos, y él ha estado dispuesto a echar una mano siempre que le he necesitado. Además de a Adrián, me gustaría agradecer al resto de compañeros de laboratorio su labor a la hora de explicarme el fundamento de los diferentes equipos y técnicas de caracterización presentes en el laboratorio, así como también les agradezco el haber hecho del Laboratorio de Materiales un lugar en el que se trabaje realmente a gusto.

Agradecer también a José Fernández Palacio y al equipo de la Asociación de la Industria Navarra (AIN) por colaborar en aquellos ensayos que han requerido de técnicas más sofisticadas, tales como la microscopía óptica o el ensayo de difracción de rayos X (XRD). Sin ellos no hubiera sido posible la realización de este estudio.

También me tengo que acordar de aquellas personas que he conocido y me han acompañado a lo largo de la carrera, personas con las que he compartido grandes momentos tanto dentro como fuera de la Universidad. En este apartado me tengo que acordar especialmente de mi amigo y compañero Fernando Algarra, con quien llegué al grado hace cinco años desde el instituto de Sangüesa y que ha sido un continuo apoyo para poder llegar hasta donde me encuentro actualmente.

Finalmente me tengo que acordar de los que siempre están ahí, los que me acompañan en el día a día y han hecho que estos últimos meses hayan tenido un sabor más dulce que agrio. Tengo que destacar a la familia; a mi madre por enseñarme a buscar siempre el lado bueno de las cosas, a mi padre por su apoyo incondicional y por enseñarme que no hay meta inalcanzable, y a mi hermana por ayudarme a mejorar cada día y por saber buscarme una sonrisa incluso en los momentos de más agobio. También tengo que agradecer a mis amigos por ayudarme a desconectar y a recordar que es tan importante dedicar tiempo a los estudios como a la vida en general.

Muchas gracias a todos.

RESUMEN

Los aceros martensíticos inoxidable se presentan como una excelente solución para aquellas aplicaciones que requieran tanto resistencia a la corrosión como buenas propiedades mecánicas. Se pueden encontrar ejemplos de utilización de los aceros inoxidable martensíticos en álabes de turbinas, tuberías en plantas petrolíferas, herramientas quirúrgicas (tales como fórceps, bisturíes...), útiles de cocina, etc.

En el presente trabajo se va a tratar una aplicación concreta: la aplicación de cola sobre superficies de papel/cartón a través de una cuchilla. Debido a la agresividad de estos pegamentos se necesitará que el material resista a corrosión, y debido a las cargas cíclicas debidas a fricción que actúan sobre la cuchilla durante la extensión del pegamento se necesitarán buenas propiedades mecánicas. Así pues, los aceros martensíticos se presentan como una solución idónea ante dichas exigencias.

El objetivo de este trabajo es realizar un análisis comparativo de las propiedades de cuatro aceros inoxidable martensíticos, siendo dos de ellos estandarizados (AISI 420 y AISI 440) y los dos restantes producidos por empresas particulares (Fecroni® 1800 y Böhler M333) . Así pues, se tratará de establecer las diferencias de comportamiento frente a corrosión de los cuatro aceros a través de ensayos de picadura y de ensayos potenciodinámicos (TAFEL). Además, el estudio se enfocará en determinar propiedades mecánicas tales como microdureza Vickers o dureza Rockwell C entre otras. Finalmente, se tratará de buscar una correlación entre los resultados obtenidos en los ensayos recién mencionados y la microestructura particular de cada acero, para así determinar cuál de los cuatro aceros analizados se ajusta mejor.

Los resultados obtenidos en la experimentación confirman que, si bien todos los aceros se comportan bien frente a corrosión, son apreciables ciertas diferencias en el comportamiento, sobre todo en el ensayo de picadura. Además, tras analizar la microestructura a través de microscopía óptica, Glow Discharge Optical Emission (GDOES) y difracción de rayos X (XRD), se observan también diferencias tanto en composición como en disposición física de las fases presentes.

Palabras clave: acero inoxidable martensítico, microscopía óptica, XRD, GDOES, pitting test, TAFEL, microscopía confocal, microdureza.

ÍNDICE

1.- INTRODUCCIÓN	1
2.- OBJETIVOS	4
3.- ESTADO DEL ARTE.....	5
3.1- Aceros inoxidables martensíticos	5
3.1.1- FECRONI® 1800.....	11
3.1.2- BÖHLER M333.....	12
3.1.3- AISI 440	13
3.1.4- AISI 420	13
3.2- Fundamentos de la corrosión.....	14
4.- EXPERIMENTAL	20
4.1- Preparación de las probetas.....	20
4.1.1- Ensayo de microscopía óptica	22
4.1.2- Ensayo de corrosión	23
4.2- Ensayos realizados.....	24
4.2.1- Ensayos microestructurales.....	24
4.2.1.a- Microscopía óptica	24
4.2.1.b- Difracción de rayos X (XRD).....	26
4.2.1.c- GDOES	28
4.2.1.d- Microscopía confocal.....	30
4.2.2- Ensayos de corrosión.....	31
4.2.2.a- Técnica de extrapolación de Tafel	34
4.2.2.b- Ensayo de picadura (pitting test)	37
4.2.3- Ensayos mecánicos	39
4.2.3.a- Microdureza Vickers	39
4.2.3.b- Dureza Rockwell C	41
5.- RESULTADOS.....	42
5.1- Resultados de GDOES	42
5.2- Resultados de microscopía óptica y XRD.....	44
5.2.1- Fecroni® 1800	44
5.2.2- Böhler M333	46
5.2.3- AISI 440.....	49

5.2.4- AISI 420	51
5.3- Resultados de los ensayos de corrosión.....	54
5.3.1- Ensayos con electrolito 0,5% NaCl.....	54
5.3.1.a- Método de extrapolación lineal de Tafel	54
5.3.1.b- Pitting test	58
5.3.2- Ensayos con electrolito 3,5% NaCl	64
5.3.2.a- Método de extrapolación lineal de Tafel	64
5.3.2.b- Pitting test	68
5.3.3- Resumen y discusión de los resultados	74
5.4- Resultados de los ensayos de dureza	79
5.4.1- Ensayo de microdureza Vickers.....	79
5.4.2- Ensayo de dureza Rockwell C	80
6.- CONCLUSIONES.....	82
7.- REFERENCIAS	85
ANEXOS	89
Anexo I: resultados obtenidos del ensayo de potenciometría (Tafel).....	89
Anexo II: listado de las picaduras identificadas con microscopía confocal.....	92
Anexo III: valores del parámetro de rugosidad Ra en probetas de corrosión.....	105

1.- INTRODUCCIÓN

El hecho de que sea necesaria la existencia de un material resistente a la corrosión y que a su vez posea buenas propiedades mecánicas no es algo exclusivo del desarrollo industrial reciente, sino que dicha necesidad ha existido desde principios del siglo XX [1]. En 1913, la industria armamentística encargó al metalúrgico inglés Harry Brearley el desarrollo de un metal aleado que hiciera que la vida de los cañones se alargara, ya que se veían seriamente dañados por efectos de la corrosión marina. A raíz de ello se procedió a la experimentación para buscar un metal innovador. Dichos experimentos consistían en atacar muestras de metal con jugo de limón (ácido cítrico) y vinagre (ácido acético) para posteriormente analizar los efectos en microscopio. Brearley descubrió que un acero austenítico con un 12,8% de cromo y 0,24% de carbono respondía asombrosamente bien frente a dichos ataques, pero a su vez era muy difícil obtener hojas para cuchillos, pues no poseía la suficiente dureza que necesita un cuchillo. Por tanto, es entonces cuando aparecen los **aceros inoxidables martensíticos**, aceros con resistencia a la corrosión algo inferior a los austeníticos, pero con unas propiedades mecánicas realmente mejoradas.

Así pues, los aceros inoxidables martensíticos se presentan como aceros muy duros y con límites elástico y plástico (S_y y S_u respectivamente) elevados. En contraposición, son aceros muy frágiles, permitiendo una elongación $EL = 0,5 - 2,5 \%$. Entre otras, se podría destacar que son susceptibles a tratamientos térmicos para variar sus propiedades, son aceros ferromagnéticos y además, su soldabilidad dependerá del porcentaje de carbono que posea, siendo esta soldabilidad mayor cuanto menor sea dicho porcentaje de carbono [2].

Dado que las propiedades mecánicas son excelentes en cada uno de los aceros que se va a analizar, las propiedades anticorrosivas serán las fundamentales para determinar diferencias entre un acero y otro. Debido a la alta fracción de cromo que poseen se consideran inoxidables y por ende sus propiedades anticorrosivas son buenas en todos los casos, pero no excelentes. Se recuerda que los aceros inoxidables martensíticos mejoran en propiedades mecánicas a los aceros inoxidables austeníticos en detrimento de una resistencia a la corrosión más limitada.

Como se ha comentado antes, la aplicación de los aceros inoxidables martensíticos no es exclusivamente para cuchillería, sino que con el desarrollo de nuevas tecnologías en campos como la energía o la medicina ha sido necesaria su implementación [3]. Muestras de ello son álabes de turbinas, tuberías y accesorios en refinerías, herramientas quirúrgicas... y en el caso que se va a tratar de analizar mediante este estudio, una cuchilla empleada para extender cola en superficies tales como cartón.



Figura 1: cuchilla para la aplicación de cola.

La empresa encargada de mecanizar dichas piezas es EDERLAN-MECANIZADOS y a continuación se va a definir a grosso modo el proceso de obtención de la pieza. En primer lugar, a la planta de mecanizado llegan los aceros procedentes de la fundición en forma de pletinas (o láminas) de sección 40x30 mm. El primer paso consiste en darle una preforma a la pletina a través de un desbaste grueso. Dicha preforma posee una forma semejante a la sección final (con aproximadamente 2 mm. de sobreespesor). Además, dado que el acero se suministra en forma de pletina, se entiende que se ha obtenido por un proceso de extrusión en caliente o similar. A través de este proceso, el tamaño de los granos del acero se reduce y adquieren una forma alargada en la dirección longitudinal de la pletina. Asimismo las propiedades mecánicas se ven mejoradas en la dirección de extrusión (como por ejemplo el valor de la resistencia última a tracción S_{ut})

El siguiente paso en el proceso de fabricación consiste en aplicar el temple y el revenido. Se recuerda que el revenido consiste en el calentamiento de la pieza hasta una temperatura próxima pero no superior a la temperatura de recristalización (aparición de fase austenítica) con el objetivo de eliminar tensiones residuales y dotando así a la pieza de una mayor tenacidad.

Tras el bonificado (temple + revenido) se procede a realizar una serie de estabilizados, procesos térmicos que consisten en calentar los aceros de forma uniforme hasta una temperatura moderada para evitar así deformaciones o fracturas no deseadas durante el mecanizado [3].

Tras los procesos de estabilización se procede al mecanizado de la pieza. Inicialmente se le otorga a la pieza la sección definitiva y posteriormente se le realizan los taladros y orificios presentes. La realización de dichos orificios y taladros se lleva a cabo con máquina herramienta específica para materiales templados, soliendo tratarse de plaquitas a base de CBN (Nitruro de Boro Cúbico). En la imagen que se muestra a continuación se muestra en detalle las marcas de mecanizado de la superficie curva de la pieza estudiada:



Figura 2: detalle de las marcas de mecanizado.

2.- OBJETIVOS

El principal objetivo del proyecto es realizar un análisis comparativo entre cuatro aceros inoxidable martensíticos en cuanto a propiedades anticorrosivas y mecánicas, e intentar justificar las diferencias que surjan entre ellos a través de las propiedades microestructurales de cada uno de ellos. Además, dado que las muestras analizadas poseen una aplicación concreta, se tratará de definir cuál de los cuatro aceros se comportaría mejor en el entorno industrial para el cual están destinadas.

Respecto a la tipología de los ensayos que se van a realizar se pueden distinguir tres bloques: microestructurales, corrosivos y mecánicos.

En primer lugar, se va a tratar de identificar la microestructura de cada uno de los aceros a través de técnicas de caracterización como microscopía óptica o difracción de rayos X (XRD) entre otras. Posteriormente y tras haber obtenido la información necesaria, por comparación con bibliografía existente se tratará de identificar cada una de las fases existentes y su efecto en las propiedades mecánicas y anticorrosivas del material.

En segundo lugar, se tratará de estudiar el comportamiento frente a corrosión de cada uno de los aceros. Para ello se realizarán dos ensayos diferentes: polarización lineal o TAFEL (ensayo no destructivo) y ensayo de picadura (ensayo destructivo). En el primero de ellos se establece la velocidad de corrosión mediante una medida indirecta (a través de las ecuaciones de Tafel) y en el segundo de ellos se va elevando el potencial hasta provocar la corrosión por picadura del acero. Además, como medio electrolítico se van a emplear dos disoluciones de NaCl diferentes (3,5% y 0,5% en peso), para así poder contrastar el comportamiento del material frente a medios más y menos agresivos. Además, tras el ensayo de picadura, mediante microscopía confocal se va a tratar de caracterizar las picaduras obtenidas.

Finalmente, en los ensayos mecánicos se va a tratar de determinar la dureza, y las propiedades tensionales de los cuatro tipos de aceros. Los ensayos que se van a realizar son microdureza Vickers y dureza Rockwell C, ensayos basados en la indentación a través de durómetros.

3.- ESTADO DEL ARTE

En este capítulo se va a describir los aceros inoxidable martensíticos de forma general y posteriormente se va a focalizar en los modelos de aceros de las muestras a estudiar. Además, se tratará de analizar la cuchilla para la aplicación de cola desde un punto de vista exclusivamente geométrico y funcional.

3.1- Aceros inoxidable martensíticos

Los aceros inoxidable martensíticos se caracterizan por, aparte de poseer una resistencia a la corrosión aceptable, por poseer buenas propiedades mecánicas. Esta mejora de las propiedades mecánicas reside en que los aceros inoxidable martensíticos poseen **martensita** como principal constituyente.

La martensita se define como una solución sólida sobresaturada de carbono en estructura BCT (*Body Centred Tetragonal*). Esta estructura procede de la transformación de la estructura FCC de la austenita [4], tal y como se muestra en la siguiente imagen:

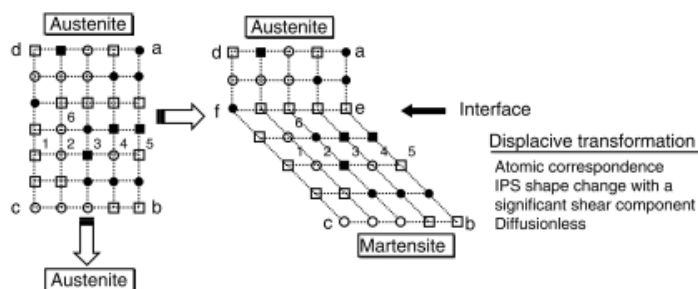


Figura 3: esquema del cambio por desplazamiento de estructura cristalina [4].

En la Figura 3 se representa a la estructura cúbica centrada en las caras (FCC, en inglés) de la austenita mediante la malla *a-b-c-d* de la parte izquierda, siendo los diferentes símbolos átomos sustitucionales tales como cromo, níquel o molibdeno entre otros (se indica su posición inicial con los números del 1 al 5). Así pues, y tal y como se observa en la Figura 2, la transformación de FCC a BCT se produce de manera coordinada en todos los átomos más allá de la interfase *e-f*, manteniéndose la secuencia atómica en cada uno de los planos que quedan por debajo de dicha interfase.

A esta deformación que implica un cambio como si existiera un esfuerzo tangencial se le conoce con **IPS** (*Invariant Plane Strain*, o en castellano “deformación con planos invariantes”). Se trata de una transformación que requiere una gran cantidad de energía para la dislocación, por lo que solo será posible que se produzca a **bajas temperaturas**, cuando la energía libre es superior a la energía requerida para dicha dislocación. Este cambio de estructura, dado que no se reconstruyen nuevos enlaces, sino que únicamente se desplazan, hace que las fases austenítica y martensítica posean la misma composición química. Como consecuencia de este desplazamiento planar, es por ello por lo que la fase martensítica tenga forma de láminas o agujas. A continuación, se muestra la microestructura de un acero AISI 410:

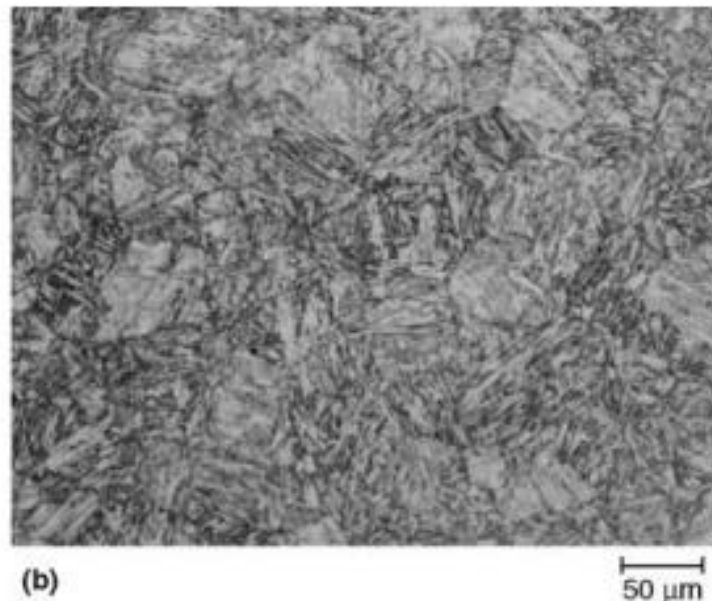


Figura 4: microestructura de un AISI 410 atacada con reagente Vilella [5]

Como se ha mencionado, la transformación martensítica se da a temperaturas bajas. La temperatura límite a partir de la cual se da la transformación de austenita a martensita se conoce en la bibliografía como M_s ; es decir, si se enfría el acero por debajo de M_s se provocará la aparición de fase martensítica. Si se enfría hasta una temperatura M_f tal que $M_f < M_s$ se conseguirá que el 100% de la austenita del acero se haya transformado en martensita. A esta temperatura M_f se le conoce como “Temperatura de final de formación de martensita”.

Ahora bien, cabe destacar dos aspectos acerca de lo recién explicado:

- El grado de aparición de martensita depende de la temperatura que se alcance en el enfriamiento, y no del tiempo de permanencia por debajo de la temperatura M_s .

- Hay que ser consciente del valor de M_f ya que, si el medio en el que se enfría se encuentra a una temperatura T tal que $M_f < T < M_s$ no se producirá la transformación íntegra de la austenita en martensita, dando lugar a lo que se conoce como **austenita retenida**.

Indirectamente ha surgido el concepto de **temple o templado**, por el cual se le conoce al proceso de calentamiento del acero a una temperatura que garantice la aparición de fase austenítica, para después enfriar el acero rápidamente y propiciar la aparición de fase martensítica, y no de otras fases que no sean de interés. Estos enfriamientos rápidos están normalizados [6] y se realizan con distintos medios (agua con sales, aceite...) a distintas temperaturas.

Un diagrama T.T.T (temperatura, tiempo, transformación) o simplemente conocido como curva S ilustra los tiempos y temperaturas que se han de seguir para obtener una determinada microestructura. Asimismo, un diagrama C.C.T (*Continuous Cooling Transformation*) indica las velocidades de enfriamiento continua que se debe de llevar en un templeado para conseguir una determinada dureza del material. Cuanto más severo sea el enfriamiento, mayor dureza se obtendrá en el acero y por contraposición mayor fragilidad. A continuación se muestra un ejemplo de diagrama C.C.T :

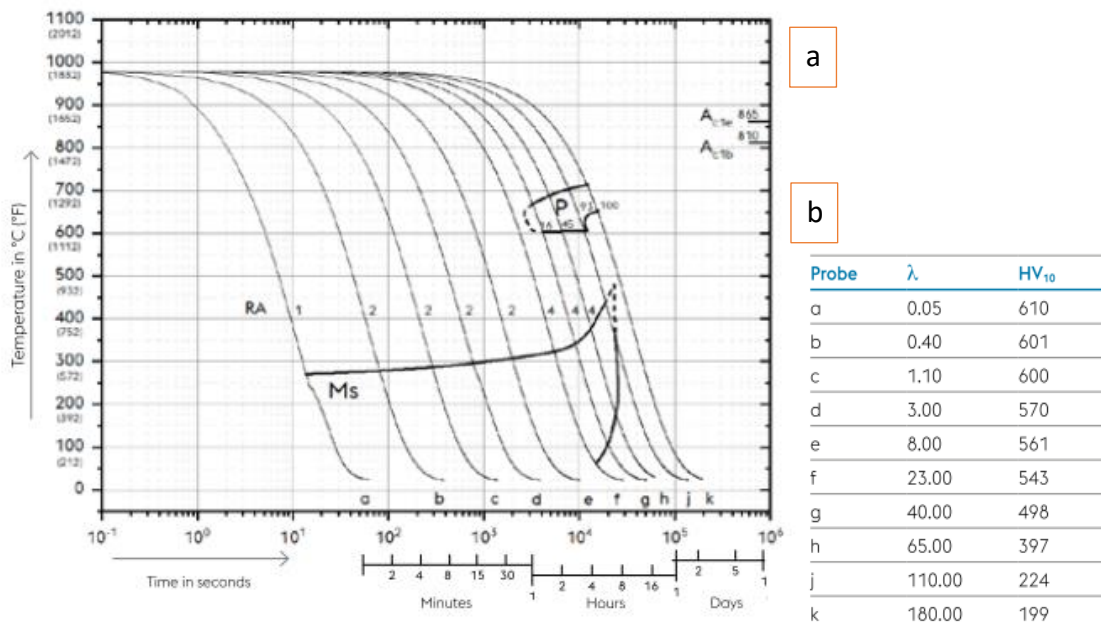


Figura 5: diagrama CCT de acero Böhler M333 (a) y tabla de durezas asociadas a cada enfriamiento (b) [6]

Un acero inoxidable martensítico combina principalmente hierro, cromo y carbono. Además, los porcentajes de cromo y carbono están relacionados, estando el primero comprendido entre un 11,5 y 18% en peso, y el porcentaje de carbono entre un 0,1 y 1,2% como máximo.

En la imagen de la siguiente página se puede observar un diagrama de equilibrio Fe-Cr de un acero inoxidable:

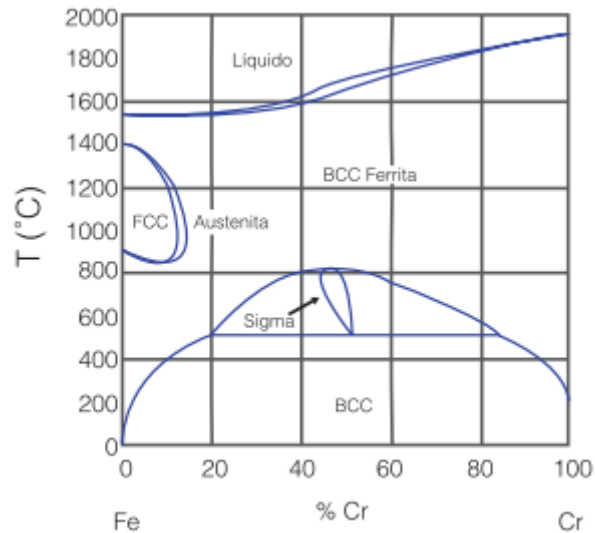


Figura 6: diagrama Fe-Cr de un acero inoxidable [7]

En el caso de los aceros inoxidables martensíticos hay que centrarse en la zona austenítica de la izquierda del diagrama, conocida como bucle gamma. Se recuerda que la estructura martensítica proviene de la transformación de estructura austenítica a bajas temperaturas, por lo que, en el caso particular de la Figura 6, para obtener un 100% de fase- γ (austenítica) se ha poseer menos de un 12% de cromo.

La influencia del carbono en los aceros inoxidables martensíticos es muy importante ya que proporciona dureza a costa de perder tenacidad y ductilidad. Además, y tal y como se ha dicho anteriormente, las concentraciones de carbono y cromo están correlacionadas. Esto se debe a que el carbono actúa como un elemento **gammágeno** [7], es decir, en función del porcentaje de carbono existente varían las dimensiones del bucle gamma. La influencia del carbono en el bucle gamma se observa en la siguiente ilustración:

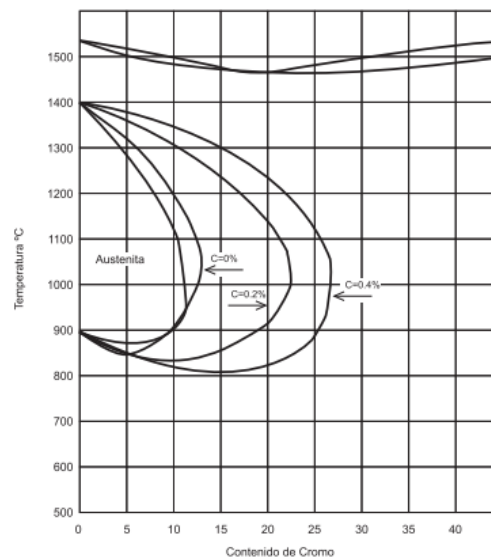


Figura 7: influencia del %C sobre el bucle gamma [7]

Así pues, se deduce que a mayor porcentaje de carbono implica mayores dimensiones de la región austenítica y por ende admitirá mayor cantidad de cromo el acero inoxidable martensítico. Además, cabe destacar que los aceros poseen un límite en el %C admisible y a partir del cual la región austenítica ya no crece más. Superado este límite de %C comenzarían a formarse carburos de hierro y cromo a diferentes temperaturas. Los carburos de cromo son muy duros y resistentes al desgaste. Además, carburos de cromo complejos ($Cr_{23}C_6$) frecuentemente quedan retenidos en la región austenítica, perjudicando la resistencia frente a corrosión del acero. [8]

El cromo (Cr) es el elemento de aleación más importante en los aceros inoxidables. Además de proporcionar dureza y mejorar otras propiedades mecánicas tiene la capacidad de modificar la forma de la curva S y del diagrama C.C.T (Figura 3) modificando las temperaturas de austenización y de aparición de martensita, así como modificar la forma de la curva S, haciendo que su forma sea más alargada (separando la “nariz perlítica” del “mentón perlítico”). Sin embargo, la función principal del cromo en los aceros inoxidables es la de proteger frente a la corrosión y oxidación.

El mecanismo de protección de los aceros inoxidables se denomina **pasivación**, y se fundamenta en la aparición de una delgada capa de óxido de cromo. Dicha capa puede ser de un espesor muy pequeño (del orden de pocos μm .) y actúa como protectora frente a una amplia gama de agentes corrosivos. Además dichos aceros poseen un mecanismo de regeneración de la capa pasiva, por lo que dicha capa se recupera en presencia de oxígeno en caso de ser dañada por un corte o por un mecanizado entre otros. A continuación se puede observar una ilustración que muestra la secuencia de regeneración de la capa pasiva de un acero inoxidable:

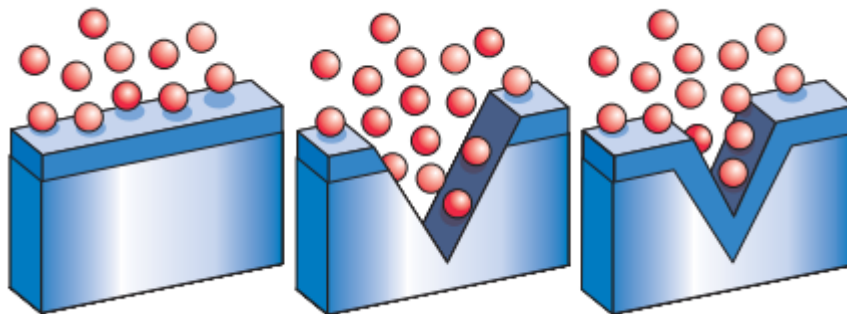


Figura 8: mecanismo de regeneración de la capa pasiva en un acero inoxidable [9]

Además de cromo, existen otros elementos aleantes en los aceros inoxidables que proporcionan cambios en las propiedades físicas y anticorrosivas [3]. Se podría destacar:

- Níquel (Ni): mejora la tenacidad y la ductilidad del acero (es interesante en un acero martensítico si el temple ha sido muy severo), aumenta la resistencia térmica y eléctrica, la soldabilidad, etc. Además, mejora la resistencia a la corrosión y es un elemento gammágeno, tal y como se muestra en la imagen de la siguiente página:

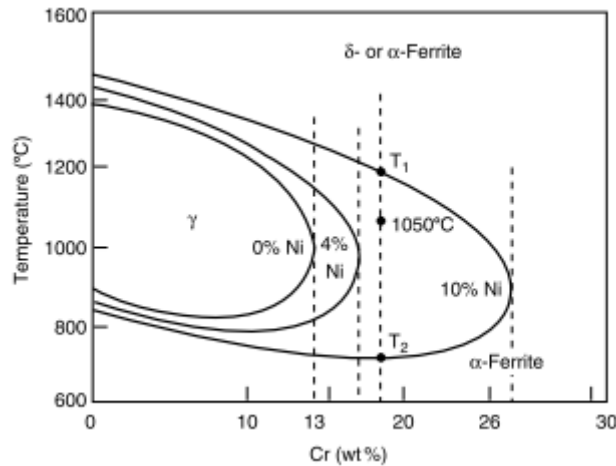


Figura 9: efecto del níquel como elemento gammágeno [10]

- Molibdeno (Mo): la presencia de molibdeno en un acero hace que los granos sean más finos, mejorando la ductilidad del propio acero. Sin embargo, la propiedad más interesante del molibdeno es que mejora notablemente la resistencia a la corrosión por picadura.
- Silicio (Si): el silicio se emplea fundamentalmente como desoxidante en el proceso de fusión del acero, es decir, para evitar que se produzcan óxidos. De esta forma siempre estará presente en los aceros, aunque en los aceros martensíticos en pequeño porcentaje ya que el silicio reduce la zona austenítica. El silicio se disuelve en la fase ferrítica y, en combinación con Mn o Mo, mejora la dureza de los aceros. Además, aumentan los límites elástico y último a tracción, así como la resistencia a la corrosión en medios ácidos.
- Manganeso (Mn): el manganeso, al igual que el silicio, actúa como desoxidante y desulfurante (evita la formación de sulfuros en la fusión). Además, se pueden obtener buenas calidades superficiales en aquellos aceros aleados con manganeso, así como que su forjabilidad y su soldabilidad también se ven mejoradas. Además, cabe destacar al manganeso como elemento aleante gammágeno.

Finalmente, cabe mencionar que existen multitud de aceros inoxidables martensíticos diferentes ya que, en función de los aleantes que posean dichos aceros se podrán obtener unas propiedades u otras que lo hagan apto para la aplicación para la cual se les requiere. La clasificación más común es la confeccionada por AISI (*American Iron and Steel Institute*) y que se muestra a continuación:

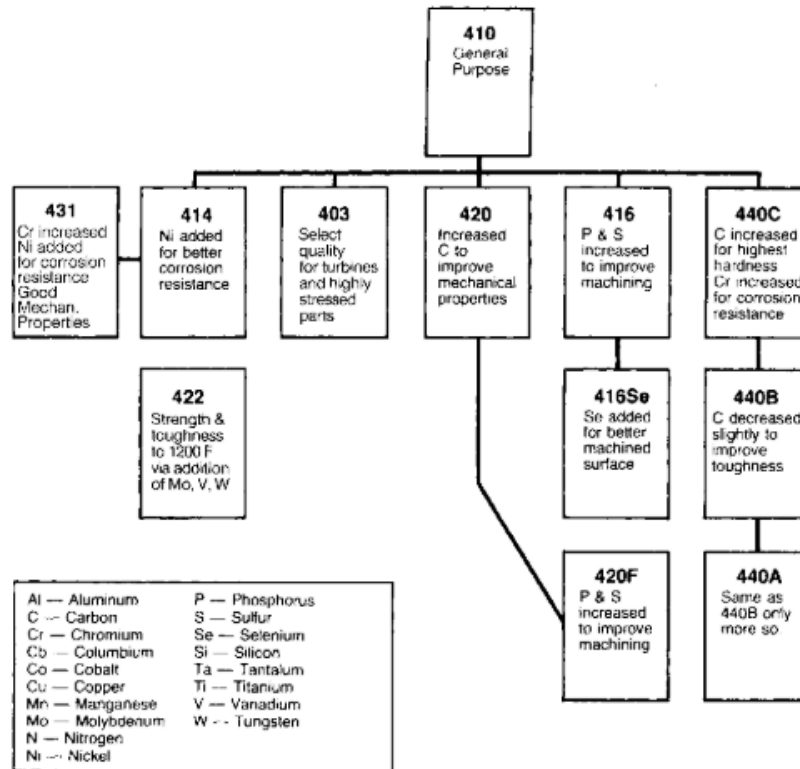


Figura 10: clasificación de los aceros inoxidables martensíticos según AISI [10]

A continuación, se va a describir brevemente los cuatro tipos de aceros de las muestras a estudiar. Dos de estos aceros son normalizados por AISI y los dos restantes son aceros comerciales producidos por empresas particulares.

3.1.1- FECRONI® 1800

FECRONI® 1800 se trata de un acero inoxidable martensítico comercializado por la empresa ©ROVALMA, S.A. y se presenta como un acero inoxidable recocido cuya resistencia a la corrosión ha sido mejorada y que combina gran resistencia al desgaste con una buena tenacidad [11]. Presenta además una elevada dureza (48-56 HRC) y una elevada susceptibilidad a recibir tanto tratamientos superficiales como térmicos.

La empresa productora confirma que su finalidad primera fue la de ser empleado para la construcción de matrices para la inyección de termoplásticos corrosivos ya que se necesita de una combinación de resistencia a la corrosión y buenas propiedades mecánicas y superficiales. Pese a ello, este acero es utilizable en otras aplicaciones industriales.

En este caso no existen datos que informen a priori sobre la composición química del mismo, por lo que únicamente tras los ensayos de caracterización microestructural será posible determinar dichos valores. Asimismo, se conocen valores de propiedades mecánicas tal y como se muestra en la siguiente tabla:

Properties	300 K	473 K	Unit
Density	7.74	7.70	g/cm ³
Mechanical Resistance	1790	1682	MPa
Yield strength 0,2 %	1520	1400	MPa
Elastic modulus	210		GPa

Tabla 1: propiedades mecánicas del acero FECRONI® 1800 [11]

3.1.2- BÖHLER M333

Se trata de un acero producido por la empresa BÖHLER con aptitudes muy similares al FECRONI® 1800, con una muy buena resistencia a la corrosión y con una dureza en torno a 48-50 HRC [6]. Posee una resistencia térmica aceptable y una óptima aceptación para lograr acabados superficiales tipo pulidos “espejo”. A continuación, se muestra una tabla con la composición química promedio (%):

Composición química promedio (en %)				
C	Cr	Si	Mn	Otros
0,24	13,25	0,20	0,35	+N, Mo, V, Ni

Tabla 2: composición química del acero Böhler M333 [6]

Además de las propiedades mencionadas en este apartado y de las propiedades comunes a todos los aceros inoxidable martensíticos, el fabricante proporciona otros datos sobre el acero tales como:

- Presenta una temperatura de austenización de 980°C.
- Para temple, aconseja mantener 15 minutos en el horno para la austenización completa y posteriormente enfriamiento rápido.
- En caso de revenido (tratamiento posterior al temple con el objetivo de eliminar tensiones residuales y dotar de ductilidad al material) el fabricante aconseja mantener la pieza durante 1-2 horas a 650°C para posteriormente enfriar lentamente.
- Diagrama C.C.T mostrado en Figura 3.

3.1.3- AISI 440

Se trata de un acero cuya composición química viene determinada por la norma AISI y se muestra a continuación:

Composición química promedio (en %)					
Tipo	C	Cr	Si	Mn	Otros
AISI 440A	0,6-0,75	16-18	≤ 1	≤ 1	$Mo \leq 0,75$
AISI 440B	0,75-0,9	16-18	≤ 1	≤ 1	$Ni = 0,4 \quad 0,6$
AISI 440C	0,9-1,2	16-18	≤ 1	≤ 1	$Mo \leq 0,75$

Tabla 3: composición química del AISI 440 [4]

A simple vista se puede observar que es un acero inoxidable martensítico con un alto contenido en carbono, lo que le proporciona excelentes propiedades mecánicas como dureza y resistencia al desgaste. Además, el carbono permite estabilizar la fase austenítica y, debido a que se trata de un elemento gammágeno, admitirá por consiguiente el acero una mayor cantidad de cromo. En cambio, no presentan una buena soldabilidad.

Además, presenta una temperatura de austenización comprendida entre 1010 y 1065 °C, y una dureza entre 49 y 57 HRc.

3.1.4- AISI 420

Se trata de un acero inoxidable martensítico que, al igual que el acero AISI 440, procede de la modificación de la composición química del acero AISI 410 (véase Figura 8). En este caso, el acero presenta la siguiente composición química:

Composición química promedio (en %)				
C	Cr	Si	Mn	Otros
$\geq 0,15$	12-14	≤ 1	≤ 1	$Mo \leq 0,75$

Tabla 4: composición química del acero AISI 420 [4]

El acero AISI 420 se presenta como uno de los aceros inoxidables martensíticos más versátiles, combinando dureza y buenas propiedades mecánicas con una tenacidad y soldabilidad un poco más limitada. Es considerada como un acero con un contenido de carbono medio y por ello el contenido de cromo es algo menor que el AISI 440.

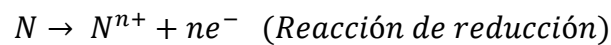
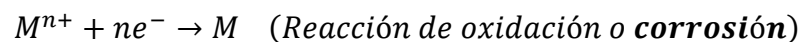
Finalmente, presenta una temperatura de austenización comprendida entre 980 y 1065 °C que, al igual que en el AISI 440, es una temperatura muy elevada que propicia la aparición de carburos complejos ($M_{23}C_6$).

Este modelo de acero posee un uso muy extendido y que abarca desde cuchillería e instrumentos quirúrgicos hasta álabes de turbinas, válvulas, etc.

3.2- Fundamentos de la corrosión

Por definición, corrosión se denomina al ataque destructivo que sufre un material (acero en este caso) a través de una reacción química o electroquímica con el entorno en el que está ubicado [13]. La consecuencia de dicho ataque en la pieza pérdida de material, además de la alteración de las propiedades. Las zonas afectadas por corrosión (tales como picaduras) son zonas concentradoras de tensiones y por consiguiente son consideradas como susceptibles a que la pieza falle allí. Es por ello por lo que es importante adoptar ciertas medidas de protección para prevenir la corrosión.

La pérdida de material de un metal se traduce como una migración de partículas cargadas eléctricamente. Si dos metales se ponen en contacto directo uno de ellos comenzará a aceptar los electrones del otro. Sin embargo, si dos metales se ponen en contacto a través de una disolución salina se puede generar una corriente eléctrica. Al disolver una sal en agua se produce una disociación instantánea dando lugar a iones portadores de cargas eléctricas, siendo **cationes** aquellos con carga positiva y **aniones** con carga negativa. Así pues, se denominará **cátodo** al electrodo hacia el que se dirigen los cationes y **ánodo** al cual se dirigen los aniones. Una vez disociada la sal (en este proyecto será una disolución acuosa de $NaCl$) y si se mantiene una fuente de energía externa, se producirá una **reacción de reducción** en el cátodo y de **oxidación** en el ánodo:



Otro aspecto para tener en cuenta es que, basándose en las leyes de Faraday:

“La cantidad de un elemento que se libera en un electrodo es directamente proporcional a la cantidad de electricidad que pasa a través de la disolución”

Finalmente, si ambos electrodos se conectan con un conductor eléctrico se produciría transporte de electrones por el conductor y se cerraría el circuito a través de la disolución acuosa. A esta disposición de dos electrodos sumergidos en un electrolito

y que transforma la energía química en energía eléctrica se le conoce como **pila galvánica**.

Si se separasen ambos electrodos en dos semipilas a través de un material poroso en la disolución se obtendría una pila de Daniell. Si en dicho circuito se conectara un voltímetro sería posible obtener los valores de **diferencia de potencial** (d.d.p) de cada semipila, valores que se encuentran tabulados para una temperatura de 25°C y que se muestra a continuación:

Reacción de oxidación	Potencial Electrónico (V)	
Au \rightarrow Au ³⁺ + 3 e ⁻	+1,498	↑ Inactividad creciente (catódicos)
Pt \rightarrow Pt ²⁺ + 2 e ⁻	+1,200	
Ag \rightarrow Ag ⁺ + e ⁻	+0,799	
2 Hg \rightarrow Hg ₂ ²⁺ + 2 e ⁻	+0,788	
Fe ²⁺ \rightarrow Fe ³⁺ + e ⁻	+0,771	
Cu \rightarrow Cu ²⁺ + 2 e ⁻	+0,337	
Sn ²⁺ \rightarrow Sn ⁴⁺ + 2 e ⁻	+0,150	
H ₂ \rightarrow 2H ⁺ + 2 e ⁻	0	
Pb \rightarrow Pb ²⁺ + 2 e ⁻	-0,126	↓ Actividad creciente (anódicos)
Sn \rightarrow Sn ²⁺ + 2 e ⁻	-0,136	
Ni \rightarrow Ni ²⁺ + 2 e ⁻	-0,250	
Co \rightarrow Co ²⁺ + 2 e ⁻	-0,277	
Cd \rightarrow Cd ²⁺ + 2 e ⁻	-0,403	
Fe \rightarrow Fe ²⁺ + 2 e ⁻	-0,440	
Cr \rightarrow Cr ³⁺ + 3 e ⁻	-0,744	
Zn \rightarrow Zn ²⁺ + 2 e ⁻	-0,763	
Al \rightarrow Al ³⁺ + 3 e ⁻	-1,662	
Mg \rightarrow Mg ²⁺ + 2 e ⁻	-2,363	
Na \rightarrow Na ⁺ + e ⁻	-2,714	

Tabla 5: potenciales de semipila estándar de diferentes elementos [13]

Cabe decir que la tabla 5 muestra valores ideales: metales puros en disolución con actividad unidad de sus iones y 25°C de temperatura. Sin embargo, resulta útil para interpretar la tendencia a la corrosión: partiendo como referencia del hidrógeno (H) un signo positivo del d.d.p indica mayor tendencia a la reducción, mientras que un signo negativo indica una mayor tendencia a la oxidación/corrosión. Obsérvese que el hierro y el cromo, los dos principales elementos presentes en los aceros inoxidables, presentan potenciales electrónicos negativos, por lo que serán propicios a la oxidación y por ende a la pérdida de material.

Sin embargo la realidad es otra ya que se van a trabajar metales con impurezas o incluso aleaciones, con actividades iónicas diferentes y a una temperatura distinta a 25°C. Por ello, a través de la *ecuación de Nerst* (ec.1) [14], se puede determinar el potencial de semipila de un metal en función de la concentración de sus iones metálicos en la disolución:

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0,0592}{n} \log[M_1^{n+}] \quad (1)$$

Siendo:

- E_1^0 : d.d.p. del metal oxidado y medido en condiciones ideales (Tabla 5 o similar)
- n : número de electrones que participan en las reacciones de cada semipila.
- $[M_1^{n+}]$: concentración iónica molar de la disolución de la semipila de oxidación.

Por otro lado, la energía libre de Gibbs (ΔG) se define como la medida de la tendencia de una reacción química a producirse. Cuanto más positivo sea el valor de la ΔG menor tendencia a la reacción existirá y el metal será inmune a la corrosión. Y viceversa: **cuanto más negativo sea dicho valor mayor existirá una mayor tendencia a producirse la reacción** (en este caso, reacción de oxidación). Además, la energía libre de Gibbs está relacionada con el potencial de la pila de la siguiente forma (ec.2):

$$\Delta G = - (E_{cátodo} - E_{ánodo}) \cdot n \cdot F \quad (2)$$

Siendo:

- n : número de electrones o equivalentes químicos participantes en la reacción.
- F : constante de Faraday (96500 [C]/eq. químico)

El potencial de una reacción depende de la concentración de iones presentes en la disolución (véase la *Ecuación 1*). Dichos iones pueden reaccionar con especies existentes en la disolución y formar **compuestos insolubles**, tales como hidróxidos u óxidos. Dado que en la formación de estos compuestos participa los iones del agua, se podría expresar el potencial de la reacción en función del pH del medio. Así pues, la representación gráfica de esta relación potencial-pH se denomina **Diagrama de Pourbaix** [15]. A continuación se muestra un diagrama de Pourbaix de una aleación Inconel 600 en contacto con una disolución 0,6M de $NaCl$:

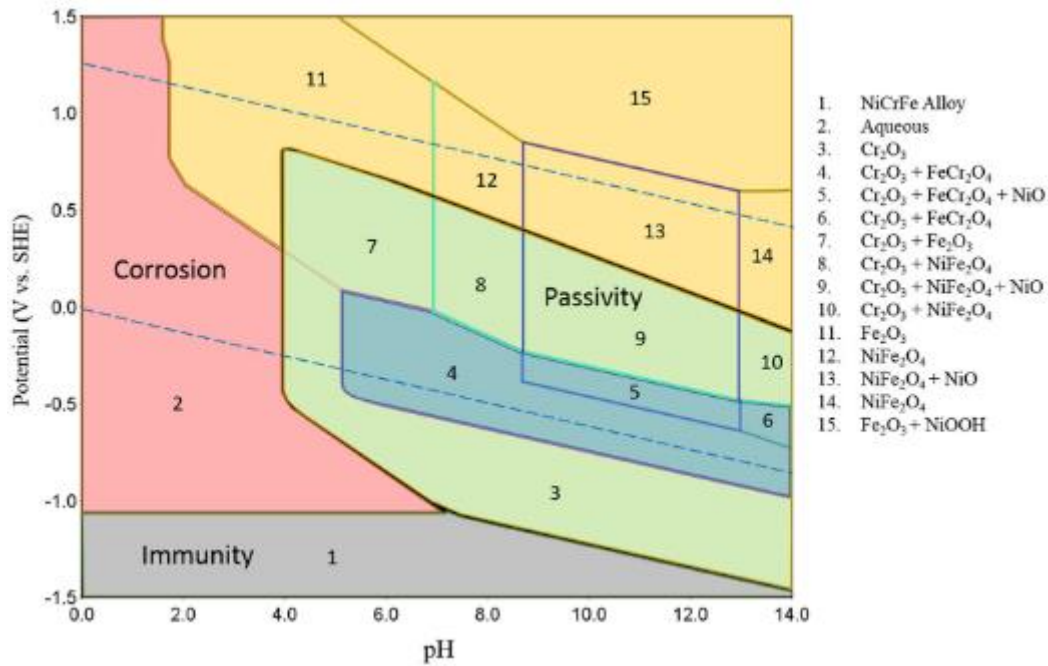


Figura 13: diagrama de Pourbaix de una aleación Inconel 600 en un medio NaCl 0,6 M a 25°C [15]

En la figura 13 se pueden apreciar los compuestos existentes a determinadas condiciones de potencial y pH, además de las tres zonas en función de la energía libre de Gibbs:

- Zona de corrosión (en rojo): en esta región se cumple que $\Delta G \ll 0$ y que por ello se producirá la oxidación de la zona anódica. Es una zona de trabajo a evitar en la aplicación de dicha aleación.
- Zona de inmunidad (en gris): se cumple que $\Delta G \gg 0$ y por tanto que el medio no es lo suficientemente agresivo como para producir una reacción de oxidación. Por ello, la aleación permanece pasiva.
- **Zona de pasivación** (en verde, azul y amarillo): en esta zona se produce la formación de productos insolubles en la superficie del metal, inhibiendo al metal de reacciones posteriores de oxidación (haciendo que se produzcan a una velocidad muy lenta). Es por ello por lo que el metal parece en estas circunstancias que se comporta como si tuviera un potencial electroquímico mucho más noble, mucho menor.

De las tres zonas ahora mencionadas a la que se le va a prestar más atención es a la zona de pasivación ya que, tal y como se mencionó en el apartado “3.1- Aceros inoxidables martensíticos” es el mecanismo de protección de los aceros objeto de este estudio, los aceros inoxidables martensíticos.

En los materiales pasivables, aun presentando una elevada resistencia a la corrosión, frecuentemente sufren ataques por **picadura** a pesar de que aparentemente no presentan ninguna heterogeneidad en su superficie [14]. Se ha observado que las

picaduras se dan frecuentemente en condiciones electroquímicas que sitúan al material en la zona de pasivación. Además, la segunda circunstancia por la que se da la picadura es por la presencia de determinados aniones en el electrolito, normalmente halógenos (Cl^- , F^- , Br^- , I^-). A estos aniones se les conoce como **agresivos** y en el caso de este proyecto, se tendrá en cuenta el anión Cl^- como resultado de la disociación del $NaCl$ en agua.

Así pues, el mecanismo de corrosión consiste en la rotura local de la película pasiva debido a la acción de los iones agresivos. Parece ser que estos aniones son capaces de penetrar la estructura reticular de los óxidos de la capa pasiva. Lo más frecuente es que los aniones agresivos atraviesen la capa pasiva por donde la propia capa presenta alguna discontinuidad, entonces dichos aniones distorsionan la red cristalina y creando un “canal” de comunicación entre el metal y el medio agresivo. De esta forma, la región desprovista de capa pasiva constituye el ánodo de la pila de corrosión, produciéndose la disolución muy localizada de la aleación y generando una cavidad.

En la ilustración que se muestra a continuación queda reflejado el proceso de picadura de un acero inoxidable:

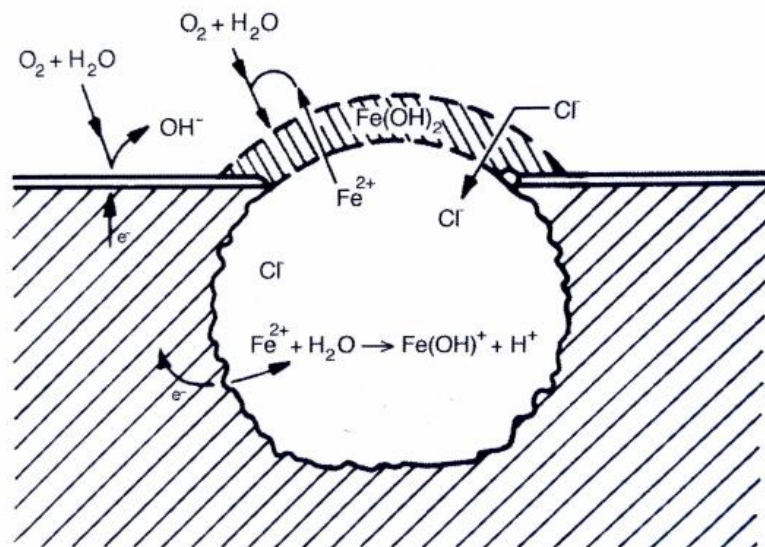
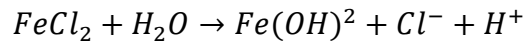


Figura 14: representación gráfica del proceso de corrosión por picadura en un acero [14]

En la picadura de la Figura 14 se puede observar que en la superficie cercana a la picadura es donde se produce la reducción del O_2 ($O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$), siendo el cátodo de la reacción. Así pues, a partir de los iones OH^- formados y del catión Fe^{2+} oxidado en la región anódica del fondo de la cavidad ($Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$) se forma $Fe(OH)^2$ que cubre la salida de la picadura parcialmente. Como consecuencia de este producto de corrosión se deja parcialmente asilado el interior de la cavidad, donde se produce una **acidificación** debido a la migración de aniones cloruro Cl^- . Fruto de ello en el interior de la cavidad se pueden formar cloruros de hierro y también se puede dar la hidrólisis de los cationes Fe^{2+} dando como resultado hidróxidos e iones hidrógeno:



Es entonces cuando la acidificación se produce (disminución del pH), debido a la formación de iones hidrógeno a partir de la reacción de hidrólisis (se recuerda que el pH se define como $pH = -\log_{10}[H^+]$). Debido al pH ácido en la cavidad se dificulta la regeneración de la capa pasiva y la picadura mantiene su actividad.

Finalmente, para que se produzca una picadura se requiere que el material opere por encima de un cierto valor de potencial, denominado **potencial de picadura** (E_{pit}). La operación a potenciales superiores a E_{pit} junto con la presencia de iones agresivos (como el anión Cl^-) son los factores que propician la rotura local de la capa pasiva. Lo recién mencionado constituye el fundamento de los ensayos de picadura o *pitting test*, por lo que entrará en profundidad en el siguiente capítulo.

4.- EXPERIMENTAL

En este apartado se va a describir los diferentes ensayos que se van a realizar, haciendo hincapié en el fundamento teórico sobre el que se sustentan. Además, brevemente se va a explicar el procedimiento de preparación de las probetas para dichos ensayos.

4.1- Preparación de las probetas

Las probetas para ensayar proceden directamente de las cuchillas objeto de estudio, es decir, no se han encargado muestras de los mismos aceros que las conforman. Estas probetas consisten en secciones de la cuchilla las cuales se han obtenido cortándolas en la dirección perpendicular a la longitudinal. Las probetas se han cortado con una sierra, lubricándose el corte. El resultado obtenido se muestra en la Figura 15, observándose que algunas probetas respondieron mejor al corte que otras: en el caso de la Figura 15.a), perteneciente a un acero AISI 440, el corte produjo la quemadura de la superficie debido a la fricción de la sierra. Sin embargo, la Figura 15.b) pertenece a un acero BÖHLER M333 y ha respondido mejor al corte. Desde el taller de la UPNA aseguran que ambos cortes se realizaron en las mismas condiciones, por lo que la diferencia entre ambos comportamientos podría residir en diferencias en la composición química. Otra posibilidad podría ser que el lubricante no hubiera sido adecuado para el corte, habiéndose necesitado uno con mayor capacidad de refrigeración (se recuerda que son aceros con una dureza en torno a 50 HRc).

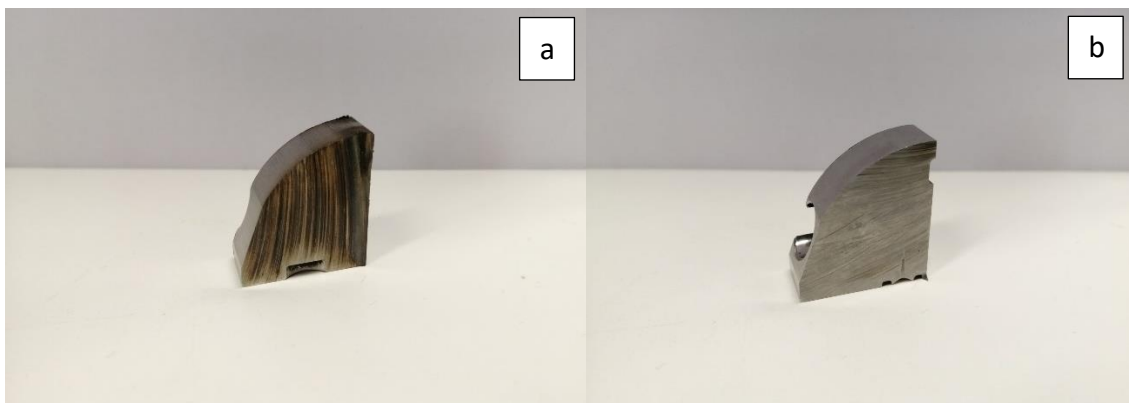


Figura 15: probetas a ensayar: a) pertenece a un AISI 440 y b) a un acero BÖHLER M333. Fuente propia.

Cabe destacar que el procedimiento ideal para esta operación hubiera sido un proceso de corte por hilo (WEDM), procedimiento en el que la dureza del material no importa, sino únicamente el hecho de que sea buen conductor eléctrico [16].

En la preparación de las probetas hay que diferenciar entre las probetas destinadas a ensayos para determinar las propiedades microestructurales y aquellas cuyo fin es estudiar la corrosión. Sin embargo, en ambos casos hay que realizar un proceso de mejora del acabado superficial debido a que durante el proceso de corte se generan impurezas que pueden afectar al resultado de los ensayos.

El proceso de pulido de las muestras se ha realizado con la pulidora *Struers Labopol-5* (Figura 16.a), emplazada en el Laboratorio de materiales del Edificio de Los Pinos. Los discos de lijado/pulido y los productos abrasivos (Figura 16.b y 16.c) son comunes a ambos procesos de preparación, solo que variarán los tiempos y las cargas normales. A continuación, se muestra una fotografía de los equipos y materiales empleados:

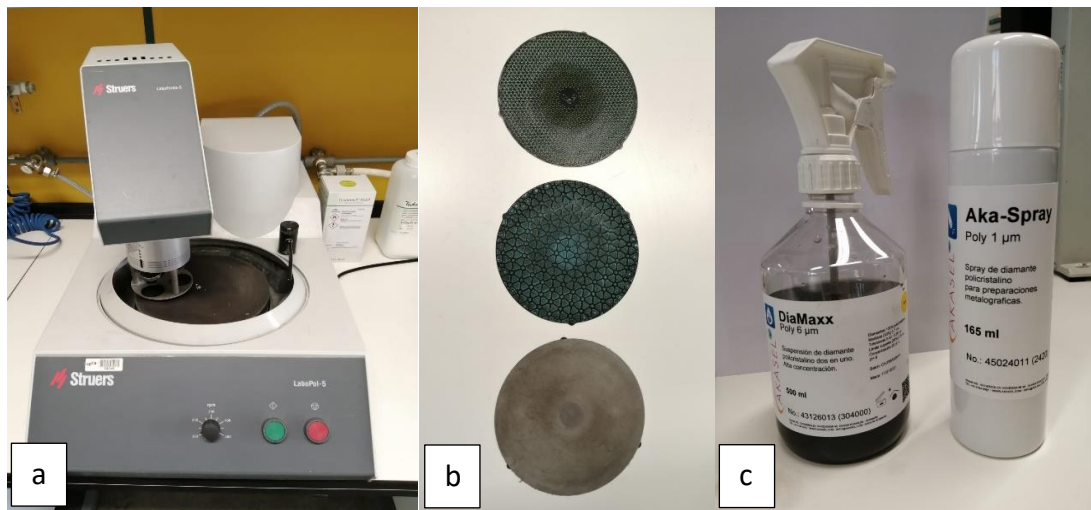


Figura 16: pulidora *Struers Labopol-5* (a), discos de lijado/pulido (b) y productos abrasivos de diamante (c).
Fuente propia.

Los discos empleados son de la firma comercial AKASEL y se han empleado los siguientes:

- Aka Piatto 220 (arriba en la Figura 16.b): fase de desbaste.
- Aka Allegran 3 (en medio de la Figura 16.b): fase de “prepulido”.
- Mag Daran (abajo en la Figura 16.b): fase de pulido.

Los productos abrasivos empleados son disoluciones acuosas con partículas de diamante en suspensión. El producto es de la misma marca que los discos empleados y se han empleado dos diferentes: uno cuyas partículas son de un tamaño medio de 6 μm . y otro, empleado en la fase de pulido, cuyas partículas son de un tamaño de 1 μm .

A continuación, se va a definir los procesos en función de los ensayos realizados.

4.1.1- Ensayo de microscopía óptica

En el ensayo de microscopía óptica previamente al pulido se empastilla la probeta. En primer lugar, hay que seleccionar una cara de la probeta que no presente ningún orificio o similar. Una vez realizado este proceso se introduce la probeta en la empastilladora *Struers Labopress-3* (Figura 17.a) con la resina correspondiente (Figura 17.b):

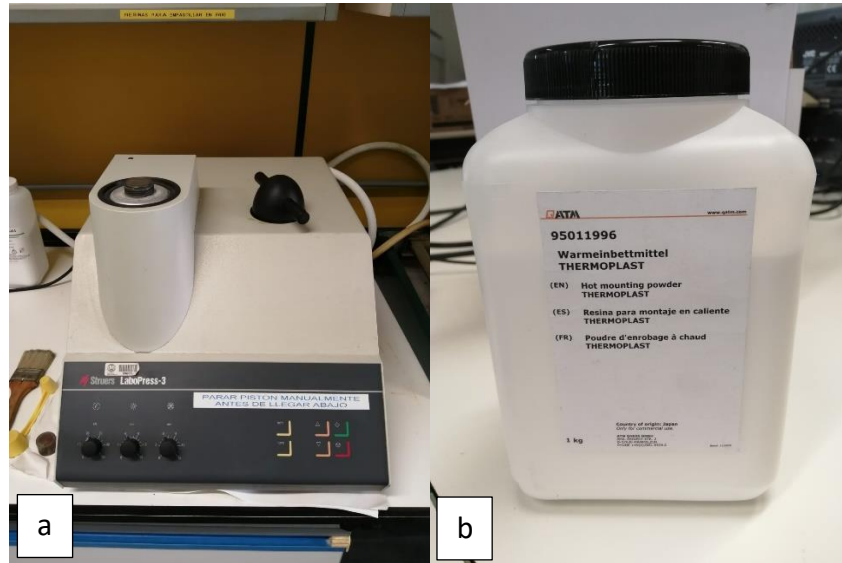


Figura 17: empastilladora *Struers Labopress-3* (a) y resina empleada (b). Fuente propia.

Una vez obtenida la probeta empastillada se procede al pulido de la pieza, siguiendo los parámetros que se muestran a continuación:

Proceso	Disco	Lubricante	ω_{disco} (rpm)	Fuerza (N)	Tiempo (min.)
Lijado	Aka-Piatto 220	H_2O	300	35	6:00
Prepulido	Aka-Allegran 3	DiaMaxx 6 μ m Poly	150	35	5:00
Pulido	Aka-Daran	DiaMaxx 1 μ m Poly	150	35	4:00

Tabla 6: proceso de lijado/pulido de las probetas para microscopía óptica

Así pues, tras el proceso recién descrito y tras limpiar las probetas con agua desionizada se obtiene un pulido tipo “espejo”, reuniendo esa superficie las condiciones ideales para el ataque químico y para la observación a través del microscopio óptico.

4.1.2- Ensayo de corrosión

El proceso de selección de las probetas es análogo al del ensayo anterior, solo que la superficie de estudio esta vez será la sección de la cuchilla. Igualmente habrá que seleccionar aquellas probetas que tengan la superficie íntegra, sin presencia de taladros o similares. Una vez se escoge la probeta se procede al proceso de lijado/pulido. En esta ocasión el acabado superficial no será tan fino como en el caso anterior ya que no hay que realizar una prueba de microscopía, en este caso será un proceso para eliminar posibles impurezas en el corte y que puedan afectar a la determinación de las propiedades anticorrosivas. El proceso se describe a continuación:

Proceso	Disco	Lubricante	ω_{disco} (rpm)	Fuerza (N)	Tiempo (min.)
Lijado	Aka-Piatto 220	H_2O	150	Manual	5:00
Prepulido	Aka-Allegran 3	DiaMaxx 6 μm Poly	150	Manual	5:00

Tabla 7: proceso de lijado/prepulido de las muestras para ensayo de corrosión

Una vez se obtiene la superficie con la rugosidad deseada a continuación se adhiere un tubo de metacrilato de \varnothing_{int} igual a 16 mm. Ambas piezas se adhieren con un adhesivo convencional (LOCTITE 401) mediante un cordón exterior, de forma que quedaría la región interna del tubo totalmente limpia. El tubo y la probeta forman un depósito estanco en el que posteriormente se introducirá la disolución acuosa de $NaCl$. En la siguiente imagen se muestra el resultado final de la probeta lista para ser ensayada:



Figura 18: probeta lista para el ensayo de corrosión.

4.2- Ensayos realizados

A continuación, se van a describir los ensayos que se han llevado a cabo para determinar las propiedades de interés del material. Tal y como se mencionó en el apartado “2.- OBJETIVOS”, los ensayos se dividen tres grupos dependiendo de las propiedades que se estudien en cada caso: microestructurales, corrosivos y mecánicos.

4.2.1- Ensayos microestructurales

Se denominan en este trabajo como ensayos microestructurales a aquellos ensayos cuyo objetivo es determinar la microestructura y composición de los aceros analizados. Existen diversas técnicas de caracterización empleadas en este estudio y cada una de ellas posee un fin específico, pero la conjunción de todos los resultados obtenidos servirá como justificación de las propiedades anticorrosivas y mecánicas de los aceros estudiados.

4.2.1.a- Microscopía óptica

La microscopía óptica es una técnica de caracterización que permite estudiar la constitución interna de los materiales desde un punto de vista cualitativo [17]. Se puede obtener información de la superficie analizada como tamaño de grano, existencia de diferentes fases, presencia de defectos internos, etc. El ensayo de microscopía óptica no proporciona información sobre la composición química de las fases presentes, sino que únicamente proporciona una imagen de la superficie estudiada. Para obtener un estudio completo será preciso complementar los resultados obtenidos con los procedentes de otras técnicas de caracterización.

El fundamento de la microscopía óptica es simple: consiste en incidir en una superficie una luz procedente de una fuente luminosa y a través de lentes ópticas obtener una vista aumentada de la muestra. Además, para la obtención de imágenes es posible conectar el microscopio a un software que digitalice la imagen obtenida, para poder manipularla con comodidad.

En este ensayo es necesario un proceso de preparación de la muestra, tal y como se reflejó en el apartado “4.1.1- Ensayo de microscopía óptica”. Es necesario un proceso de mejora del acabado superficial de la superficie a estudiar hasta conseguir un pulido “espejo”. El objetivo del pulido es conseguir una superficie libre de irregularidades (como marcas de mecanizado, por ejemplo) y que ofrezca una imagen limpia de los granos o microestructura presente [18].

Además de un acabado superficial excelente es necesario realizar un ataque químico. El objetivo de un ataque químico es reaccionar con las fases o elementos más susceptibles de la muestra, cambiando así su reflectividad hacia un ángulo diferente al de incidencia de la luz [19]. En función del agente químico se consigue atacar unas fases u otras. En el estudio presente se ha empleado **Vilella's Reagent**, de uso específico para aceros inoxidable según la correspondiente guía ASTM [20] y cuya composición se muestra a continuación:

Composición Vilella's Reagent		
$5 \text{ cm}^3 \text{ HCl}$	1 g. ácido pícrico	$100 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$

Tabla 8: composición química del agente químico empleado [22]

El reagente empleado es idóneo para aceros martensíticos y reacciona con los bordes de grano austeníticos (y con la fase austenítica en general). El ataque químico ocasiona cavidades en los bordes de grano, haciendo que la reflexión sea con un ángulo diferente y por tanto se vea de un tono más oscuro en la imagen [22] (Figura 19.a)

El ensayo de microscopía óptica ha sido realizado en colaboración con AIN (Asociación de la Industria Navarra) y se han obtenido imágenes como la de la Figura 19.b, perteneciente al acero FECRONI 1800. Por último cabe decir que se tratará en profundidad los resultados obtenidos en el siguiente capítulo "5.- RESULTADOS OBTENIDOS".

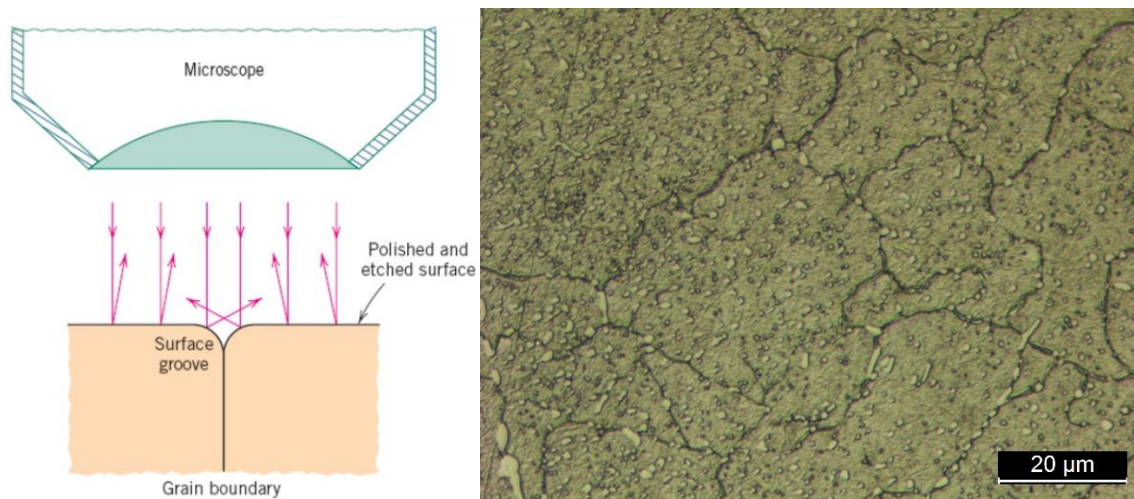


Figura 19: esquema de la variabilidad de la reflexión de la luz en una muestra (a) [23]; imagen obtenida por microscopía óptica del acero FECRONI 1800 (b).

4.2.1.b- Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X es una técnica de caracterización no destructiva cuyo objetivo es la identificación de fases cristalinas de una probeta y de posibles imperfecciones en la microestructura. Este ensayo ha sido realizado en colaboración con el equipo de AIN.

Esta técnica de caracterización se basa en el fenómeno de reflexión de la radiación de rayos X en los planos atómicos en un sólido cristalino [24]. Los planos paralelos de una red cristalina presentan de forma general índices $\{hkl\}$ y están separados constantemente a una distancia denominada d_{hkl} a lo largo de toda la red cristalina. Los rayos reflejados por estos planos paralelos producen una interferencia constructiva que se da al seguir la radiación X en fase tras la reflexión en el material. La diferencia de distancia recorrida entre ambas ondas queda recogida en la Ley de Bragg (ecuación 3) y es igual a un número entero n (denominado orden de difracción) por el valor de la longitud de onda λ que incide:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \text{sen}\theta \quad (3)$$

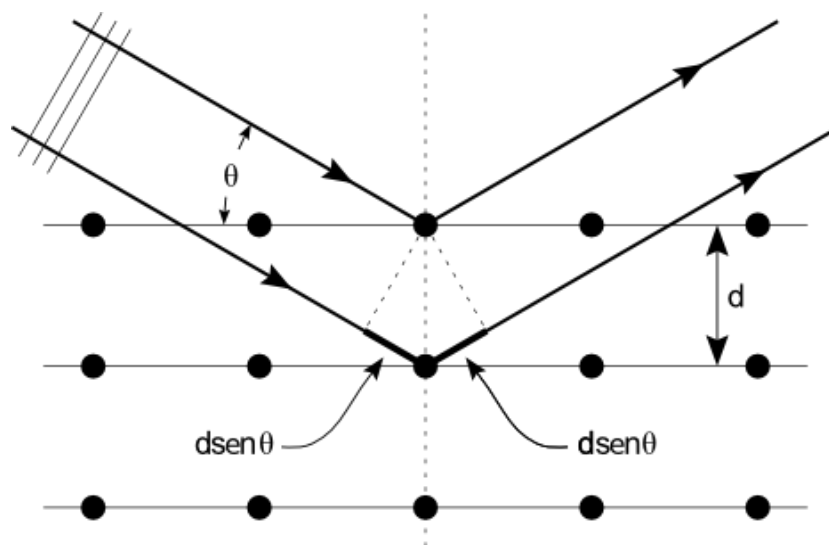


Figura 20: esquema de la Ley de Bragg [25]

Los valores de longitud de onda (λ) que caracterizan a los rayos X están comprendidos entre 10^{-6} y 10^{-10} metros. Así pues, la ley de Bragg solo es válida para longitudes de onda $\lambda \leq 2d$. Es entonces por lo que se deduce que únicamente a ciertos valores de θ se dará esta interferencia constructiva, siendo recibida por el elemento detector como un aumento de la intensidad de radiación [25].

Los experimentos de difracción de rayos X así pues consiste en la incisión en la probeta con radiación X desde diferentes ángulos θ y obtener un registro de los diferentes picos de intensidad, que están relacionados con la distancia interplanar característica de cada fase d_{hkl} . La distancia d_{hkl} en estructuras cúbicas se puede definir como:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Siendo:

- a : parámetro de red.
- h, k, l : índices de Miller del conjunto de planos.

Finalmente, habría que comentar que el resultado del análisis por XRD es una gráfica que representa en el eje de ordenadas la intensidad de radiación medida por el detector y en el eje de abscisas el ángulo de difracción 2θ que describe el detector del difractómetro (Figura 21). El resultado gráfico obtiene el nombre de difractograma y se pueden ver los resultados obtenidos en este estudio en el apartado correspondiente más adelante.

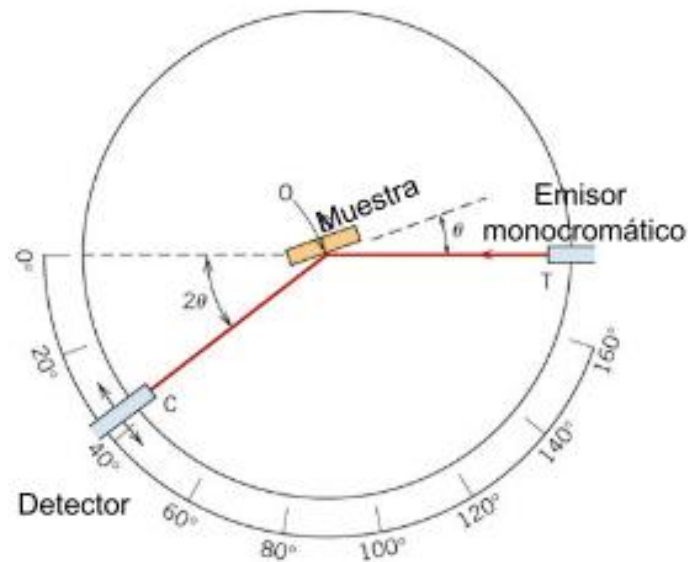


Figura 21: esquema del difractómetro [24]

4.2.1.c- GDOES

GDOES (Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy) es un método de espectroscopía para el análisis cuantitativo y cualitativo de materiales sólidos tanto metálicos como no metálicos. Es una técnica empleada para el conocimiento de la composición química de los materiales y es muy común su utilización en materiales con recubrimientos o tratamientos superficiales (como cementación o nitruración entre otros) ya que también permite calcular el espesor de estas capas, así como su composición. En el caso que se está estudiando se empleará esta técnica para determinar únicamente la composición química, ya que se trata de un material cuya composición química es uniforme [26].

En primer lugar, la muestra se coloca en contacto directo con el cátodo de la fuente de descarga, de forma que la muestra, al ser un material con conductividad eléctrica, se comportará también como cátodo.

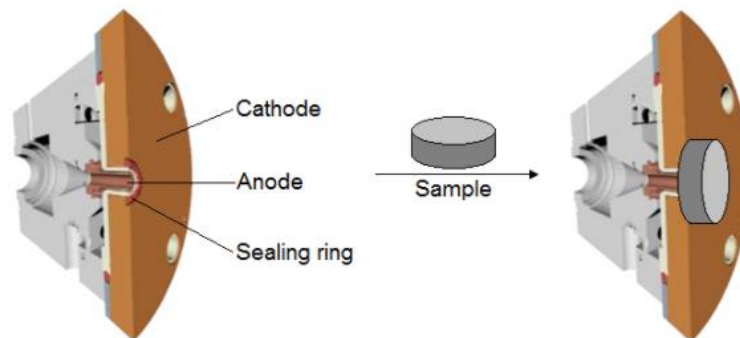


Figura 22: esquema de las diferentes partes de la fuente de descarga de GDOES [26]

La fuente de descarga se llena con argón a baja presión (entre 0,5 y 10 hPa) y se aplica un elevado voltaje (DC) entre el ánodo y el cátodo del sistema (la muestra inclusive). Debido a la gran diferencia de potencial, los electrones son liberados de la superficie de la muestra y sufren una aceleración, ganando energía cinética. Esta energía cinética de los electrones de la muestra es transferida a los átomos de argón en un choque inelástico, causando la asociación en cationes de argón y los correspondientes electrones. Esta reacción en cadena provoca un aumento en la densidad de carga, haciendo del argón un gas conductor. La mezcla de átomos neutros de argón, cationes de Ar y electrones es conocida como plasma.

Los cationes de Ar son acelerados hacia la superficie de la muestra debido a su elevado potencial negativo. Entonces los cationes golpean la superficie de la muestra, arrancando átomos de esta. Este proceso es conocido como *sputtering* (pulverizado) [27].

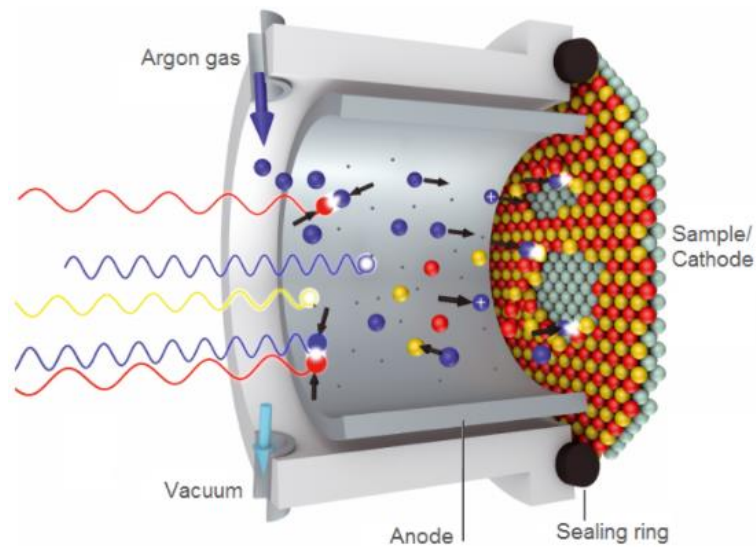


Figura 23: mecanismo de "sputtering" en la técnica de GDOES [26]

Los átomos de la muestra arrancados se distribuyen en el plasma, donde colisionan con los electrones del plasma. Debido a estas colisiones, los átomos de la muestra obtienen energía y se excitan. Finalmente, en el retorno desde el estado excitado hasta el estado inicial, los átomos emiten luz con un espectro característico en función del átomo que se trate. Así pues, a través de un espectrómetro se puede distinguir entre unos elementos y otros en el plasma.

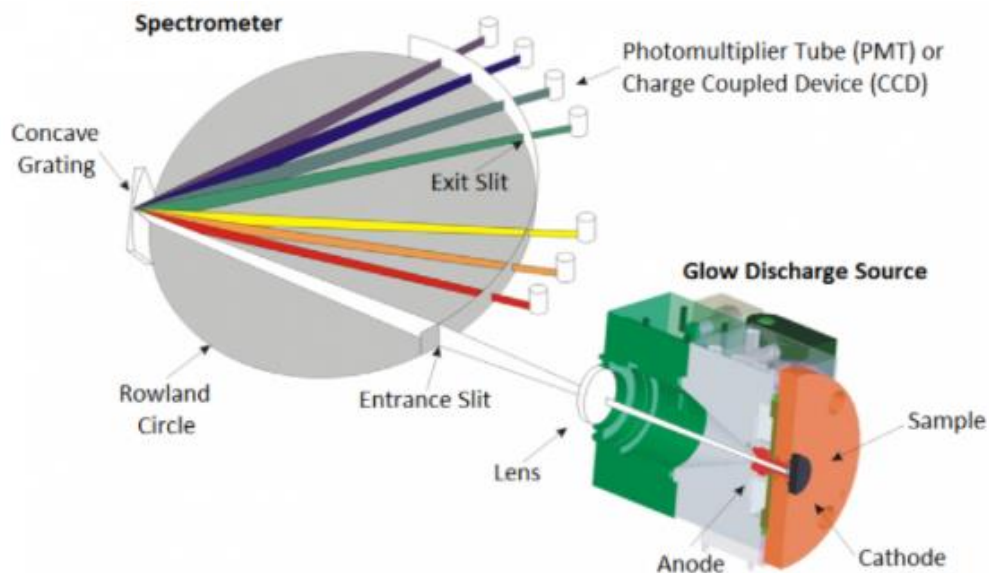


Figura 24: identificación de los espectros del plasma en el ensayo GDOES [26]

4.2.1.d- Microscopía confocal

La microscopía confocal es una técnica de caracterización cuyo fin en este trabajo es la obtención de una imagen de la topografía de la superficie [28]. Concretamente, se empleará para la caracterización de picaduras producidas en el ensayo de corrosión [29].

Respecto al fundamento sobre el que se sustenta esta técnica, una fuente de iluminación puntual ilumina una región del objeto y un detector puntual recibe la radiación de esta área. Para eliminar la luz desenfocada se emplea un “pinhole” espacial, que viene a ser una apertura localizada delante del fotomultiplicador y que elimina la luz que proviene de planos fuera del plano focal. Así pues, si se realiza un barrido sincronizado del detector y la fuente generando planos focales cada $1\ \mu\text{m}$. (p.e) en un determinado rango en el eje vertical es posible obtener una imagen topográfica completa y de gran calidad.

Así pues, la microscopía confocal permite obtener secciones ópticas en profundidad que generan imágenes tridimensionales de la morfología de una superficie. La determinación de esta sección permite en este caso estimar la profundidad alcanzada en la picadura o las dimensiones que alcanza en el plano. A continuación se muestra una imagen que esquematiza el fundamento de la microscopía confocal, tal y como se ha explicado.

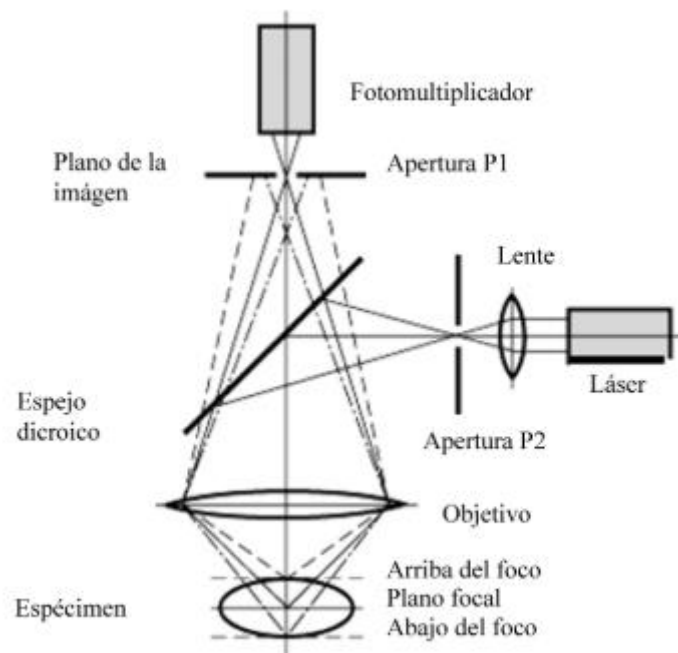


Figura 25: fundamento de la microscopía confocal [28]

4.2.2- Ensayos de corrosión

En este apartado se va a explicar el fundamento de los ensayos de corrosión, es decir, aquellos cuyo objetivo es la determinación del comportamiento de los aceros frente a entornos corrosivos. En estos ensayos se determinarán parámetros tales como la velocidad de corrosión, potenciales de corrosión, dimensiones de las picaduras, etc.

Dadas las posibilidades del laboratorio, se van a realizar dos ensayos para caracterizar el comportamiento anticorrosivo de los materiales, dos ensayos empleando técnicas electroquímicas: ensayo de extrapolación de Tafel y ensayo de picadura (*pitting test*).

Ambos ensayos se pueden denominar potenciométricos, ya que se basan en la medición del potencial de una celda electroquímica. En los experimentos realizados son **celdas de tres electrodos** que permiten controlar las variables eléctricas implicadas, en especial, el potencial eléctrico. Se recuerda que según la *ecuación de Nerst* (ec.1) el potencial electroquímico de una disolución depende de la concentración de partículas cargadas propias de la reacción de oxidación (o corrosión). Así pues, si se varía el potencial de la reacción a través de un **potenciostato** se puede evaluar a través de una celda de tres electrodos el comportamiento del acero a corrosión (migración de iones Fe^{2+} , aparición de la capa pasiva u otros fenómenos electroquímicos). A continuación se muestra el esquema simplificado del ensayo de tres electrodos:

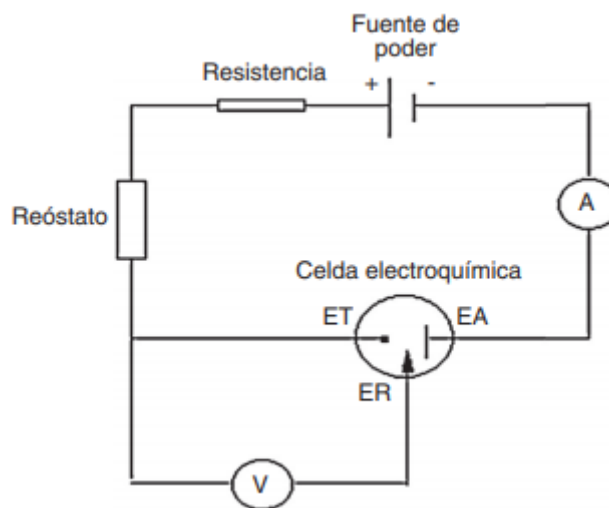


Figura 26: esquema de un ensayo de tres electrodos [30]

Como se observa en la Figura 26, se observan los tres electrodos que participan en el ensayo y que se describen a continuación:

- **Electrodo de trabajo (ET):** es el electrodo de la celda electroquímica en el que se produce la reacción reducción-oxidación de interés [31]; en nuestro caso, será por tanto la **probeta de acero** que se muestra en la Figura 16. Los valores de potencial que se observen serán medida directa de las propiedades electroactivas del mismo.
- **Electrodo auxiliar o contraelectrodo (EA):** se emplea para proteger al electrodo de referencia del paso de corrientes que pudieran polarizarlo (variación del potencial) [31]. En otras palabras, es el electrodo que cierra el circuito entre el electrodo de trabajo y el medio electrolítico. Se busca que sea inerte electroquímicamente en comparación al electrodo de trabajo. Es por ello por lo que en este caso será un **hilo de platino** enroscado alrededor del ER. Tal y como muestra la Tabla 5 de la página 19, el platino (Pt) es de los elementos más inactivos electroquímicamente.
- **Electrodo de referencia (ER):** en este caso ha de tratarse de un electrodo cuyo potencial de equilibrio (o de semicelda) sea conocido y constante ya que, como indica su nombre, será dicho potencial el que se usará como referencia para medir la diferencia de potencial aplicada sobre el electrodo de trabajo [31]. En la experimentación realizada se ha empleado un **electrodo de plata Ag/AgCl**. Se trata de un electrodo de vidrio hueco y en cuyo interior existe un hilo de plata en contacto con una disolución de *KCl 3M*. Así pues, la reacción de reducción de la semipila que se produce es $AgCl + e^- \rightarrow Ag^+ + Cl^-$ y posee un valor de potencial constante de 0,222 V (en condiciones ideales de laboratorio).

Además, habría que mencionar que el **electrolito** por definición es la sustancia disuelta que se disocia en iones y se comporta como medio conductor, permitiendo el flujo de partículas cargadas (electrones y cationes de hierro) entre electrodos. De acuerdo con la normativa **UNE-ISO 17475:2005** y el estándar **ASTM G192**, el electrolito empleado en estos ensayos será una disolución acuosa al 3,5% en masa de *NaCl* (aproximadamente 0,5M) Además, y sin dejar el marco normativo, se va a realizar los ensayos asimismo con una disolución al 0,5% en masa de *NaCl*, con el fin de estudiar el comportamiento de los aceros bajo dos medios diferentes (y simulando un entorno marino en ambos ellos).

En la página siguiente se muestra un esquema de elaboración propia que muestra la disposición de los electrodos recién descritos, así como una fotografía real de los ensayos desempeñados en el laboratorio:

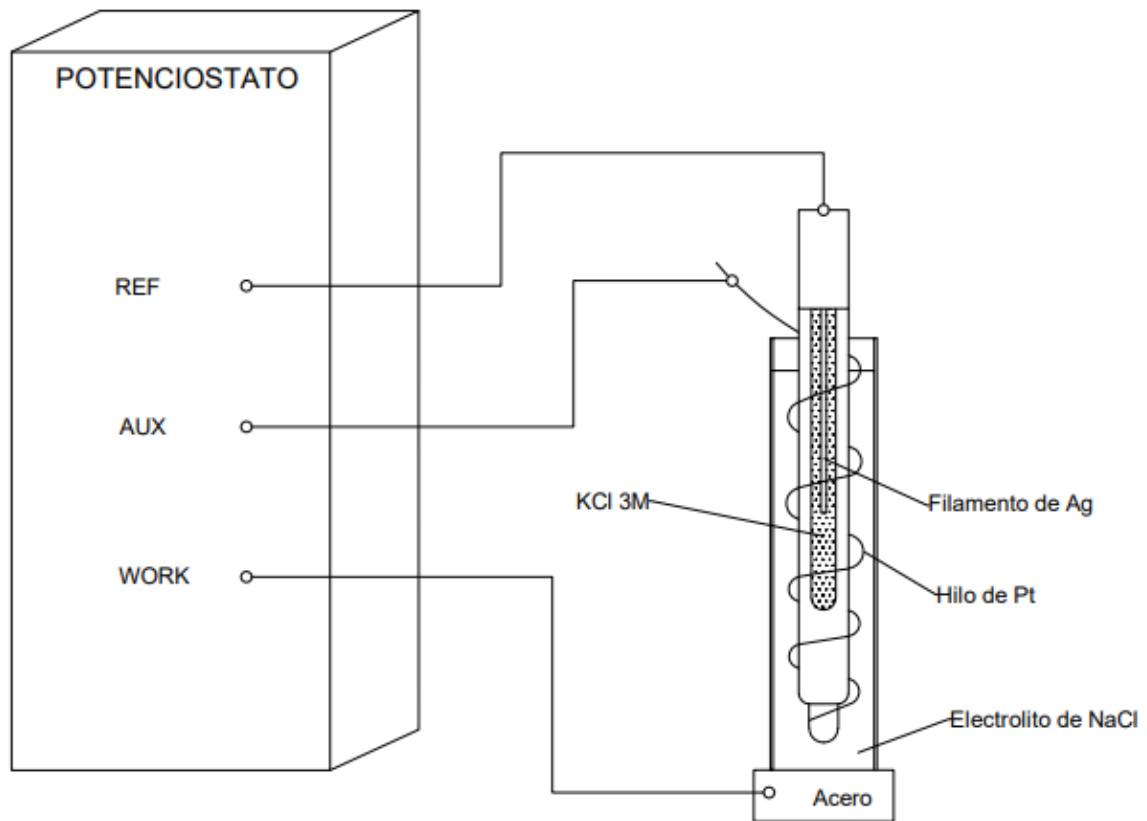


Figura 27: esquema de la celda electroquímica empleada. Fuente propia.



Figura 28: fotografía del montaje real.

4.2.2.a- Ensayo potenciodinámico lineal (Tafel)

En la corrosión electroquímica se dan dos reacciones: una anódica y otra catódica. Cuando ambas reacciones están en equilibrio, el flujo de electrones de cada reacción es el mismo, y por ello el flujo neto de electrones es nulo. Pues bien, la corrosión ocurre en el ratio definido por el equilibrio entre ambas reacciones electroquímicas [32].

En la Figura 29, el eje vertical representa el potencial eléctrico y el eje horizontal la corriente eléctrica (en valor absoluto, y escala logarítmica). Las líneas rectas representan los valores teóricos de I y V de las reacciones anódicas y catódicas. Sin embargo, la suma de las corrientes anódicas y catódicas viene representada por las líneas curvas y es la corriente que se obtiene por medida directa con el potencióstato. El punto de inflexión de la gráfica es donde la corriente cambia de polaridad y la reacción cambia de anódica a catódica, y viceversa. Debido a la pasivación, en este punto la corriente cae en torno a 6 órdenes de magnitud.

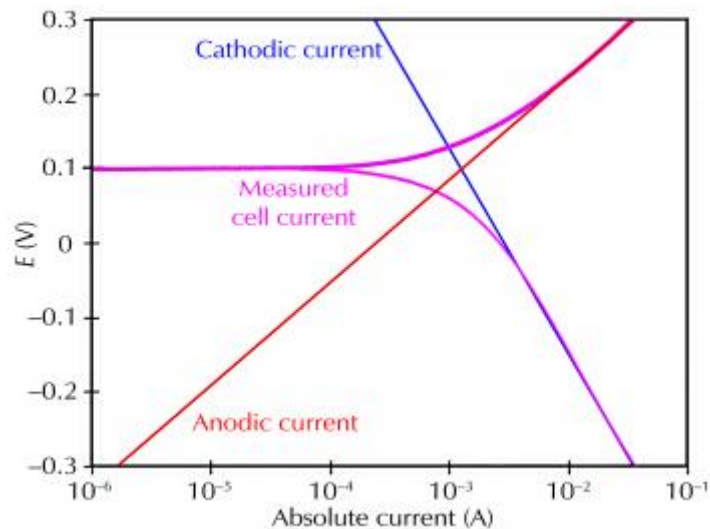


Figura 29: gráfica E-I en un ensayo electroquímico [32]

El potencial de equilibrio que existe por el mero hecho de sumergir dos electrodos en un electrolito (en nuestro caso, sería respecto al ER) se denomina Open Circuit Potential (E_{OCP}). El primer paso para la realización de este ensayo es la determinación del E_{OCP} y se obtiene directamente con el potencióstato, dejando un tiempo para que se estabilice el sistema.

El valor de la intensidad de corriente para un valor de potencial igual a E_{OCP} se llama intensidad de corrosión, I_{corr} . Si conociéramos dicho valor de intensidad sería posible calcular el ratio de corrosión (*corrosion rate*). Desafortunadamente, este valor de intensidad no puede ser medido de forma directa, por lo que será estimado a través de técnicas electroquímicas [33].

Si se realiza un escaneado de valores de potencial en torno a E_{OCP} y se grafican en forma de corriente (o densidad de corriente) logarítmica frente a potencial se obtendría un diagrama de Tafel. Además, el resultado gráfico obedece a la *ecuación de Butler-Volmer*:

$$I = I_{corr} \left(e^{\frac{2.303(E-E_{corr})}{\beta_a}} - e^{\frac{-2.303(E-E_{corr})}{\beta_c}} \right) \quad (3)$$

Donde:

- I : intensidad de corriente (en Amperios) medida por el potencióstato.
- I_{corr} : intensidad de corrosión, medida en Amperios.
- E : potencial en Voltios medido directamente del potencióstato.
- E_{corr} : potencial de corrosión (corresponde al E_{OCP})
- β_a : coeficiente de Tafel de la zona anódica (en Voltios/década)
- β_c : coeficiente de Tafel de la zona catódica (en Voltios/década)

Los valores de las variables que participan en la Ecuación 3 son obtenidos a través del software NOVA 2.1, vinculado al potencióstato. Dicho software también permite extrapolar la gráfica E vs $\log_{10}|I|$, de forma que se puedan trazar las rectas y obtener los valores de E_{corr} e I_{corr} . Dichos valores también son dados por el software empleado:

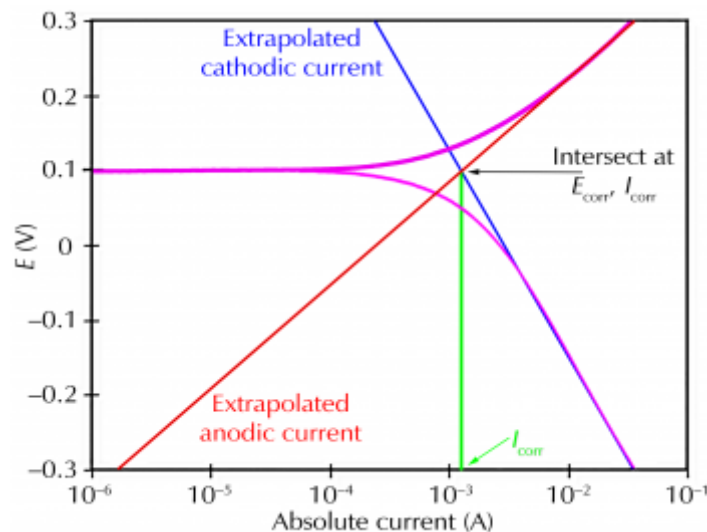


Figura 30: técnica de extrapolación de Tafel [32]

Como comentario a lo anterior, cuanto menor sea la intensidad de corrosión I_{corr} menor será por tanto el flujo de partículas cargadas y por ello, menor será la masa que se corroe (y mejor comportamiento frente a la corrosión) [34]. En este contexto surge la definición del ratio de corrosión (*corrosion rate*, CR), cuyas unidades son mm/año. Podría definirse como la pérdida de material anual. Se rige por la siguiente fórmula (ecuación 4):

$$CR = \frac{I_{corr} \cdot K \cdot EW}{\rho \cdot A} \quad (4)$$

Donde EW (peso equivalente, en gramos/equivalente), ρ (densidad de la muestra, en g/cm^2) y A (área de la muestra, en cm^2) son de la muestra ensayada (que a su vez es el electrodo de trabajo). K es una constante.

Los valores del CR límite están recogidos por el estándar ASTM G102 y se pueden observar en la siguiente tabla:

Resistencia	mm./año
Excepcional	<0,02
Excelente	De 0,02 a 0,1
Bueno	De 0,2 a 0,5
Aceptable o regular	De 0,6 a 1,0
Pobre	De 1,0 a 5,0
Inaceptable	>5,0

Tabla 9: valores de aceptación para el acero [35]

A modo de recapitulación, el objetivo de este ensayo será el de determinar los valores de I_{corr} , E_{corr} y CR de cada uno de los aceros inoxidable martensíticos, y así pues establecer comparaciones entre unos y otros para finalmente definir uno como el que mejor se comporta ante este ensayo. Además, se hallarán las gráficas E vs $\log_{10}|I|$, todo ello con la ayuda del software NOVA 2.1. Además, ya que no se ha mencionado antes, el potencióstato empleado para la ejecución del ensayo es el modelo PGSTAT204, de la serie AUTOLAB® de METROHM® [33].

4.2.2.b- Ensayo de picadura (pitting test)

En 1936, el ingeniero de materiales Sven Brenner fue quien estableció que, a través de la medida de potenciales críticos, estableció la susceptibilidad de un material a corrosión por picadura [14]. Dichos potenciales se definen a continuación:

- **Potencial de ruptura:** también es conocido como potencial de nucleación de picaduras (E_r ó E_{np}), representa el límite de potencial por encima del cual nuclean las picaduras. En otras palabras, a partir de este potencial comienza la formación de las picaduras.
- **Potencial de protección:** viene representado como E_{pr} o también es conocido como **potencial de picadura** (E_{pit}). Por debajo de este valor de potencial, el pH de la cavidad sube lo suficiente como para que tenga lugar la repasivación. Así pues, la picadura dejaría de ser activa y no progresaría.

Así pues, si el material trabaja en un potencial comprendido entre E_r y E_{pit} , no se formarán nuevas picaduras, pero progresarán las ya existentes.

La determinación de estos potenciales se va a llevar a cabo realizando una variación de potenciales con una determinada velocidad de barrido (mV por segundo). El punto de partida es el potencial de corrosión (E_{corr} , o siguiendo la nomenclatura del potenciostato empleado en este caso, E_{free}) y se realizará hasta alcanzar y así caracterizar el E_r . El potencial de ruptura se alcanzará cuando aumente la densidad de corriente, a pesar de estar en la zona de pasivación. Mientras se aumente el potencial la intensidad continuará aumentando, y por ende la picadura continuará creciendo (zona a de la Figura 31) . Cuando se alcance una densidad de corriente de 5 mA/cm^2 entonces se revertirá la curva hacia potenciales menores (o zonas "más catódicas"). Se trata de la zona b de la Figura 31. El punto final del ensayo será cuando se alcance de nuevo el E_{free} .

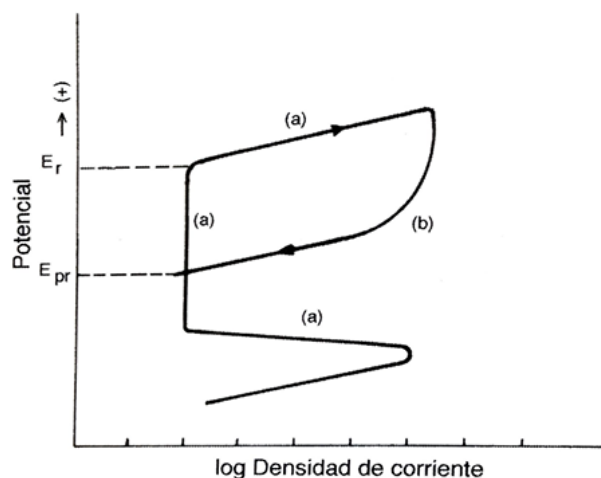


Figura 31: curva potencioestática para la determinación de E_r y E_{pr} [14]

Un dato importante es el siguiente: cuanto mayor diferencia entre E_r y E_{corr} mayor será la resistencia a la corrosión por picadura del material metálico. Así pues, será menos probable la aparición de picaduras.

Si E_{pr} se sitúa por encima de E_{corr} (como es el caso de los aceros inoxidable) el metal tendrá capacidad para regenerar la capa pasiva ante una ruptura local de la misma por acción de un anión agresivo (el fundamento de la picadura se introdujo en el apartado 3.3.1- *Corrosión por picadura*). Así pues, resulta evidente que hay que buscar materiales con E_r y E_{pr} lo más altos posibles en relación con el E_{corr} en el medio en el que se ensaya, y con una histéresis anódica ($E_r - E_{pr}$) lo más pequeña posible, pues no se darán picaduras nuevas en dicho rango. Además, cuanto más próximo sea el retorno de la curva de regiones catódicas a anódicas respecto al camino anterior supondrá una mayor velocidad de regeneración de la capa pasiva. A continuación, en la Figura 32 se muestra el ciclo de polarización de un acero inoxidable austenítico AISI 316, que ejemplifica la tendencia de los resultados obtenidos frente a lo ideal que representaría la Figura 31:

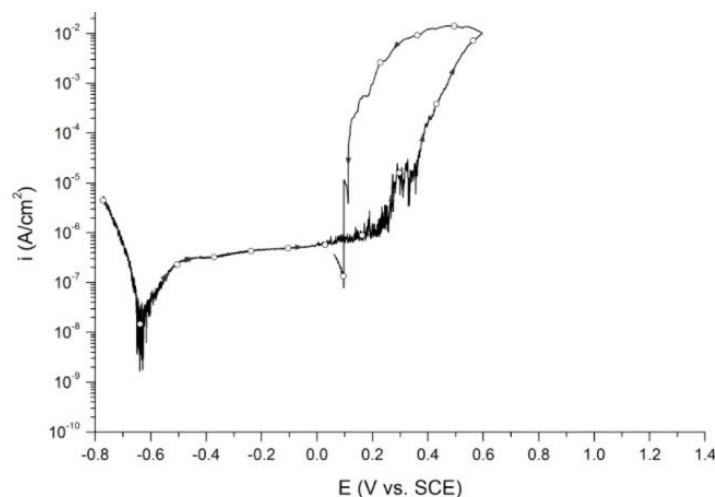


Figura 32: curva de picadura de un acero AISI 316L [36]

El equipo empleado para la realización del ensayo de picadura es el potencióstato PGP201, de la empresa VOLTALAB®. Además, para exportar los datos potenciométricos se ha empleado el software Voltmaster4, con los que se han obtenido las diferentes curvas. Como en todos los casos se eleva el potencial hasta sobrepasar E_r entonces en mayor o menor medida la superficie habrá sufrido alguna picadura. Para obtener imágenes de estas se ha empleado el microscopio confocal de Edificio de Talleres (UPNA), cuyo fundamento se ha definido en el apartado “4.2.1.d- *Microscopía confocal*”.

En la siguiente página se muestra una imagen real de los ensayos de picadura realizados:

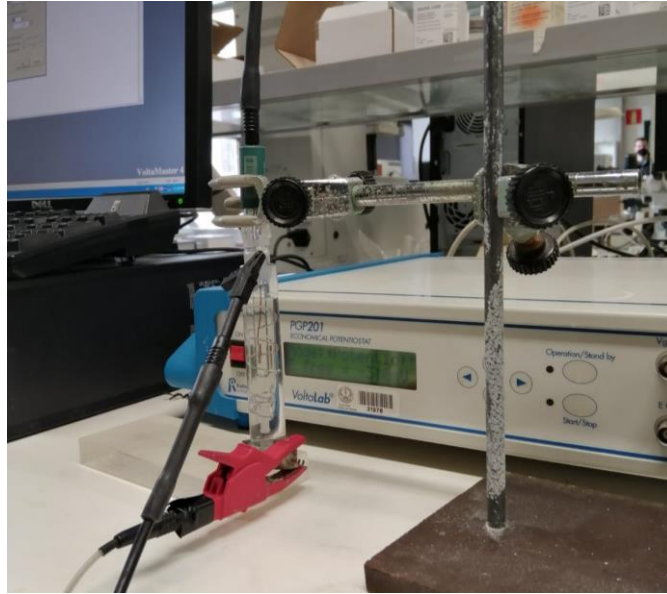


Figura 33: pitting test realizado

4.2.3- Ensayos mecánicos

Respecto a los ensayos mecánicos realizados cabe decir que se han llevado a cabo ensayos para determinar la dureza de los aceros. Esto ha venido condicionado fundamentalmente por la disponibilidad de los equipos del Laboratorio de Materiales. No obstante, no por ello son menos importante estos ensayos ya que los aceros martensíticos son aceros caracterizados por sus excelentes propiedades mecánicas, entre ellas la dureza (resistencia de un material a ser rayado)

Así pues, los ensayos llevados a cabo en este estudio son Microdureza Vickers (HV) y Dureza Rockwell C (HRc), ambos ensayos basados en la incisión con un indentador de diamante.

4.2.3.a- Microdureza Vickers

La microdureza Vickers posee el mismo fundamento que el ensayo de dureza Vickers, solo que el tamaño del indentador y las cargas aplicadas son de menor tamaño. Las condiciones de ensayo vienen determinadas por el estándar ISO 6507-1 [37], y por ello la carga aplicada en este ensayo será de 1N.

El ensayo de microdureza Vickers consiste en la indentación con un indentador de forma piramidal, de forma que en la pieza ensayada queda reflejado el negativo del indentador [38]. Una vez se ha realizado la huella, se realiza la medición de las diagonales de la pirámide y se introducen en la fórmula que se muestra a continuación (ecuación 5):

$$HV = 1,8544 \frac{F}{d^2} \quad (5)$$

Donde:

- F es la carga ejercida (en N)
- D es la media de las diagonales medidas con el microdurómetro (en mm.)

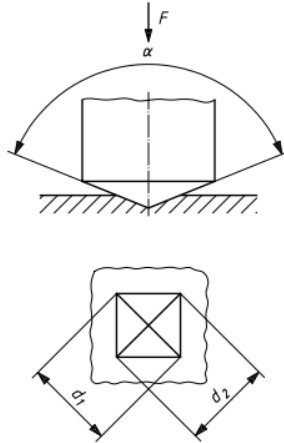


Figura 34: principio de la dureza Vickers [37]

Así pues, resulta evidente que cuanto menor sean las diagonales de la pirámide obtenida mayor dureza poseerá el material ensayado, y viceversa.

El equipo empleado es el microdurómetro MICROWIZHARD (Figura 35.a) y en la Figura 35.b se puede observar una imagen real de la huella producto de la indentación:

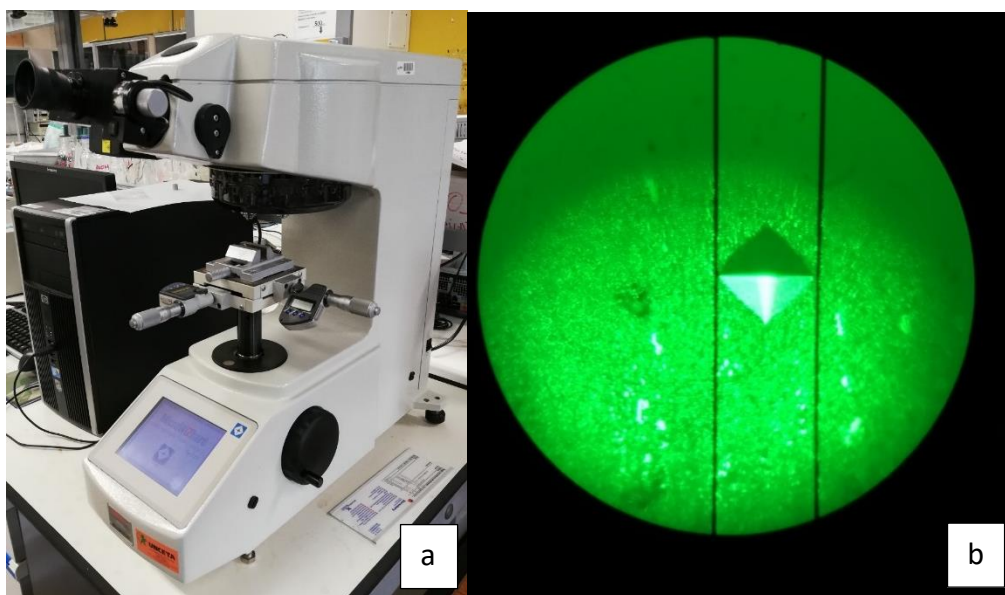


Figura 35: microdurómetro MICROWIZHARD (a) y huella obtenida (b). Fuente: Adrián Claver Alba.

4.2.3.b- Dureza Rockwell C

El ensayo de dureza Rockwell se basa en la medición de la profundidad a la que se fuerza un indentador mediante una carga pesada más allá de la profundidad resultante de una carga preliminar. La secuencia mencionada se muestra en la siguiente imagen:

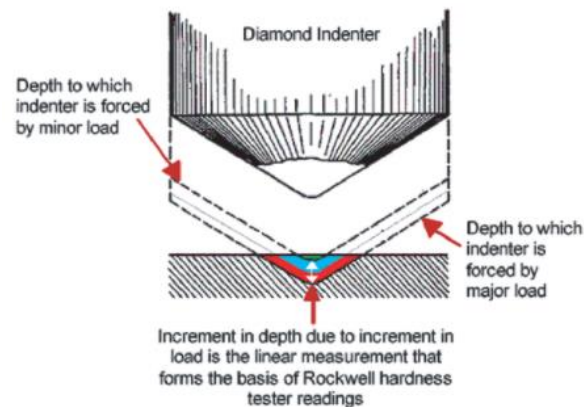


Figura 36: secuencia de indentación de un ensayo Rockwell [38]

El estándar ISO 6508 [38] determina la carga y el indentador que han de emplearse en el ensayo. Para el caso de aleaciones férricas duras, como los aceros martensíticos, la carga inicial ha de ser de 10 kg y la carga final ha de ser de 150 kg. Además, el indentador de diamante es un indentador cónico con un ángulo de 120° en el vértice. Con estas especificaciones, la escala resultante del ensayo es C, empleando como abreviatura HRc.

El durómetro empleado es de la marca INSTRON y se encuentra en el Laboratorio de Materiales (Figura 37). La obtención del valor de HRc es inmediata y la muestra el equipo tras acabar la secuencia de operación:



Figura 37: durómetro INSTRON. Fotografía de Adrián Claver Alba.

5.- RESULTADOS

En este apartado se va a exponer los resultados obtenidos de la experimentación, clasificados en función de la tipología del ensayo, es decir, siguiendo la clasificación establecida en el capítulo anterior “4.2- ENSAYOS REALIZADOS”. Sin embargo, pese a estar diferenciados en tres grandes bloques, los resultados entre ellos estarán correlacionados, tal y como se muestra a continuación.

5.1- Resultados de GDOES

Antes de comenzar a analizar los aceros a través de los ensayos de microscopía óptica y demás es conveniente visualizar los resultados de GDOES, que confirman las composiciones de los aceros en cuestión. Esta decisión viene tomada principalmente por el acero Fecroni® 1800, del cual no se conoce su composición química a priori. Los resultados obtenidos y proporcionados por AIN son los que se muestran a continuación:

Element	AISI 420		AISI 440		BOHLER M333		FECRONI 1800		M2 STEEL CALIB	
	Result	RSD	Result	RSD	Result	RSD	Result	RSD	Result	RSD
Fe	84,72	0,06	80,31	0,05	84,54	0,28	80,67	0,13	81,57	0,10
C	0,14	1,10	0,84	1,10	0,20	0,51	0,54	0,79	0,61	1,00
S	196.8 ppm	2,20	57.34 ppm	1,40	46.81 ppm	1,70	63.86 ppm	1,30	54.33 ppm	1,50
Si	0,32	1,50	0,46	1,20	0,23	1,10	0,23	1,30	0,47	0,97
Mn	0,76	0,09	0,38	0,08	0,33	0,29	0,30	0,07	0,26	0,46
Cr	12,04	0,32	15,15	0,16	12,22	1,70	15,76	0,53	3,70	0,48
Cu	0,16	1,20	0,03	2,30	0,12	0,93	0,10	1,40	0,10	0,59
Ni	1,16	0,23	1,68	0,26	1,54	0,94	1,71	0,45	0,36	0,45
Co	0,22	0,26	0,23	0,17	0,21	0,98	0,23	0,17	0,37	0,37
Mo	0,11	0,14	0,44	0,25	0,20	0,44	0,14	0,18	4,45	0,57
Ti	9.62 ppm	4,50	2 ppm	93,00	0,00	0,80	0,00	0,80	91.8 ppm	2,50
Nb	0,00	0,80	0,04	1,30	0,00	0,80	0,00	0,80	0,02	5,80
Al	0,00	0,80	115.8 ppm	3,00	0,00	0,80	63.29 ppm	1,10	36.9 ppm	1,80
W	0,00	0,80	0,00	0,80	0,00	0,80	0,00	0,80	5,96	0,62
Zr	0,00	0,80	0,00	0,80	0,00	0,80	0,00	0,80	128.2 ppm	5,10
N	0,00	0,80	125 ppm	24,00	0,00	0,80	0,00	0,80	0,00	0,80
Sn	0,07	1,50	0,05	8,60	0,04	3,40	0,04	2,80	0,00	0,80
V	0,15	0,37	0,27	0,06	0,29	0,61	0,19	0,49	1,83	0,34
Fl	0,00	0,80	0,00	0,80	0,00	0,80	0,00	0,80	0,00	0,80
P	0,03	1,50	199.1 ppm	2,80	0,02	1,00	192 ppm	0,97	0,02	0,94
Ta	0,06	5,90	0,03	16,00	0,03	1,40	0,02	6,20	0,18	1,90
B	6.58 ppm	2,50	3.56 ppm	5,20	3.533 ppm	1,70	3.15 ppm	3,30	9.17 ppm	1,50
Ca	4.6 ppm	3,80	3.39 ppm	4,50	2.63 ppm	8,60	1.49 ppm	12,00	6.78 ppm	0,91
Sb	0,02	0,13	0,02	0,06	0,02	0,06	0,02	0,09	0,02	0,10
As	88 ppm	27,00	0,02	7,60	0,00	0,80	106 ppm	27,00	0,04	3,60
Pb	0,00	0,80	4.5 ppm	36,00	0,00	0,80	0,00	0,80	81.4 ppm	1,80

Figura 38: resultados obtenidos del GDOES.

Así pues, se muestran los porcentajes de cada elemento presentes en los diferentes aceros, y acompañados de la desviación estándar de la medida.

Además, se ha añadido un acero más, referenciado como M2 STEEL CALIB. Se trata de un acero empleado por el equipo del AIN para calibrar el equipo y cerciorarse de que el resultado de la medida es correcto.

A continuación, se añaden tablas comparativas de las composiciones de los principales elementos de aleación de los aceros, comparando los procedentes de bibliografía consultada a priori con los resultados del ensayo de GDOES:

Composición química promedio del Böhler M333 (en %)					
Elemento	C	Cr	Si	Mn	Otros
GDOES	0,20	12,22	0,23	0,33	
Bibliografía	0,24	13,25	0,20	0,35	+N, Mo, V, Ni

Composición química promedio del AISI 440B (en %)					
Elemento	C	Cr	Si	Mn	Otros
GDOES	0,84	15,15	0,46	0,38	1,68
Bibliografía	0,75-0,9	16-18	≤ 1	≤ 1	Ni (0,4 - 0,6)

Composición química promedio del AISI 420 (en %)					
Elemento	C	Cr	Si	Mn	Otros
GDOES	0,14	12,04	0,32	0,76	Mo = 0,11
Bibliografía	$\geq 0,15$	12-14	≤ 1	≤ 1	Mo $\leq 0,75$

Como se puede observar, los resultados obtenidos coinciden en gran parte con las referencias, aun difiriendo un poco. Sin embargo, lo más interesante de este resultado es que se conoce la composición aproximada del acero Fecroni® 1800 y que se muestra a continuación:

Composición química promedio del Fecroni® 1800 (en %)					
Elemento	C	Cr	Si	Mn	Otros
GDOES	0,54	15,76	0,23	0,30	Mo=0,18, Ni=1,71

Según indica esta tabla, el Fecroni® 1800 es **un acero inoxidable martensítico de contenido medio en carbono**. Dicho contenido de carbono es mayor que en el Böhler M333 y el AISI 420, por lo que según lo visto admitirá entonces un mayor porcentaje de cromo. Asemajándolo a un acero comercial, posee una composición similar a un acero AISI 440A. Este dato va a ser de gran ayuda en los siguientes apartados ya que existe bibliografía referente a este último acero.

5.2- Resultados de microscopía óptica y XRD

A continuación, se va a exponer los resultados de microscopía óptica. En algunos casos, por mera comparación con resultados obtenidos en otros artículos, será posible identificar las fases obtenidas. Sin embargo, en otros casos será necesario complementar las imágenes halladas con los difractogramas obtenidos.

5.2.1- Fecroni® 1800

En las siguientes imágenes se muestra el resultado de microscopía óptica, de acuerdo con el proceso de preparación definido en capítulos anteriores:

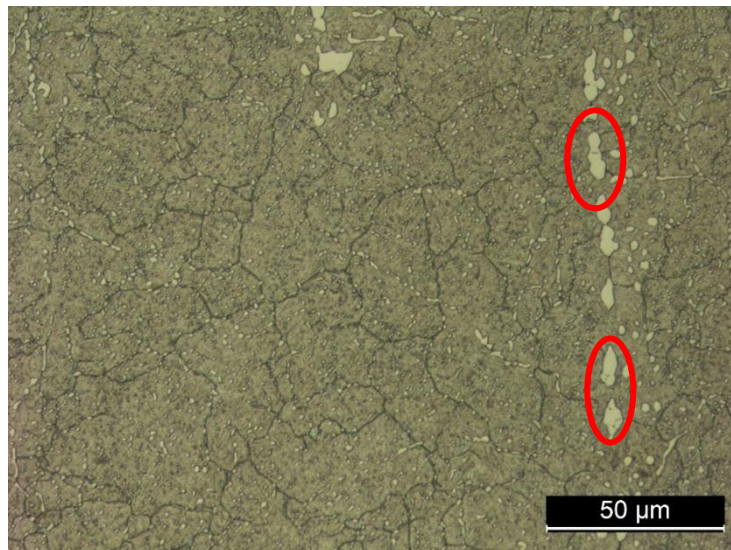


Figura 39: microscopía óptica del Fecroni1800 (x500).

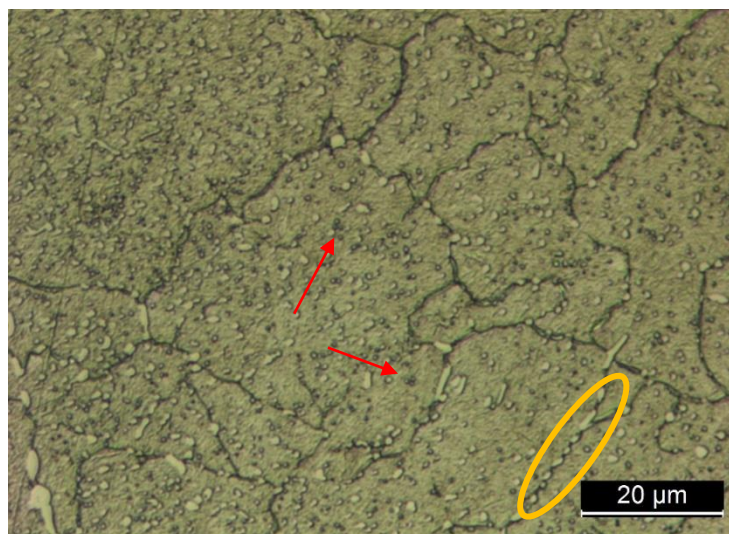


Figura 40: microscopía óptica del Fecroni1800 (x1000).

Como muestra las Figuras 39 y 40, la microestructura obtenida presenta varias fases identificables. Sin embargo, y dado que es un acero producido por una empresa particular, no existen referencias para comparar los resultados de forma directa, por lo que será necesario el difractograma hallado (Figura 41) para corroborar los resultados.

En las imágenes obtenidas se distinguen tres fases principalmente. En primer lugar, habría que destacar la fase que constituye la matriz del acero y que por tanto es la más abundante, la **fase martensítica** (visible en el fondo de color marrónáceo).

En segundo lugar, se destacaría la fase más oscura. Por definición del reagente empleado, el reagente Vilella posee la particularidad de que ataca los bordes de grano austeníticos, afectando a la reflectividad de la luz como ya se comentó. Por lo tanto, la zona más oscura (de mayor ángulo de reflexión) corresponde a **bordes de grano austeníticos**.

Finalmente se encuentra la fase de color más claro, que presenta forma esferoidal o de escamas. Consultando bibliografía referente a aceros AISI 440 (ya se comentó sus similitudes en composición) se ha determinado que:

- La fase rodeada de rojo en la Figura 39 se trata de un **carburo primario**, de formulación M_7C_3
- En la figura 40 (x1000), se señalan carburos de pequeñas dimensiones (visibles en un tono más oscuro) y que corresponderían a carburos más complejos, de la forma $M_{23}C_6$.

A continuación, se adjunta el difractograma obtenido del ensayo de difracción de rayos X (Figura 41):

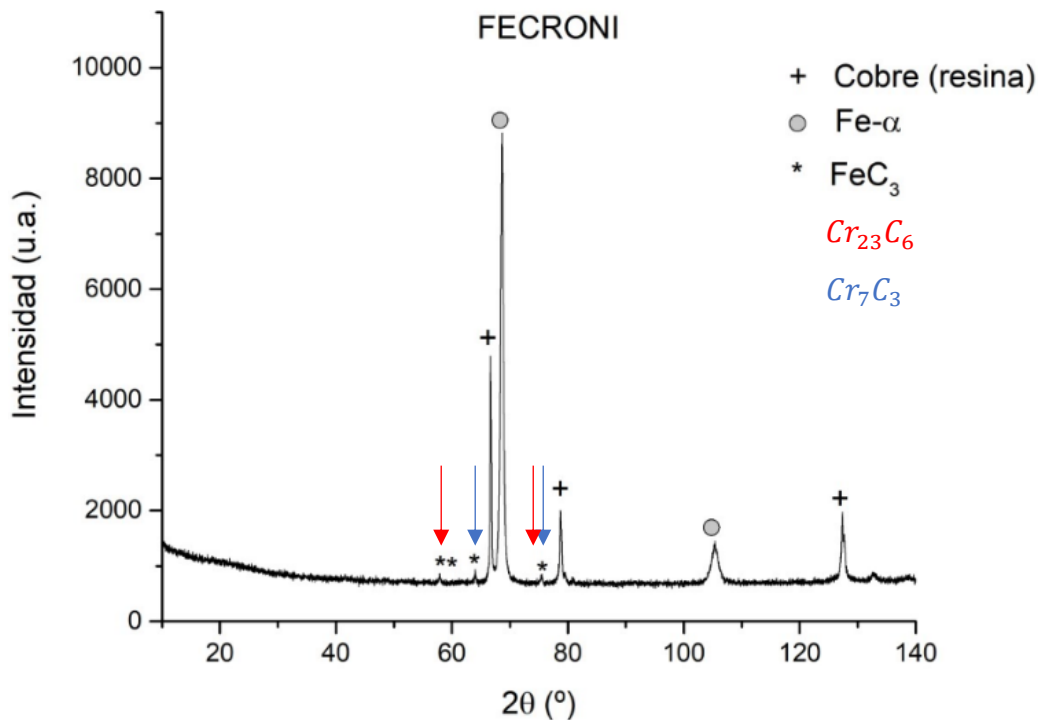


Figura 41: difractograma del Fecroni 1800.

El difractograma confirma lo dicho anteriormente; el pico de mayor intensidad, pese a estar nombrado como Fe, α (ferrita) en verdad se trataría de la **estructura martensítica (110)** (conocida en bibliografía como Fe, α' [39]). Tras consultar bibliografía [5 y 39] se determina que ferrita y martensita poseen el mismo ángulo de difracción. Dado que es el pico de intensidad más elevado se puede determinar que es la fase más abundante de la muestra.

Para un ángulo de difracción $2\theta \approx 105^\circ$ se observa otro pico calificado como Fe, α . Cabe decir que en este caso se trata de Fe, α' o **martensita (211)** tras el temple. La austenita ha quedado retenida en la muestra en los bordes de grano (proeutectoide).

Finalmente se observa que el difractómetro ha detectado numerosos picos de pequeña intensidad alrededor del ángulo de difracción de la martensita. El ensayo los ha clasificado como cementita, pero la realidad es que se trata de los carburos primarios y complejos que se han definido antes con la microscopía óptica. Los carburos primarios constituyen núcleos de tamaño mayor, así como también está presente como precipitados en los granos martensíticos y en los bordes de estos. En cambio, los carburos complejos (de formulación $M_{23}C_6$) han precipitado en los granos martensíticos, pero su tamaño es menor que el de los primarios. Este fenómeno puede acarrear efectos negativos en cuanto a resistencia a la corrosión (corrosión intergranular) [14]. Se ha rodeado de color amarillo en la imagen 38 dichos carburos.

La distribución de los picos con sus correspondientes carburos se puede observar sobre el mismo difractograma.

A modo de aclaración, se observan picos residuales calificados como resina de cobre (Cu). Cabe decir que se trata de una resina empleada para la preparación de la muestra e el difractómetro, por lo que no se deberá de tener en cuenta para el análisis de la muestra.

5.2.2- Böhler M333

Se trata del segundo acero producido por una empresa particular y, tal y como refleja el GDOES, es un acero que presenta un porcentaje de carbono bajo (0,2%).

El proceder en el análisis de esta muestra es el mismo que en el caso anterior; comprobar a partir de bibliografía existente [40] y corroborar la información provista por el XRD. Al igual que en el interior acero, al no ser un acero estándar la bibliografía referente es muy limitada.

Las imágenes obtenidas se muestran en la siguiente página:

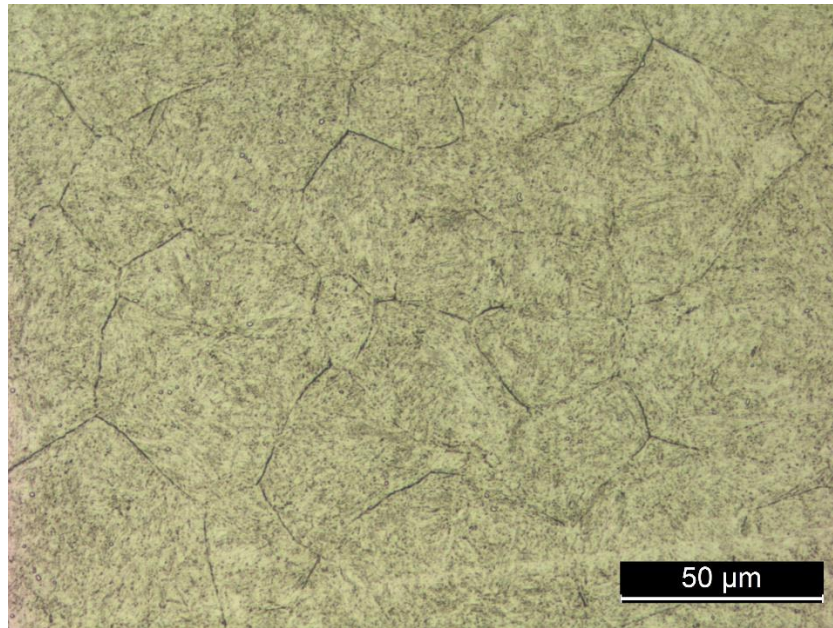


Figura 42: microscopía óptica del Böhler M333 (x500).

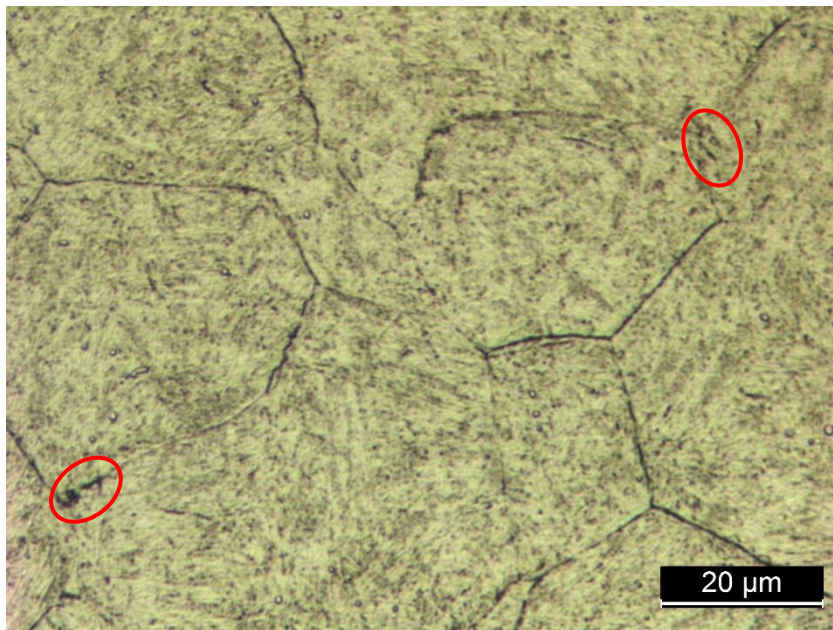


Figura 43: microscopía óptica del Böhler M333 (x500).

Se trata de una microestructura diferente a la anterior. Al igual que en la probeta anterior, las zonas oscuras de las Figuras 42 y 43 corresponden a **bordes de grano austeníticos**. Se observa que en este caso los límites de grano son de tamaño considerable. Basándose en bibliografía [41] se revela que este hecho se debe a las características del tratamiento térmico. En concreto, se debe a que se han alcanzado temperaturas elevadas de austenización (1020 °C aprox. , cuando el fabricante recomienda 980 °C) y a alcanzar un parámetro de enfriamiento $\lambda = 8$ [41].

Por este motivo, no se producen tantos precipitados ricos en cromo sin disolver como a una temperatura de austenización inferior, lo que provoca una desestabilización en la formación de granos, creándose así granos martensíticos de mayor tamaño.

No obstante, como acero inoxidable existe la presencia de precipitados en forma de carburos de cromo primarios (Cr_7C_3) proeutectoides (señalado de rojo en la Figura 43) así como integrados en el grano martensítico, solo que en menor medida.

En la Figura 44, mostrada a continuación, se refleja el difractograma fruto del ensayo XRD relativo al acero Böehler M333:

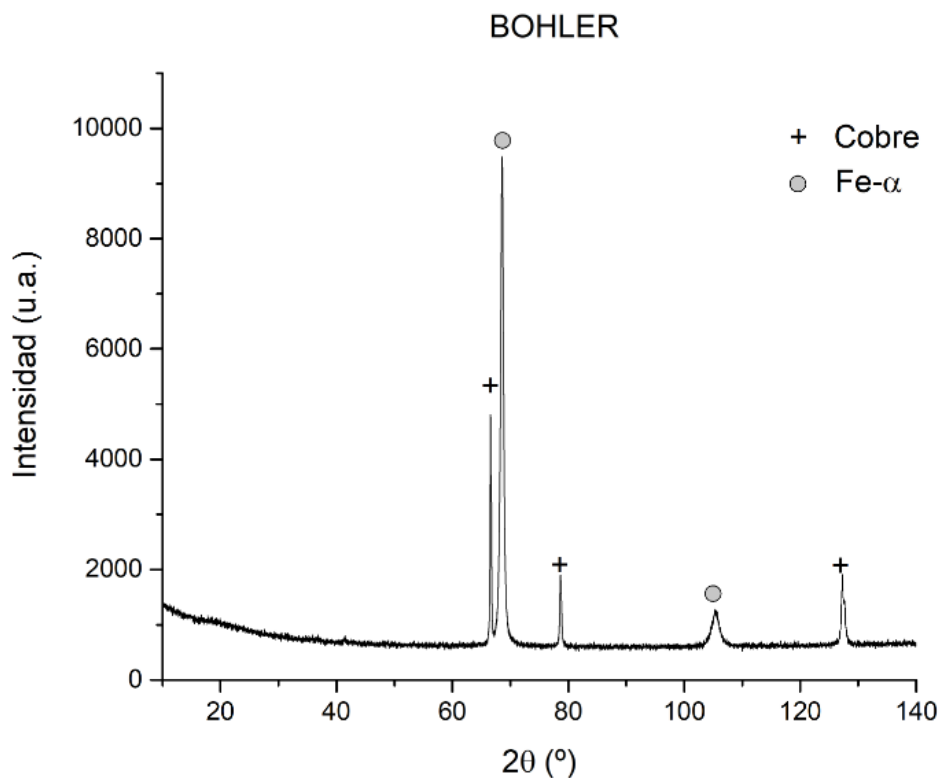


Figura 44: difractograma del Böehler M333. Fuente: AIN.

Hay que destacar en el difractograma correspondiente a la Figura 44 que no existen los picos correspondientes a los carburos de cromo tal y como se podían ver en el caso del Fecroni® 1800 (Figura 41). Ya se ha mencionado la causa de este, que reside en las características del temple. Asimismo, se pueden observar el pico de intensidad para $2\theta \approx 69^\circ$ el correspondiente a la microestructura martensítica α (110) como el de mayor intensidad. Se observa en la Figura 43, aunque con dificultades, la matriz martensítica con forma de agujas. El pico de intensidad correspondiente a la martensita α' (211) se ubica en un ángulo de difracción $2\theta \approx 105^\circ$.

Otro aspecto característico de este acero es la tendencia hacia la rectitud de los bordes de grano austeníticos, pareciendo incluso que forma una red de granos poligonales/hexagonales. El origen de esta forma reside en la formación de estructura austenítica durante el tratamiento térmico. Por una cuestión de equilibrio de tensiones planas, durante el crecimiento de los granos es posible que coincidan tres de ellos en un punto, originándose una estructura de red hexagonal, tal y como se muestra en el siguiente esquema:

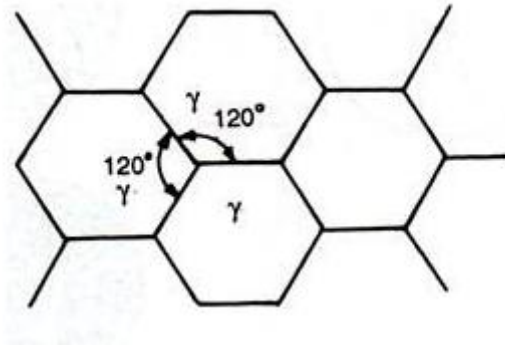


Figura 45: esquema de equilibrio de las tensiones superficiales [42]

5.2.3- AISI 440

El estudio del AISI 440 es análogo al del Fecroni® 1800 (véase 5.1.1- Fecroni® 1800). Ambos casos son los aceros cuya composición en carbono (en %) es mayor, e incluso para el estudio del Fecroni® 1800 se ha tomado como fundamento un acero estándar AISI 440A. Por otro lado, tras comprobar los resultados del GDOES se concluyó que las muestras del supuesto acero AISI 440 correspondían concretamente a un acero AISI 440B, calificado como con un contenido alto en carbono. A continuación, se muestra una comparativa de la microscopía óptica de ambos aceros:

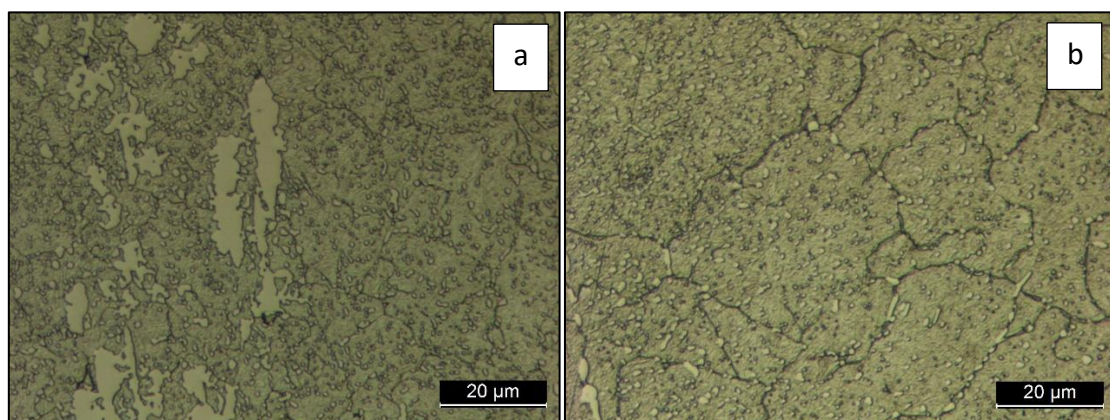


Figura 46: comparación de la microestructura del AISI 440 (a) y el Fecroni 1800 (b). (x1000). Fuente: AIN.

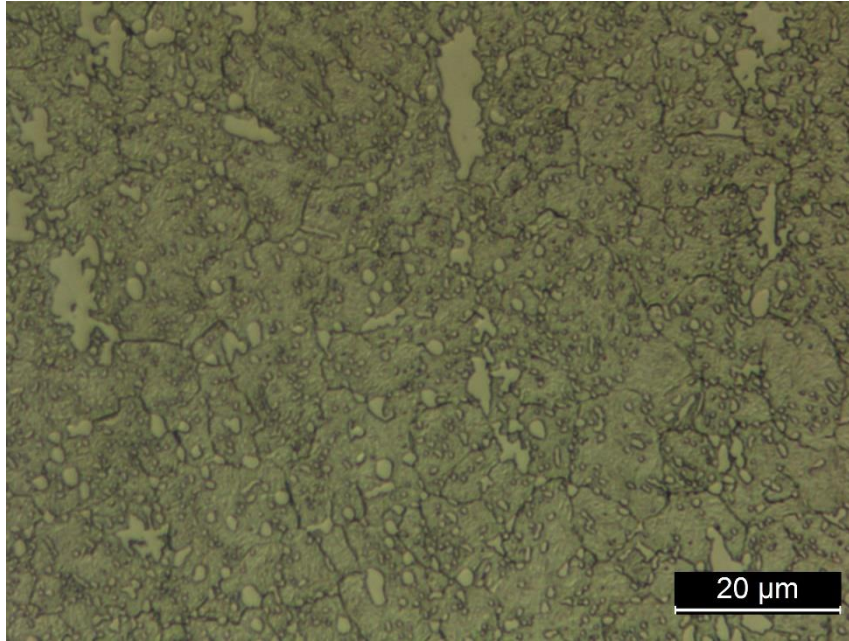


Figura 47: microscopía óptica del AISI 440 (x1000).

En este caso, es visible la presencia de carburos de cromo tanto en forma de lascas de gran magnitud, como de forma esferoidal y de menor diámetro. En ambos casos, la precipitación de carburos se ha producido de manera más homogénea, precipitando en los granos martensíticos como en los límites de ellos.

Además, la fracción de austenita retenida proeutectoide es menor que en el acero AISI 440 que en el Fecroni® 1800. Se debe principalmente a las temperaturas de aparición de martensita M_s y M_f (véase capítulo 3.1- *Aceros inoxidable martensíticos*). Existen fórmulas experimentales para determinar la temperatura M_s experimentalmente. Una de las más empleadas es la de Eichelman y Hull [4]:

$$M_s(°C) = 1302 - 42(\%Cr) - 61(\%Ni) - 33(\%Mn) - 28(\%Si) - 1667(\%[C + N])$$

Así pues, según la ecuación empírica descrita en función del porcentaje de carbono principalmente varía la temperatura de aparición de martensita, siendo esta inferior cuanto mayor es el porcentaje de carbono presente. Esto contradice a los resultados obtenidos en el ensayo de microscopía óptica, lo cual informa que los aceros Fecroni® 1800 y AISI 440 han sido sometidos a diferentes tratamientos térmicos.

El tamaño de grano también es más fino en el caso del AISI 440, lo cual indica que este acero presenta mejores propiedades mecánicas, entre ellas mayor tenacidad.

Respecto a los carburos presentes, tras consultar bibliografía [43], coexisten precipitados de carburos simples y carburos más complejos, tal y como confirma el difractograma de la siguiente página:

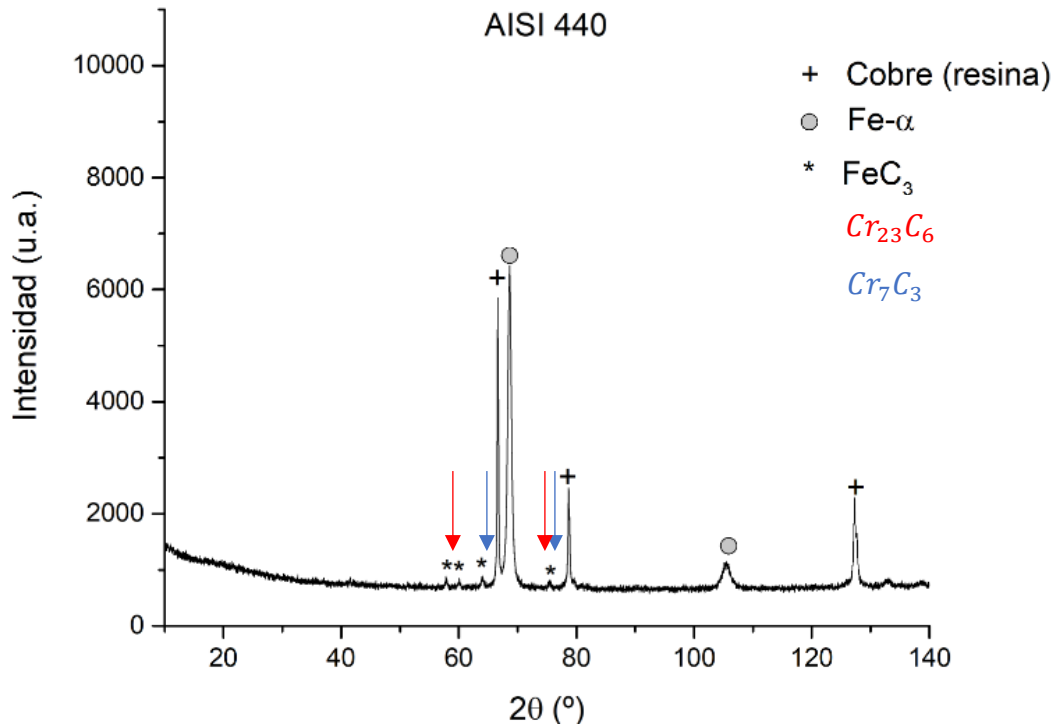


Figura 48: difractograma del AISI 440. Fuente: AIN.

Los ángulos de difracción de los carburos coinciden con los de los carburos analizados en el acero Fecroni® 1800 (Figura 41), por lo que se confirma que coexisten en el acero tanto Cr_7C_3 como $Cr_{23}C_6$; el carburo primario Cr_7C_3 en forma de lascas de tamaño considerable y en formas esferoidales, y el carburo complejo $Cr_{23}C_6$ en forma esferoidal únicamente, y de tamaño más pequeño (más disuelto en la matriz martensítica)

Finalmente, el XRD confirma otra vez la existencia de martensita $\alpha'(211)$ a un ángulo de difracción $2\theta \approx 105^\circ$ y confirma la existencia de martensita $\alpha'(110)$ como principal microconstituyente.

5.2.4- AISI 420

El último de las muestras estudiadas corresponde al acero AISI 420, el acero inoxidable martensítico de uso más generalizado y por tanto el más estudiado. Es por ello por lo que existe abundante material bibliográfico referente al mismo [44 y 45].

El acero AISI 420 se presenta como el acero estudiado con menor porcentaje en peso de carbono (0,14%) y por ende con menor porcentaje en peso de cromo (12,04%). Por tanto, presenta una microestructura diferente a la del resto de probetas, tal y como se muestra a continuación:

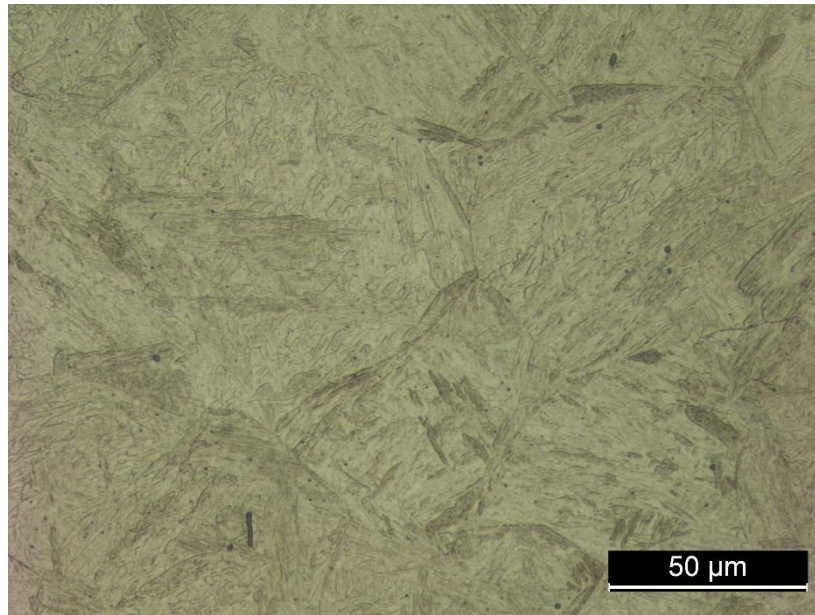


Figura 49: microscopía óptica del AISI 420 (x500).

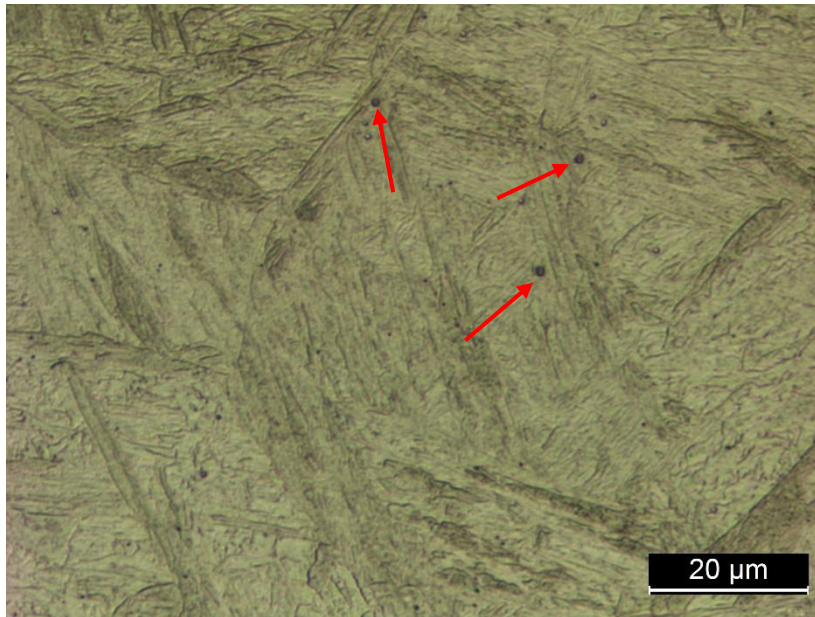


Figura 50: microscopía óptica del AISI 420 (x1000).

En la Figura 49 y 50 se observa la típica morfología de la martensita tras temple, en forma de agujas. Se observa que la direccionalidad de las agujas es heterogénea. Además, no se discierne austenita retenida proeutectoide, ni tampoco en ninguna de sus formas. Este hecho implica que durante el enfriamiento del temple se alcanzó la temperatura de final de transformación de martensita M_f , transformando el 100% de estructura austenítica en martensítica. Se observa además que el enfriamiento fue severo, habiéndose obtenido un tamaño de grano considerable.

Además, se distinguen precipitados de forma esferoidal en la Figura 47. Se trata de carburos de cromo complejos ($Cr_{23}C_6$) que han permanecido sin disolver en la matriz martensítica tras el tratamiento térmico. Se han indicado de color rojo sobre la propia figura.

A continuación, se puede observar el difractograma relativo a la muestra AISI 420 (Figura 51), en los cuales se observan; en primer lugar (y con mayor intensidad) la presencia de **fase martensítica con índices de Miller (110)** y, en segundo lugar, **fase martensítica con índices de Miller (211)**.

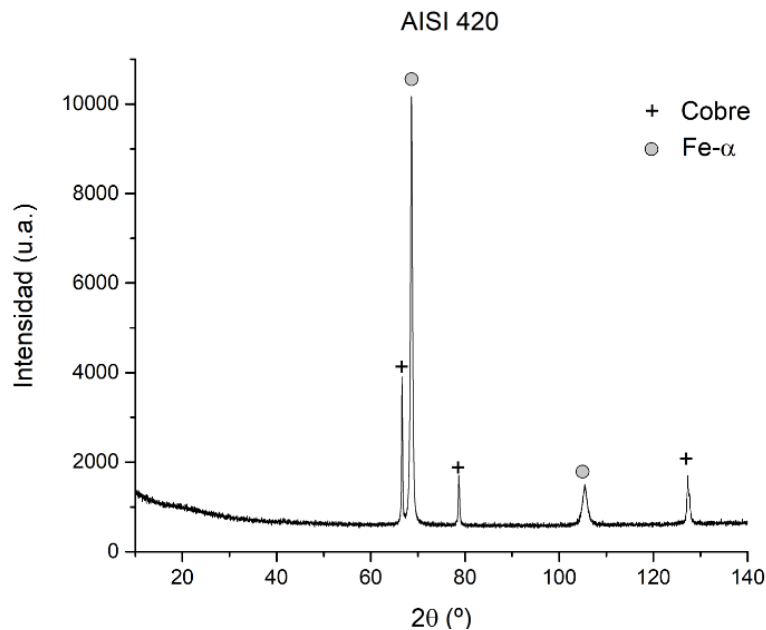


Figura 51: difractograma del AISI 420.

Finalmente, se muestra a continuación una comparativa de los aceros Böhler M333 y AISI 420, con bajo contenido en carbono. Se concluye que en ambos casos no se distinguen picos de intensidad correspondientes a carburos, siendo ambos difractogramas realmente similares. En los aceros con mayor % de carbono (Fecroni® 1800 y AISI 420) sí se da la detección de carburos de cromo:

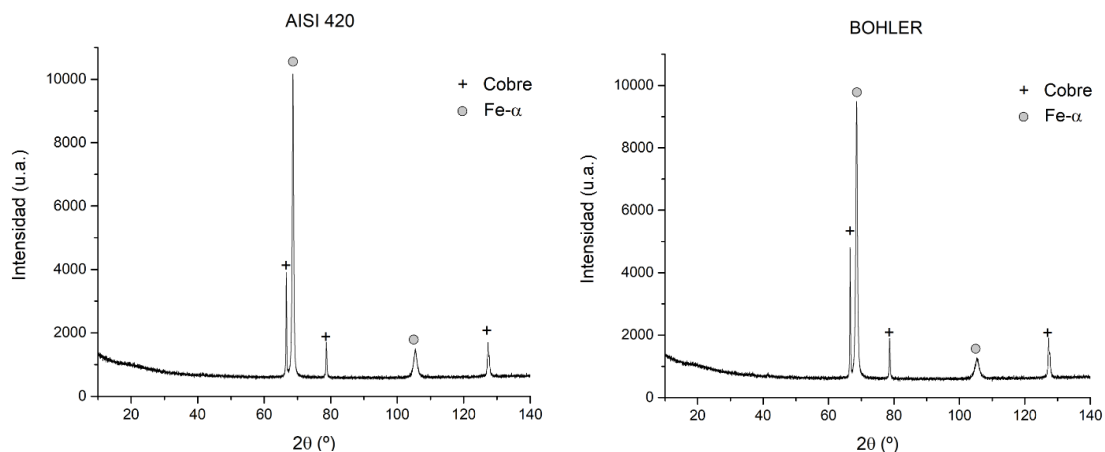


Figura 52: comparativa entre difractogramas.

5.3- Resultados de los ensayos de corrosión

En el presente apartado se van a exponer los resultados relativos a los ensayos electroquímicos cuyo fin ha sido determinar el comportamiento frente a corrosión de los diferentes aceros. Como ya se ha comentado, se han realizado dos tipos de ensayos potencioestáticos (método de extrapolación de Tafel y *pitting test*) y con dos electrolitos con dos concentraciones diferentes (0,5% y 3,5% en masa de $NaCl$). Se han escogido estas condiciones de acuerdo con la normativa vigente [46] con el fin de estudiar las propiedades anticorrosivas en dos entornos diferentes.

En primer lugar, y con el fin de resultar más cómodo para manipular datos, se ha referenciado a las muestras de los aceros de la siguiente manera:

Acero	Referencia
Fecroni® 1800	A
Böhler M333	C
AISI 440	E
AISI 420	G

Tabla 10: referencias en los ensayos de corrosión.

Para el caso de los ensayos en los que se ha elaborado más de una muestra por acero, se referenciarán A1, A2, A3... sucesivamente.

5.3.1- Ensayos con electrolito 0,5% NaCl

Se trata del entorno preparado menos agresivo, pues la concentración iones Cl^- es menor. Es por ello por lo que el material debería mostrar una resistencia a la corrosión mayor en ese apartado.

5.3.1.a- Método de extrapolación lineal de Tafel

En este ensayo se procedió en primer lugar a estabilizar el potencial de equilibrio (E_{OCP} o E_{free} , según bibliografía). Tras ello, se lleva a cabo el ensayo escogiendo un rango de tensiones en torno al valor de potencial de equilibrio obtenido, y así se obtienen las regiones anódica y catódica respectivamente. Tras obtener los datos, se procede al proceso de extrapolación lineal de forma manual, siendo el software Nova2.1 el que extrae los datos de relevancia como i_{corr} o CR (vistos en el capítulo 4.2.2.a).

A continuación, se muestran los resultados gráficos obtenidos para cada uno de los aceros ensayados:

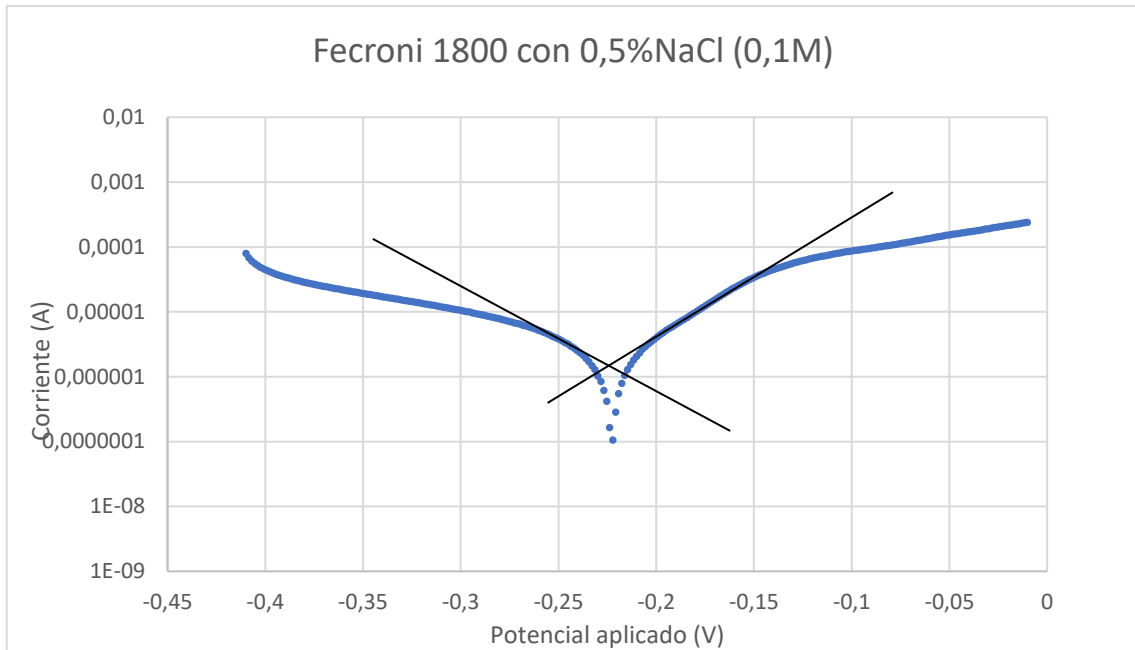


Figura 53: extrapolación lineal del Fecroni 1800 (0,5% NaCl)

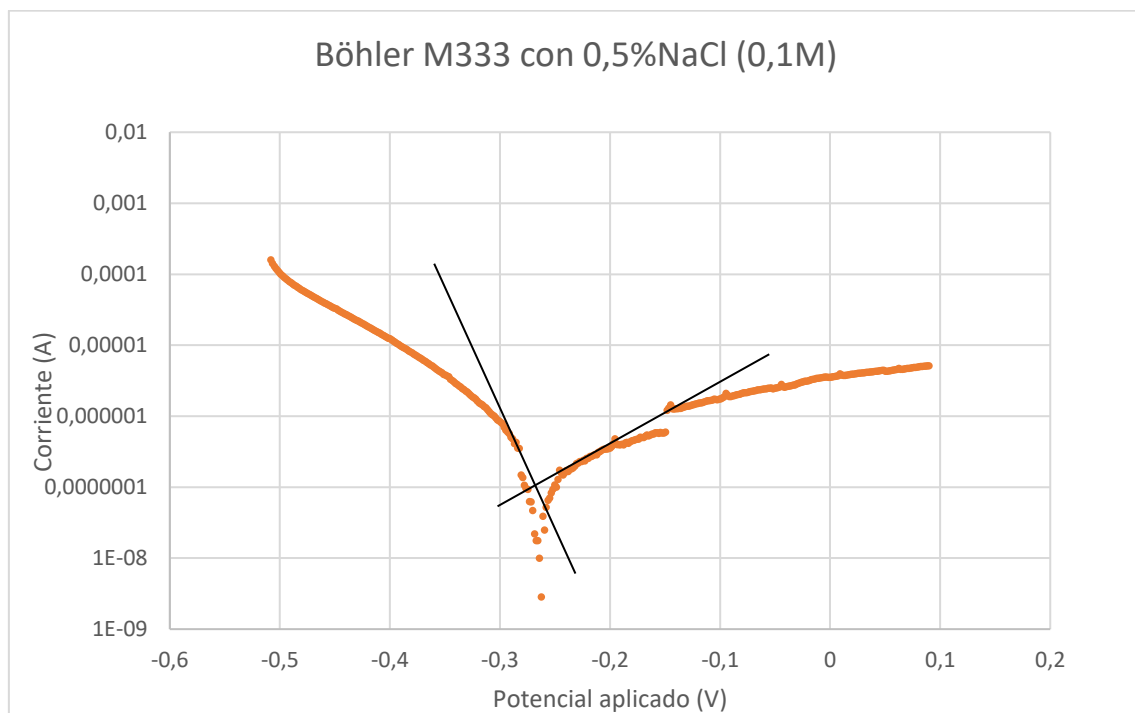


Figura 54: extrapolación lineal del Böhler M333 (0,5% NaCl)

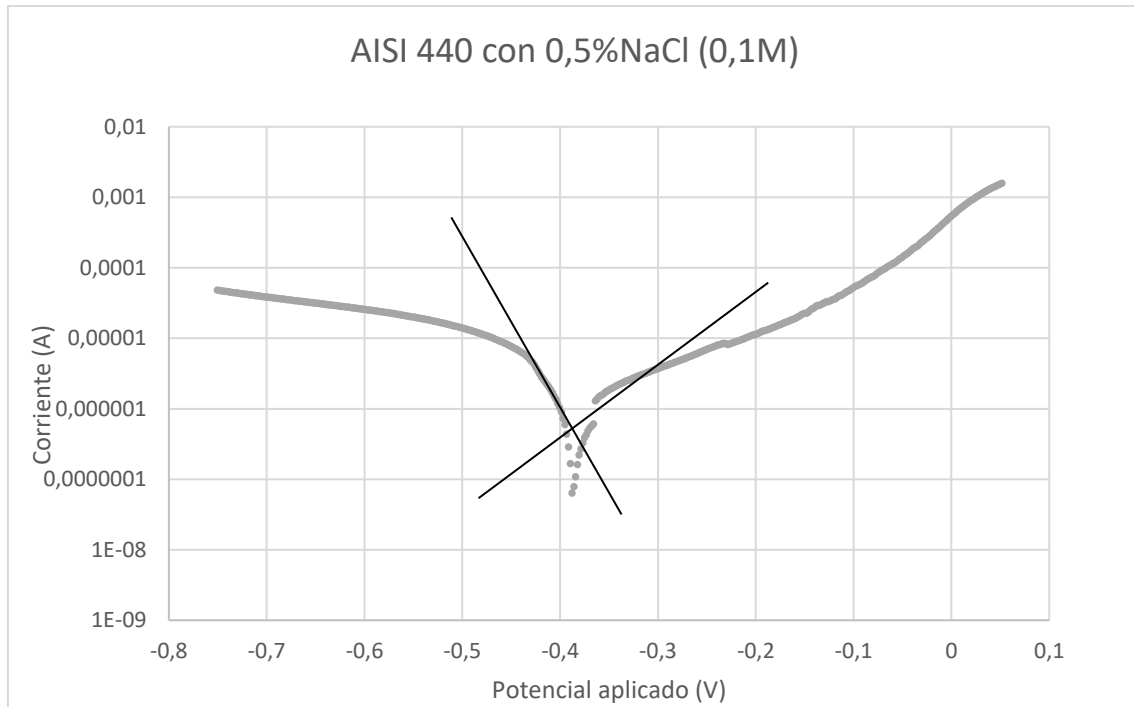


Figura 55: extrapolación lineal del AISI 440 (0,5% NaCl)

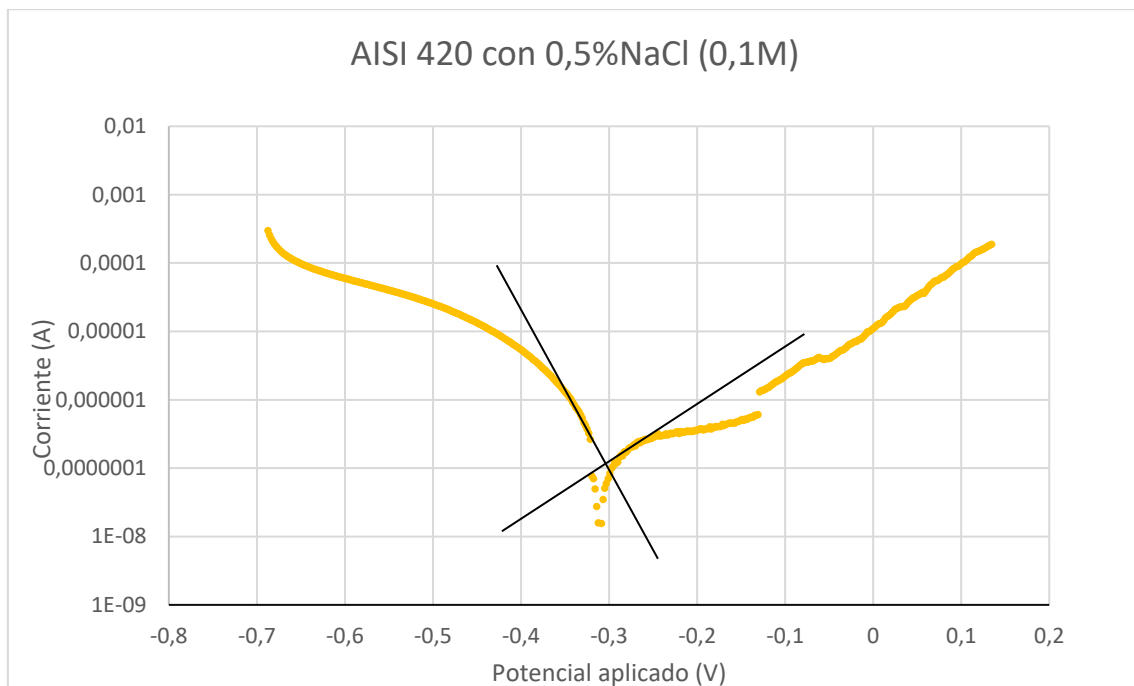


Figura 56: extrapolación lineal del AISI 420 (0,5% NaCl)

Como se ha podido observar, la forma de cada uno de los ciclos obtenidos es diferente en función del acero ensayado. Además, los potenciales de equilibrio de reacción (donde se origina la "V") muestra en cada caso un valor diferente. Tiene sentido esta conclusión ya que cada uno de los aceros presenta una composición diferente y,

por tanto, un potencial de equilibrio de semipila diferente. Sin embargo, la dispersión de los valores no es muy amplia, sino que se encuentra más bien acotado este valor entre -0,4 V y -0,22 V aproximadamente.

Además, hay que mencionar que establecer el valor del E_{OCP} ha sido el principal reto del ensayo. En el comienzo de la experimentación se deja el sistema un tiempo para que el sistema encuentre el punto de equilibrio, pero en el potenciostato empleado ha existido alguna interferencia, haciendo que el valor del E_{OCP} oscile en el orden de mV.

A continuación, se muestra una comparación donde se superponen los ciclos obtenidos y vistos en las Figuras 53, 54, 55 y 56:

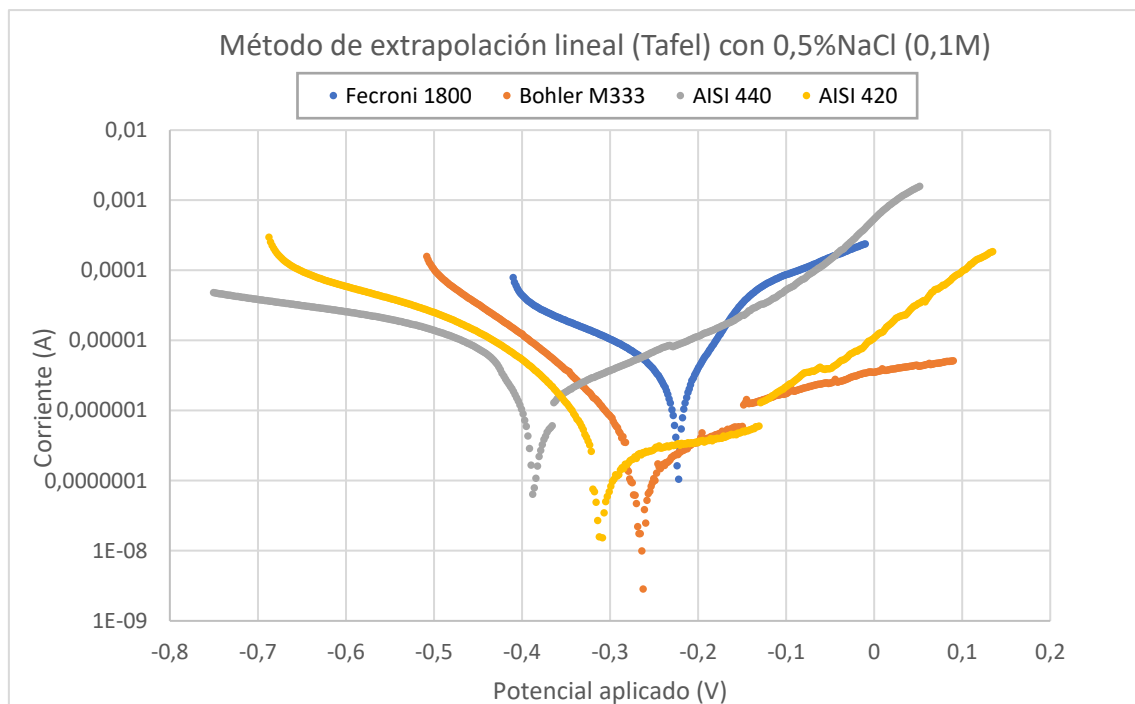


Figura 57: comparación de las curvas obtenidas para 0,5% de NaCl

Tras haber visto superpuestos los ciclos obtenidos a continuación se adjunta una tabla que muestra los parámetros que proporciona el software Nova2.1 tras haber extrapolado linealmente, y que por tanto son de interés:

Acero	Referencia	E_{corr} (V)	i_{corr} (A)	CR (mm/year)
Fecroni® 1800	A	-0,222	8,69E-07	3,94E-04
Böhler M333	C	-0,266	4,39E-08	5,02E-04
AISI 440	E	-0,376	3,16E-07	3,62E-03
AISI 420	G	-0,312	2,38E-08	2,72E-04

Tabla 11: datos extraídos de Nova2.1.

Tras analizar los datos obtenidos, se observa que todos ellos poseen un comportamiento excelente a corrosión en un ambiente cuya concentración es de 0,5 % de peso en NaCl. Sin embargo, existen diferencias entre unos y otros, siendo el acero AISI 440 el que experimenta una mayor pérdida de material (y por tanto una mayor reacción de oxidación en su superficie). El que menor pérdida de material experimenta es el acero AISI 420.

Para completar el estudio de corrosión a esta concentración a continuación se va a realizar el ensayo de picadura o *pitting test*.

5.3.1.b- Pitting test

En este ensayo, a través del potenciostato, se ejercerá un diferencia de potencial hasta ocasionar la pérdida localizada de material en la superficie de la probeta. Una vez se alcanza el potencial de ruptura (E_r), la densidad de corriente eléctrica comienza a crecer bruscamente, produciendo así la migración de partículas cargadas (iones Fe) hacia el electrodo auxiliar de platino. Las curvas obtenidas se muestran a continuación:

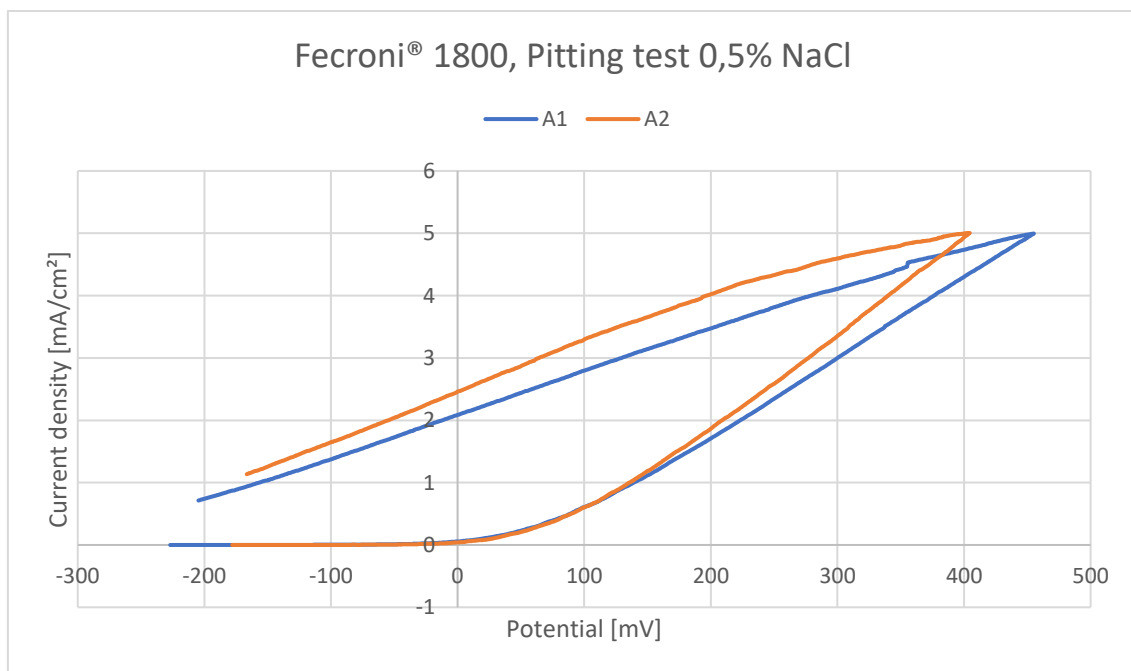


Figura 58: diagrama de pitting de Fecroni 1800 (0,5% NaCl)

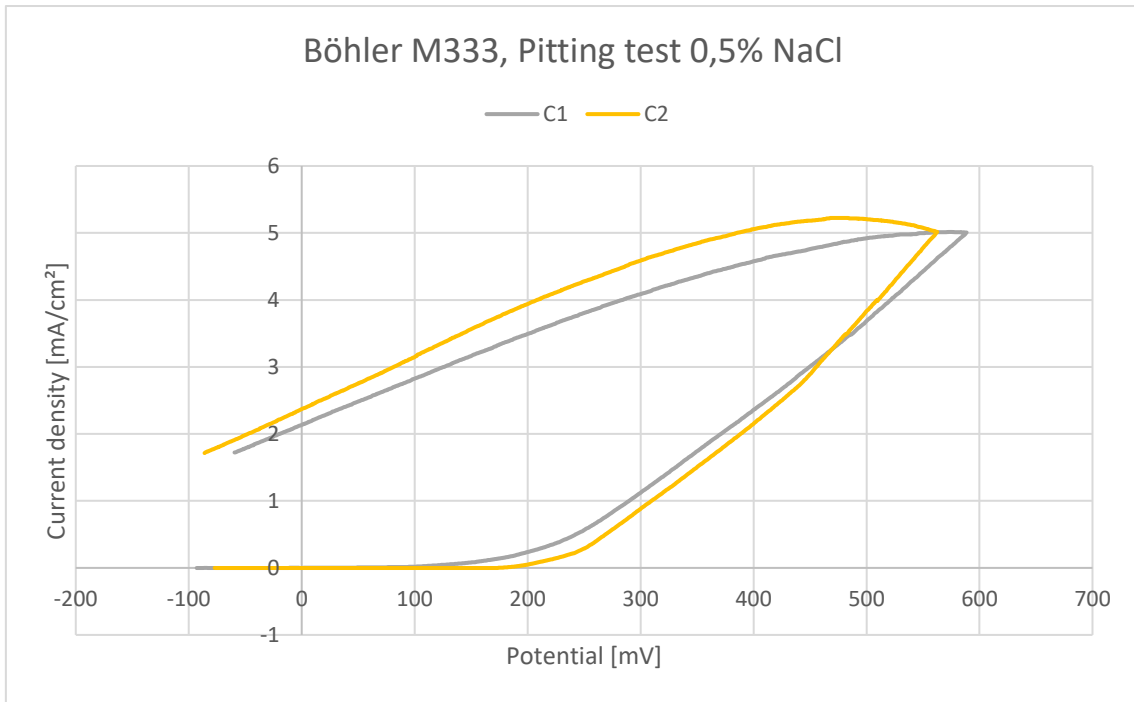


Figura 59: diagrama de pitting de Böhler M333 (0,5% NaCl)

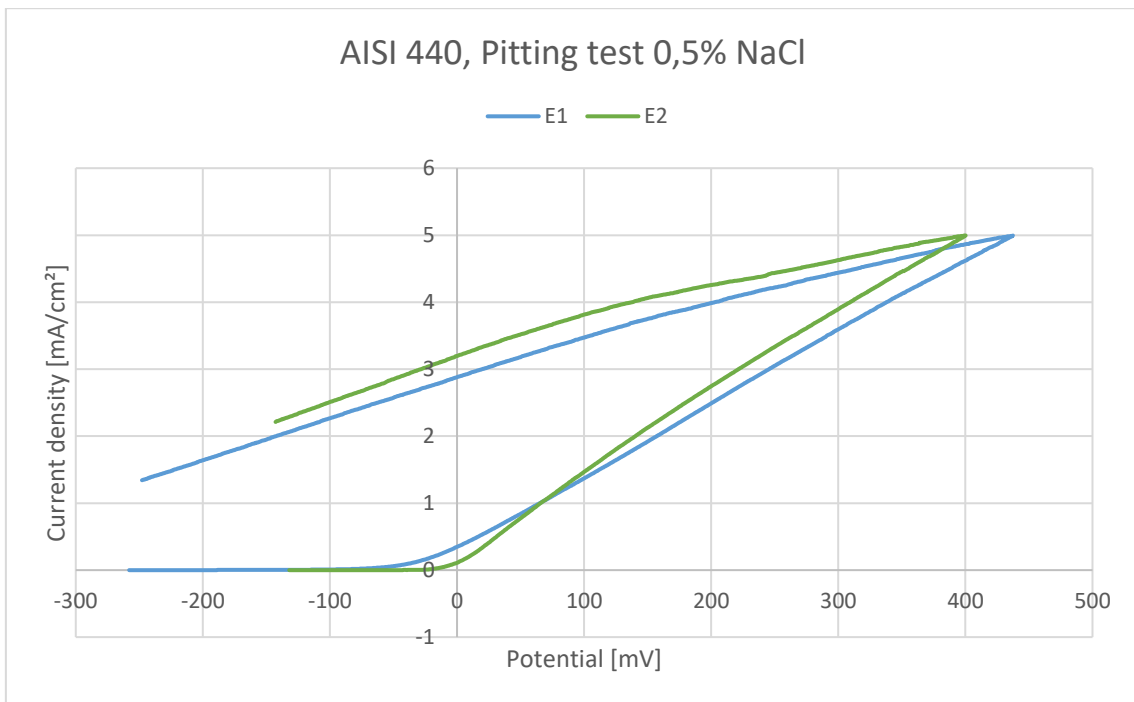


Figura 60: diagrama de pitting de AISI 440 (0,5% NaCl)

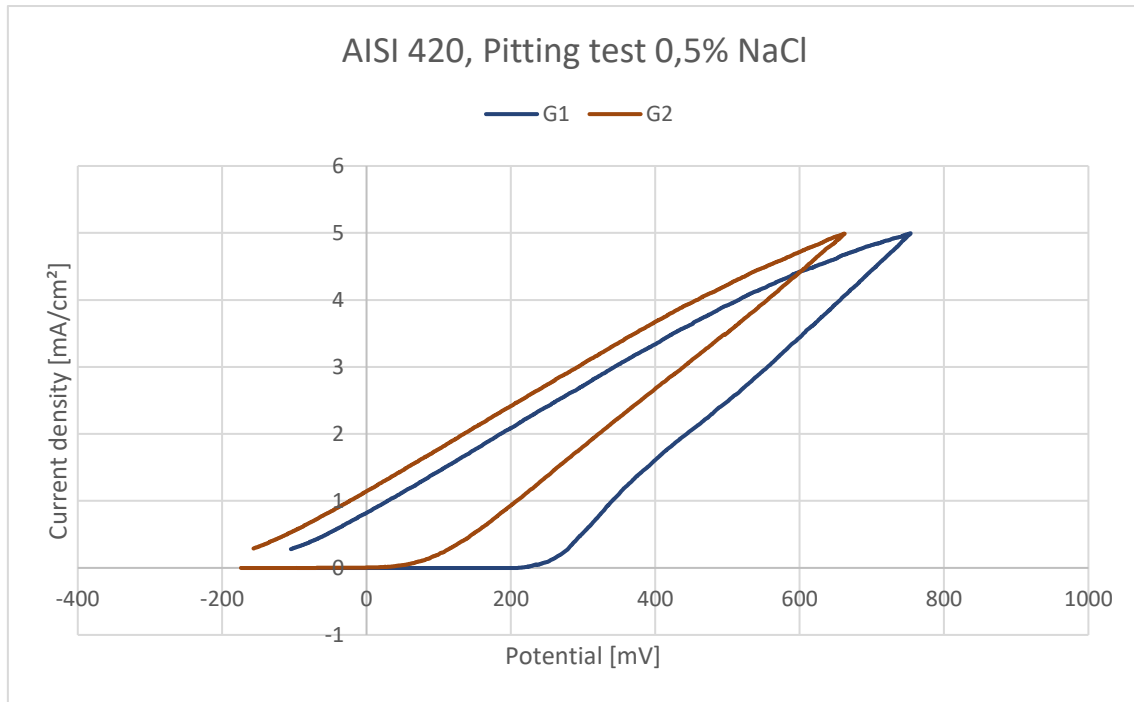


Figura 61 : diagrama de pitting de AISI 440 (0,5% NaCl)

Al igual que en el ensayo anterior, se observa que cada acero se comporta de una manera diferente en el entorno de 0,5% en $NaCl$. Se observa que en unos aceros se produce la picadura a potenciales más bajos, es decir, que el material es más susceptible a producir pérdida localizada de material. Por ejemplo, en el caso del Fecroni® 1800 o el AISI 440 la picadura comienza a nuclearse para potenciales de celda negativos, tal y como se observa en las gráficas. Sin embargo, para esos valores de tensión los aceros con un menor contenido en carbono se encuentran en región de pasivación, es decir, el ambiente no es lo suficientemente agresivo como para que los iones cloruro penetren la capa pasiva y comiencen a originar la picadura.

Por otro lado, ya no solo que los valores de potencial cambian entre muestra y muestra, sino que la forma de los ciclos también varía. La histéresis producida (retroceso de los valores de potencial hacia el E_{corr}) se produce de diferentes formas. En aquellos en los que “el camino de vuelta” hacia E_{corr} sea más próximo al respectivo “camino de ida” significa una mayor capacidad de regeneración de la capa pasiva. En este caso, los aceros se comportan de forma aceptable, siendo el que presenta una peor regeneración de la película pasiva el acero Böhler M333. En cambio, este acero es el que mejor se comporta frente a picadura junto con el AISI 420 ya que presenta los valores de E_r más elevados.

A continuación, se puede observar una ilustración que superpone los resultados obtenidos para cada muestra, acompañada de los valores de potencial característicos de cada ciclo:

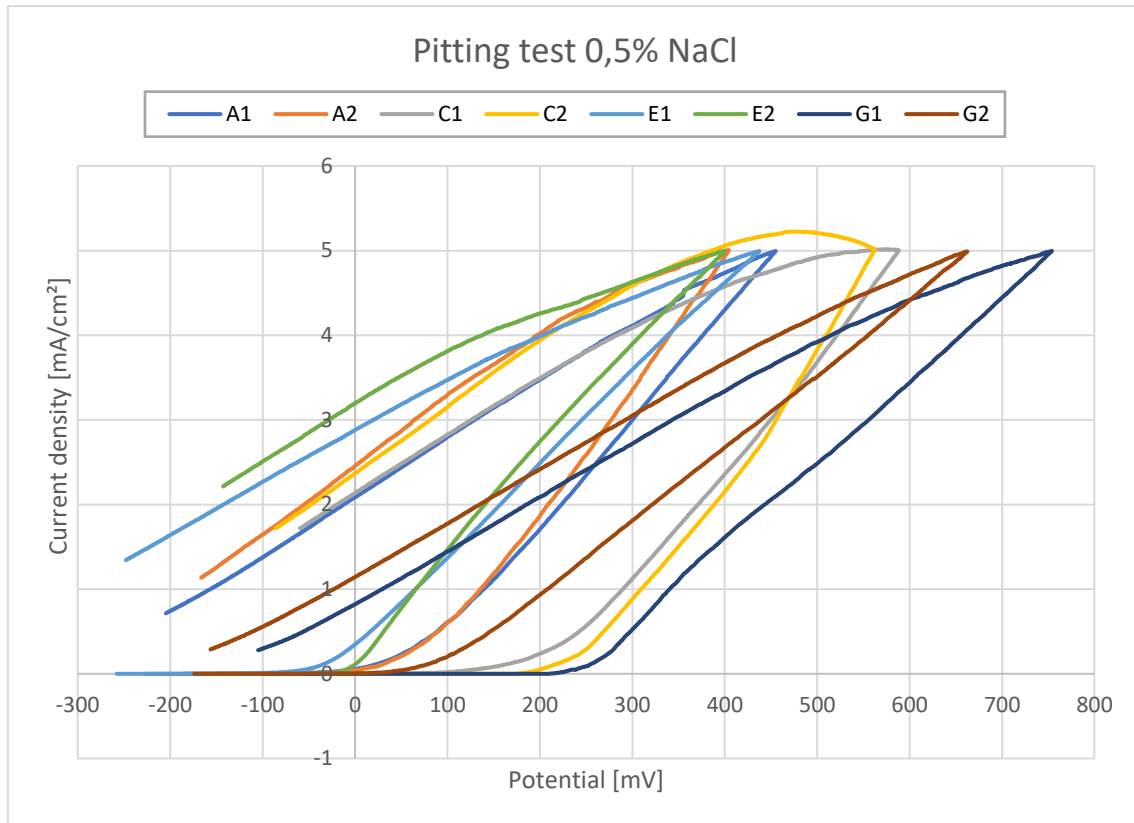


Figura 62: pitting test para 0,5% NaCl. Fuente: propia.

Acero	Referencia	E_{free} [mV]	E_r [mV]	$E(j = 5 \text{ mA/cm}^2)$ [mV]
Fecroni 1800	A1	-205	-21	454
	A2	-165	-21	404
Böhler M333	C1	-60	111	588
	C2	-85	118	562
AISI 440	E1	-240	-60	434
	E2	-140	-20	396
AISI 420	G1	-97	224	752
	G2	150	55	660

Tabla 12: potenciales extraídos de pitting test de 0,5% NaCl.

Así pues, los aceros que mejor han respondido al ensayo de picadura son los aceros que poseen un porcentaje bajo de carbono y de cromo, es decir, los aceros **AISI 420** y **Böhler M333**, pese a que éste último posea una recuperación de la capa pasiva más lenta que el resto de las muestras analizadas.

Respecto al análisis cuantitativo y geométrico de las picaduras obtenidas, cabe destacar que los aceros se han comportado de forma diferente. En algunos casos han experimentado un gran número de picaduras de poca profundidad, y en otros casos (como el AISI 420) se han producido pocas picaduras pero de gran profundidad. Las dimensiones superficiales de la picadura también es un factor con mucha variabilidad.

Como ejemplo de muchas picaduras y de poca profundidad se trata del acero Böhler M333, como se puede mostrar a continuación:

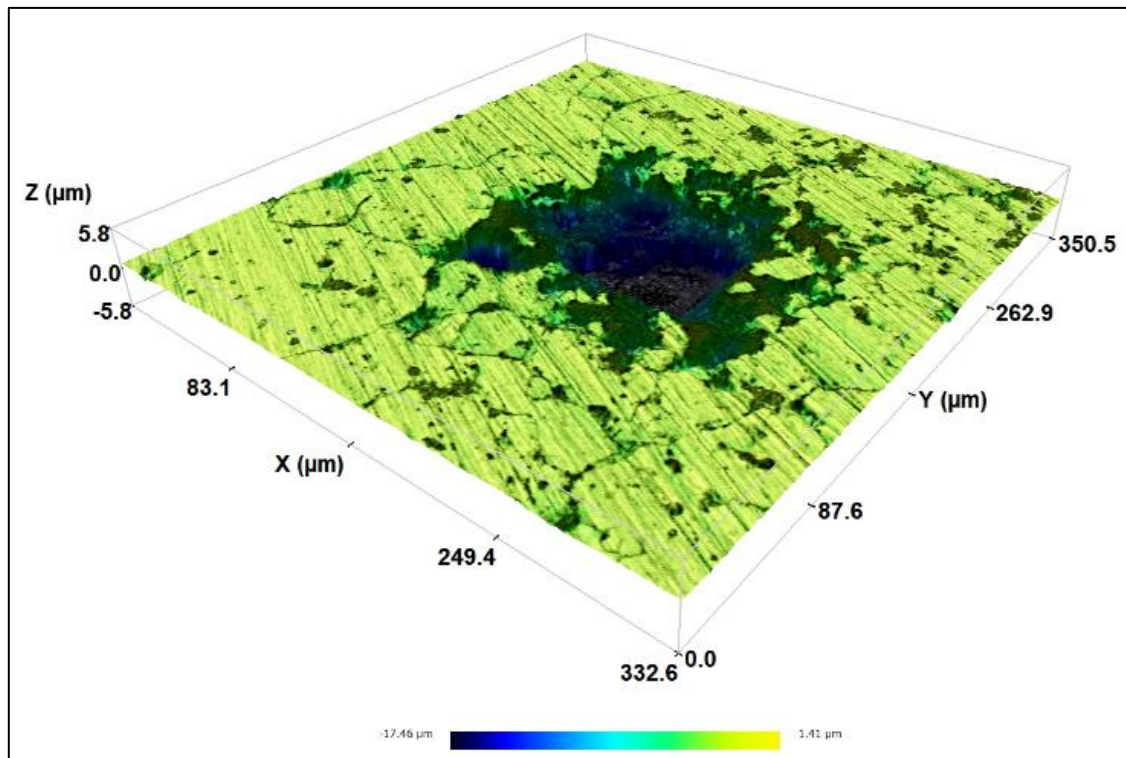


Figura 63: picadura de la probeta C2. Fuente: propia.

Como se puede observar se trata de una picadura que presenta una profundidad máxima de $15 \mu\text{m}$. y que presenta una gran superficie, siendo las dimensiones máximas en la dirección x y dirección y de $162 \mu\text{m}$. y $195 \mu\text{m}$. respectivamente. Además, las picaduras como la descrita son visibles a simple vista, sin necesidad de emplear microscopía confocal para identificarlas.

Se observa además que alrededor del núcleo central de la picadura existen pequeñas grietas y picaduras de menores dimensiones que se encontraban en crecimiento cuando se finalizó el test. Respecto a las grietas es posible que se deban a corrosión intergranular pues ya se observó en el ensayo de microscopía óptica que el Böhler M333 presenta carburos precipitados en los bordes de grano.

En contraposición, se encuentra el acero AISI 420 como un ejemplo de muestra en los que las picaduras son muy profundas y de menores dimensiones superficiales, así como más escasas en número. A continuación, se muestra un ejemplo de una de ellas analizada con el microscopio confocal:

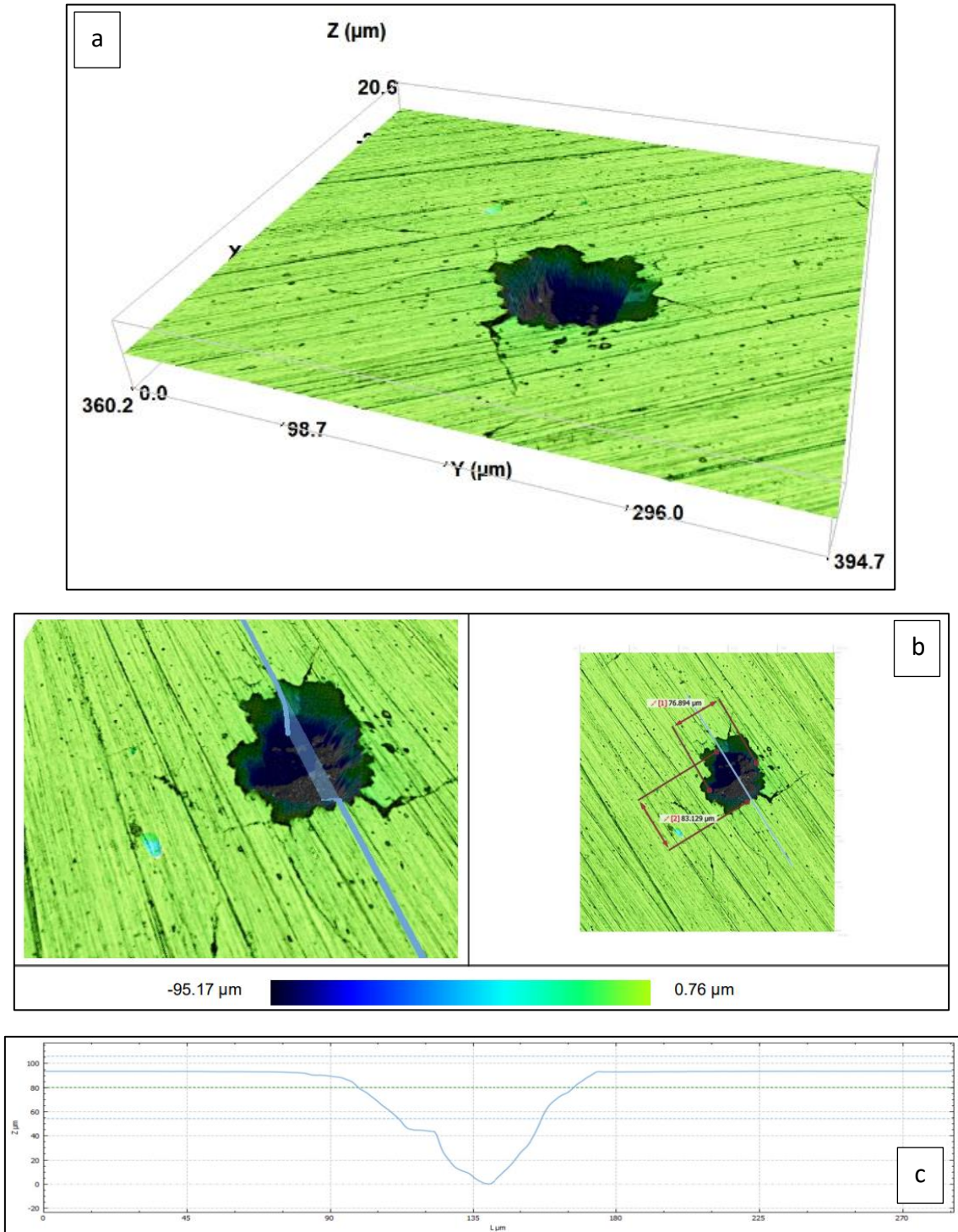


Figura 64: imagen de la picadura de la muestra G2 tridimensional (a); imagen del plano de corte empleado (b); perfil de superficie obtenido (c).

La picadura de la Figura 64 presenta una profundidad máxima de 95 μm . y en la superficie presenta unas dimensiones máximas de 76 y 83 μm . respectivamente.

Contrastando las dos formas de picadura, cabe decir que el hecho de que sean muy profundas es un efecto perjudicial en el caso de piezas que van a estar trabajando a fatiga, como es este caso en el que la pieza realiza movimientos ciclos para extender el pegamento o similar. En ese caso, la picadura se presenta como una **zona concentradora de tensiones**, por lo que ahí las tensiones fruto de los esfuerzos son mayores, siendo origen de grietas y de una más que posible fractura.

En el ANEXO II se encuentra un listado de las picaduras identificadas y en el que se muestra en más detalle las picaduras rastreadas con el microscopio confocal.

5.3.2- Ensayos con electrolito 3,5% NaCl

A continuación, se va a repetir el mismo procedimiento que en el capítulo “5.3.1- Ensayos con electrolito 0,5% NaCl”, solo que a continuación con un electrolito más agresivo, que presenta una mayor concentración de iones cloruro.

La concentración de 3,5% en peso de *NaCl* es la de utilización más generalizada en los ensayos de corrosión electroquímicos en aceros inoxidable, pudiéndose encontrar en aceros austeníticos, ferríticos y martensíticos. Así pues, existe bibliografía (en especial referida al acero AISI 420, como ya se comentó en apartados anteriores) en la que se realizan ensayos potencioestáticos con este electrolito. Además, está realizada la disolución siguiendo las pautas fijadas por la normativa **UNE-ISO 17475:2005** y el estándar **ASTM G192**.

5.3.2.a- Método de extrapolación lineal de Tafel

A continuación se van a exponer los resultados obtenidos del análisis a través del software Nova2.1, al igual que se ha realizado para una disolución con un 0,5% en peso de *NaCl*. Posteriormente se contrastarán los resultados obtenidos y se comentará cuál de ellos responde mejor a corrosión electroquímica.

Los resultados gráficos se pueden observar graficados en las siguientes páginas:

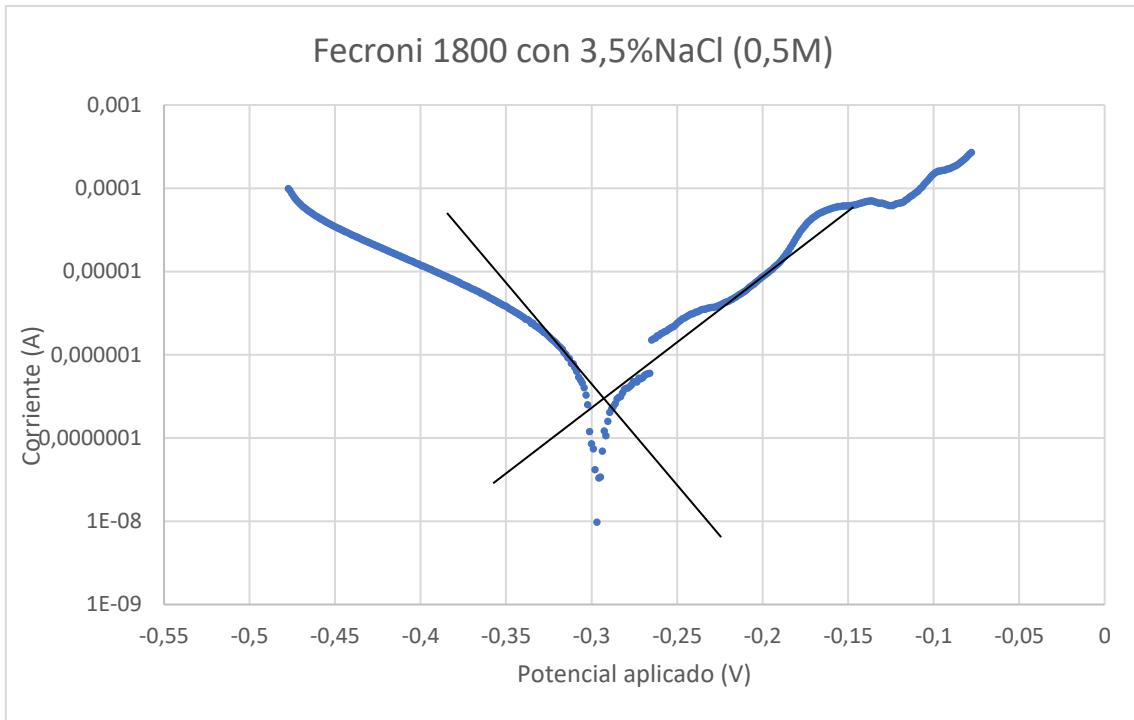


Figura 65: extrapolación lineal del Fecroni 1800 (3,5% NaCl).

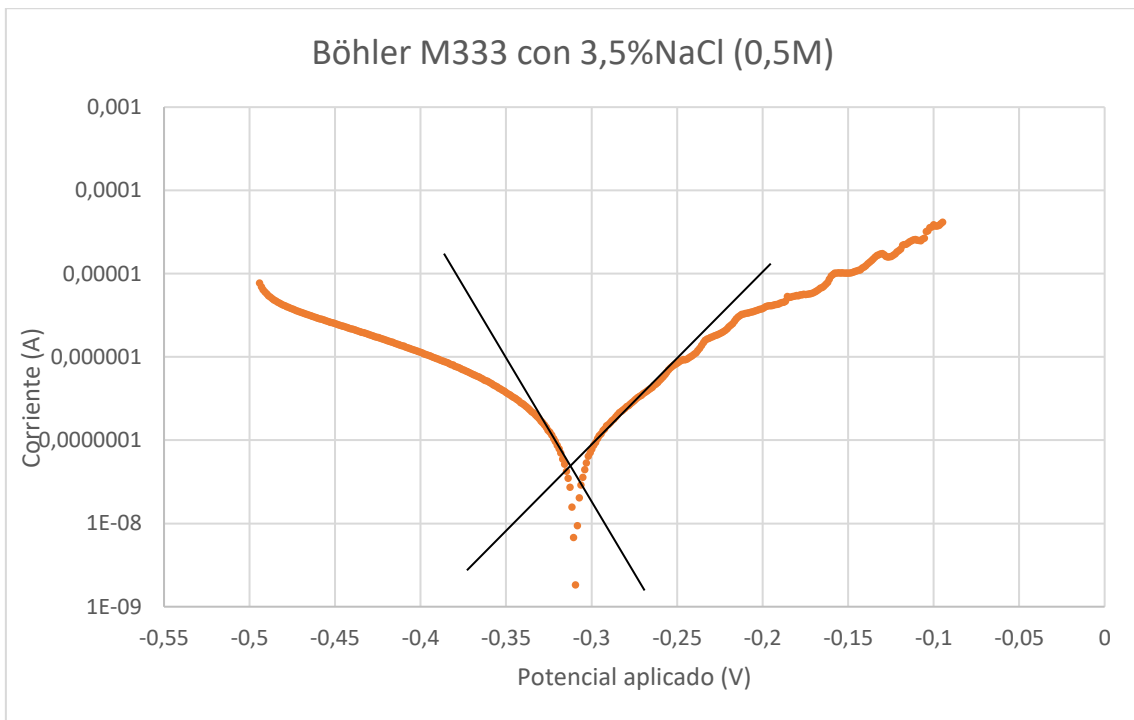


Figura 66: extrapolación lineal del Böhler M333 (3,5% NaCl).

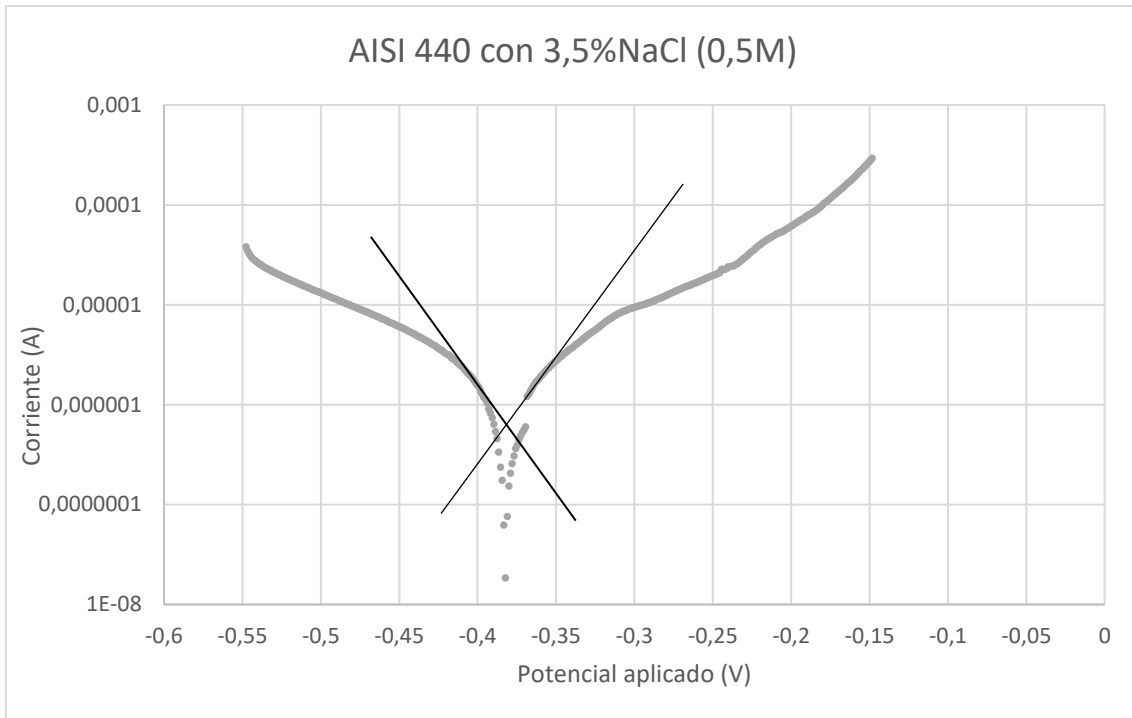


Figura 67: extrapolación lineal del AISI 440 (3,5% NaCl).

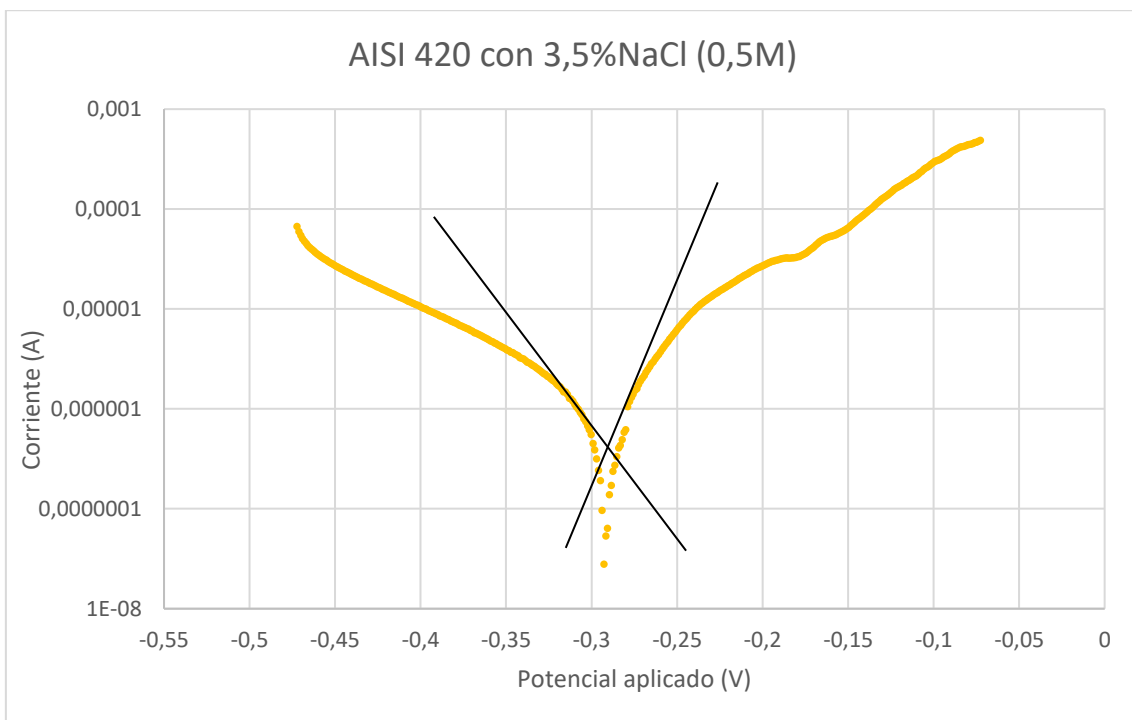


Figura 68: extrapolación lineal del AISI 420 (3,5% NaCl).

Igualmente se observa una diferencia de comportamiento en unos aceros y otros, ofreciendo desde unos valores de potencial E_{OCP} diferentes hasta unas pendientes de Tafel asimismo cambiantes entre probetas.

No se ha mencionado con anterioridad, pero en los ensayos electroquímicos para determinar las pendientes de Tafel se han tomado valores crecientes de potencial hasta alcanzar la picadura, momento en el que se ha cerrado forzosamente el ensayo con el fin de no saturar el sistema y dañar el equipo.

A continuación, se muestra en contraste los resultados obtenidos para cada uno de los aceros, donde es fácilmente apreciable las diferencias entre ciclos:

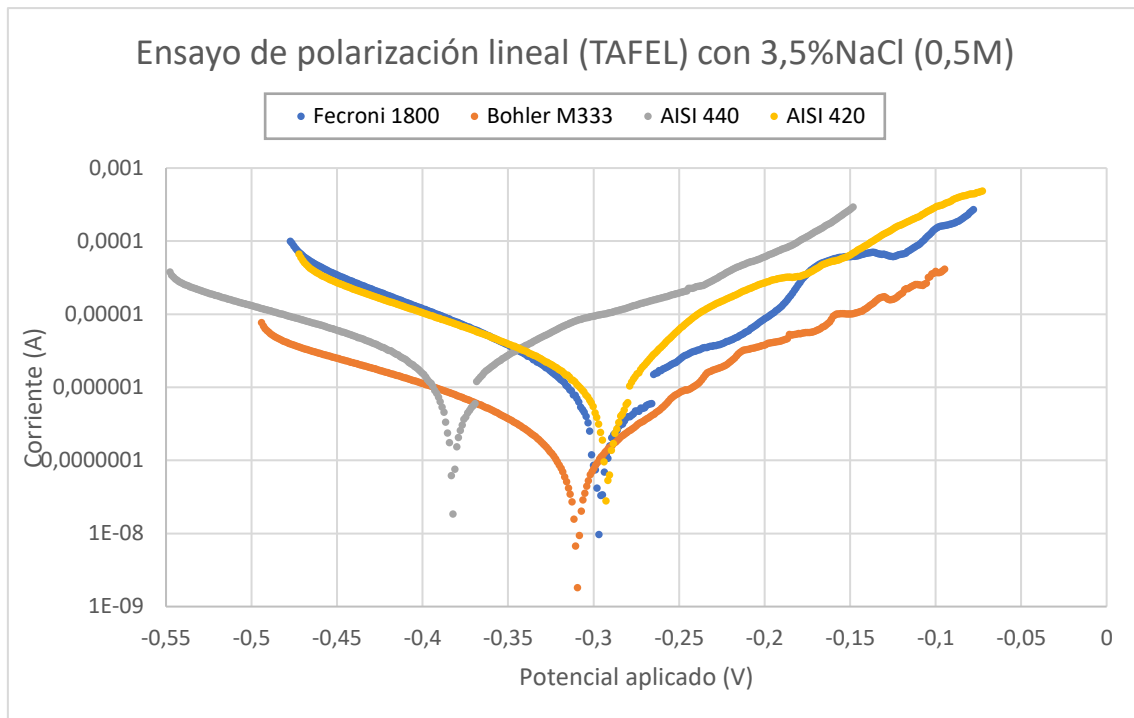


Figura 69: comparación de las curvas de polarización obtenidas para 3,5% de NaCl.

A continuación, al igual que en el caso anterior, se adjunta una tabla en la que se muestran los parámetros característicos de la experimentación, obtenidos a través del software Nova2.1:

Acero	Referencia	E_{corr} (V)	i_{corr} (A)	CR (mm/year)
Fecroni® 1800	A	-0,288	8,44E-07	9,65E-03
Böhler M333	C	-0,303	2,03E-07	2,32E-03
AISI 440	E	-0,378	2,33E-06	2,33E-02
AISI 420	G	-0,281	1,13E-06	2,72E-02

Figura 70: datos extraídos de Nova2.1.

Así pues, se observa que, tras realizar la interpolación de forma manual, las mayores intensidades de corrosión se dan en los aceros estándar AISI 440 y AISI 420. Por tanto, según la Ecuación 4 del Capítulo 4.2.2.a, ocasionará mayores ratios de corrosión y una mayor pérdida de material.

En contraposición, el acero que mejor responde a este ensayo es nuevamente el acero Böhler M333, presentando una pérdida de material generalizada de $2,32 \mu\text{m}$. En el apartado “5.3.3- Resumen y discusión de los resultados” se contrastan en profundidad las diferencias en los resultados entre un electrolito y otro, pero se puede hacer un inciso en este momento: se observa que la velocidad de corrosión es mayor en este caso ($2,32 \mu\text{m}$. para el Böhler M333, por ejemplo) que en el caso anterior, con un electrolito de menor concentración de iones cloruro ($0,05 \mu\text{m}$. para el mismo acero).

En el siguiente apartado se adjuntan los datos obtenidos del test de picadura.

5.3.2.b- Pitting test

Finalmente se muestran los resultados del último ensayo de corrosión realizado, el test de picadura con un electrolito de 3,5% de NaCl . Es de esperar, al igual que se ha analizado en el anterior ensayo, que los aceros respondan peor ante estas condiciones. “Responder peor” significa en este caso que los materiales sean más susceptibles a picadura, o lo que es lo mismo, presentar potenciales de picadura (E_p) más bajos. A continuación, se va a exponer uno a uno los ciclos de picadura obtenidos:

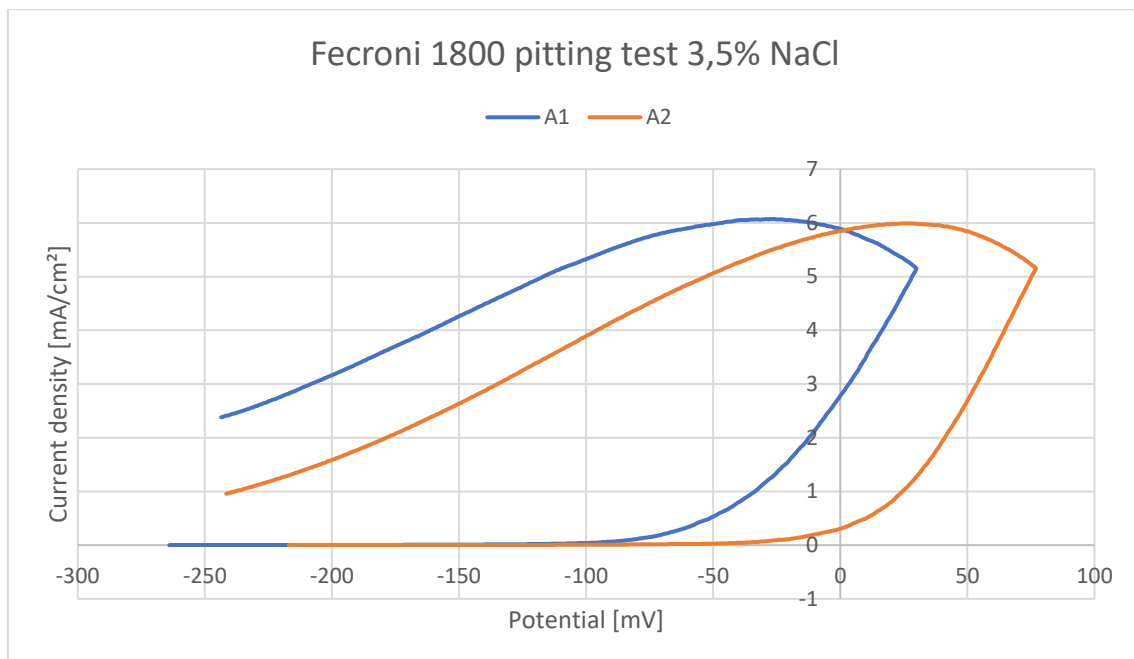


Figura 71: diagrama de pitting de Fecroni 1800 (3,5% NaCl)

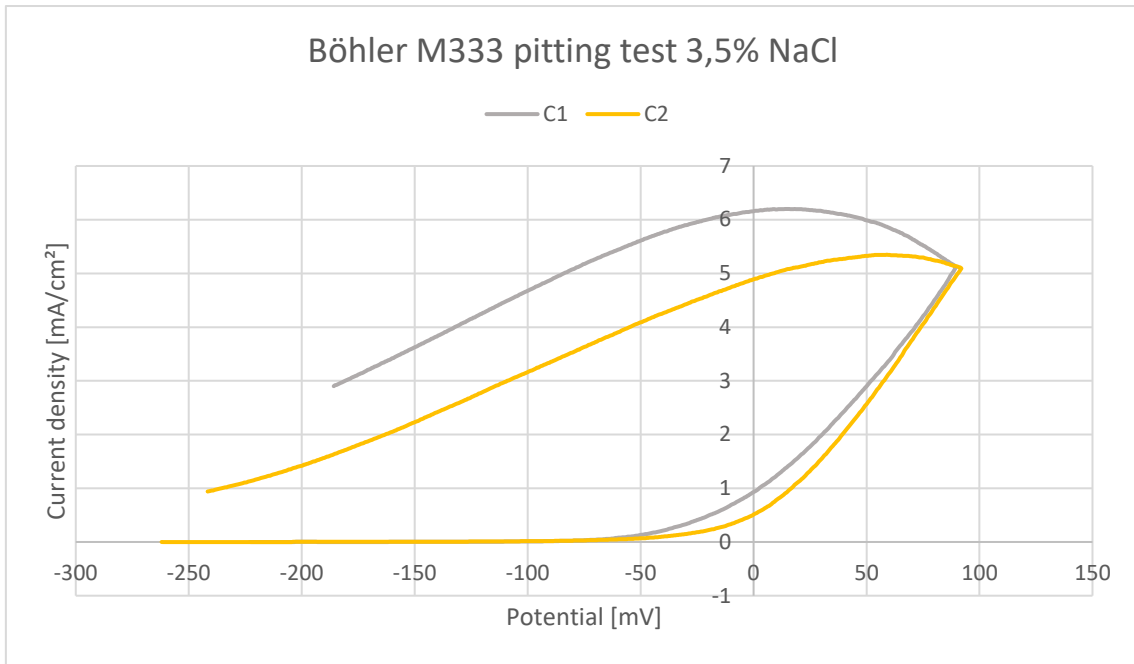


Figura 72: diagrama de pitting de Böhler M333 (3,5% NaCl).

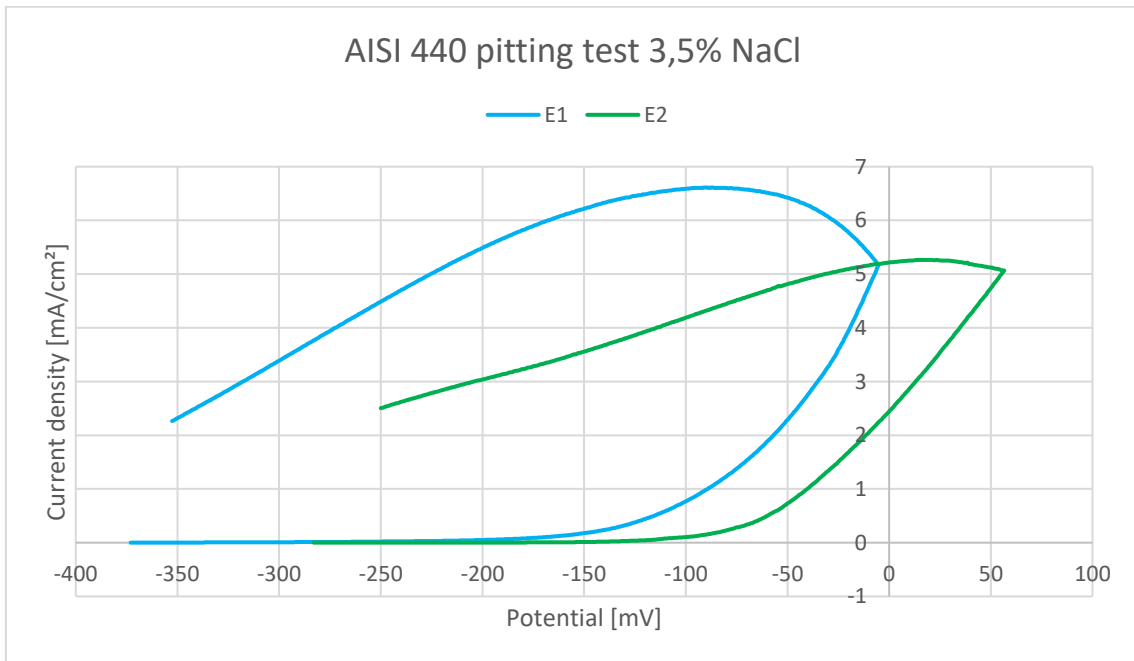


Figura 73: diagrama de pitting de AISI 440 (3,5% NaCl). Fuente: propia.

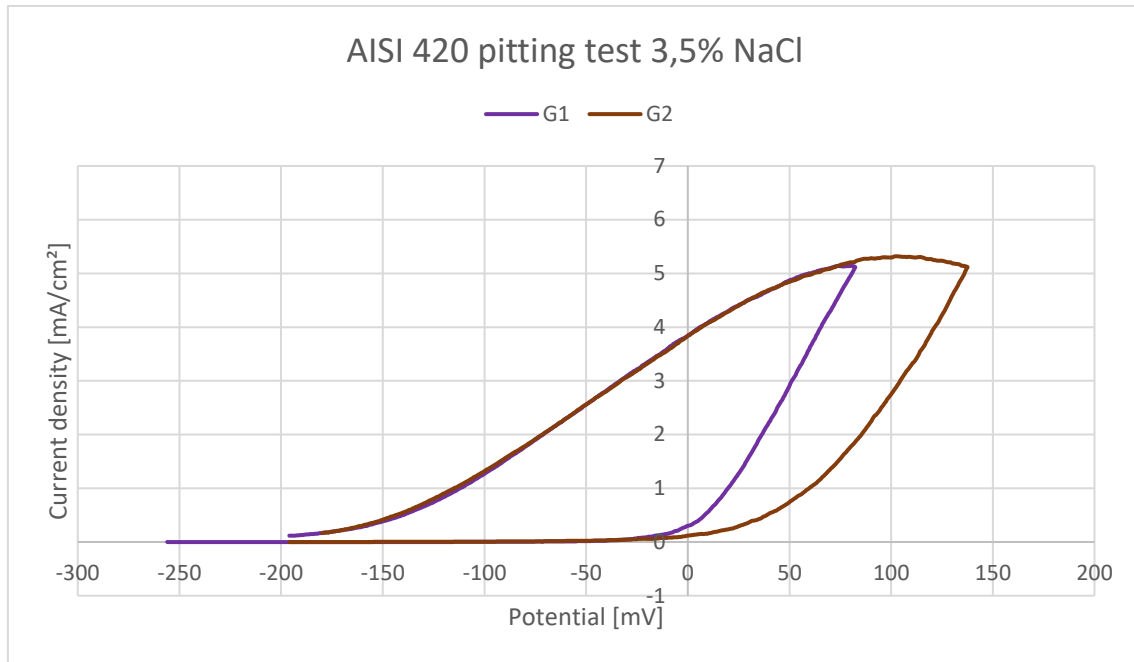


Figura 74: diagrama de pitting de AISI 420 (3,5% NaCl). Fuente: propia.

Asimismo y al igual que para una disolución de 0,5% de $NaCl$, cada acero se comporta de una forma diferente, obteniéndose potenciales de picadura menores, tal y como se había estimado al comienzo de este apartado. Por lo general, los potenciales de picadura alcanzan valores negativos, concluyendo que cuanto más ácido es el medio los materiales son más susceptibles a la picadura.

Por otro lado, se observa que la forma de los ciclos ha cambiado, produciéndose una histerénesis más amplia en este caso. El significado de este hecho es que la regeneración de la capa pasiva se ralentiza, dando más tiempo a la picadura para progresar. En este aspecto, el acero AISI 440 es el que peor se comporta y el AISI 420 el que presenta una mayor capacidad de regeneración. A continuación, se muestra una tabla que muestra los valores de los potenciales de los ciclos más significativos:

Acero	Referencia	E_{free} [mV]	E_r [mV]	$E(j = 5 mA/cm^2)$ [mV]
Fecroni 1800	A1	-264	-124	29
	A2	-240	-60	76
Böhler M333	C1	-189	-89	89
	C2	-242	-78	86
AISI 440	E1	-353	-200	-7
	E2	-250	-144	55
AISI 420	G1	-184	-32	80
	G2	180	-30	137

Tabla 13: potenciales más significativos de los ciclos de picadura. Fuente: propia.

A continuación, se muestran las curvas de picadura de todas las muestras ensayadas:

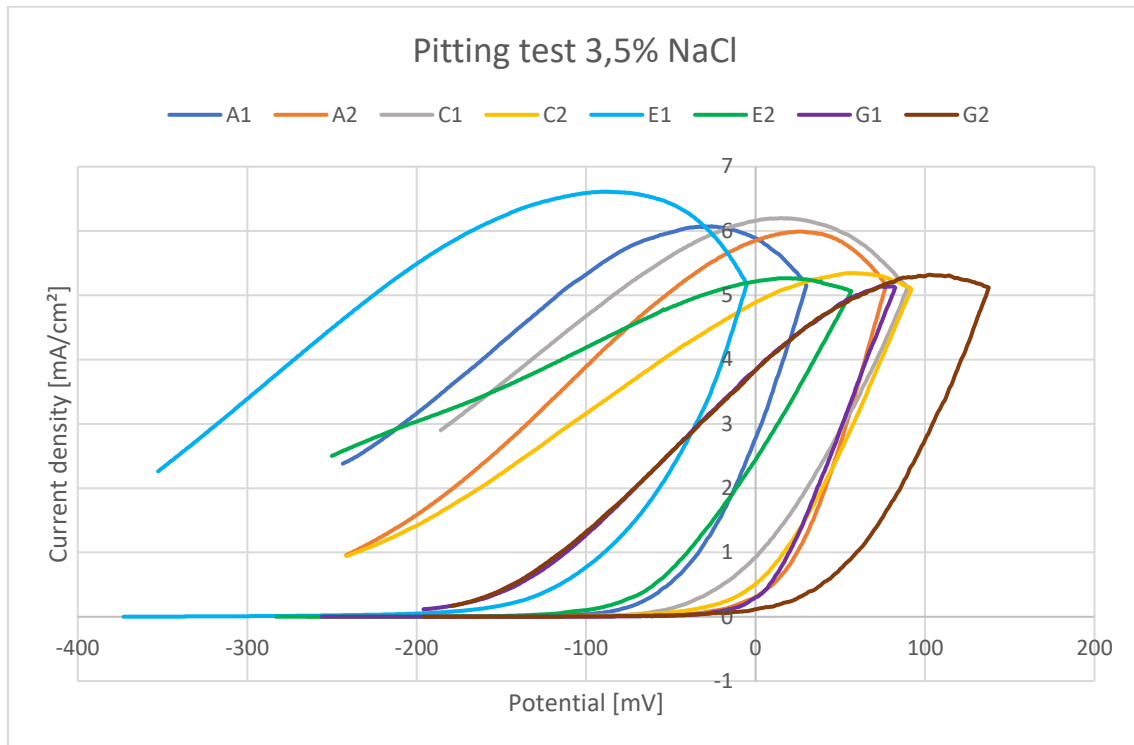


Figura 75: representación de los ciclos de pitting de todas las muestras (3,5% NaCl). Fuente: propia.

Así pues, obteniendo información de la Figura 75 y de la tabla 13 se afirma que los aceros con un bajo porcentaje de carbono, es decir, el Böhler M333 y el AISI 420, son los que mejor se comportan frente a este ensayo. Son los que presentan un mayor valor de potencial de picadura (E_r) y por ello en los que más tarde se producirá la picadura. Por otro lado, el Fecroni® 1800 ha mejorado su comportamiento en este caso, comportándose de forma similar a los mencionados aceros con un bajo porcentaje de carbono. Finalmente, el acero AISI 440 se posiciona como el más susceptible a picadura, como también le sucedió en el ensayo con el electrolito a más baja concentración.

Respecto a las picaduras obtenidas, cabe decir que en este caso se obtuvo un menor número de picaduras y con una menor profundidad. El fundamento reside en un factor computacional: para una concentración de 3,5% de $NaCl$ en la región de potenciales $E > E_r$ el potencióstato y su respectivo software (VoltaMaster4) graficaron pocos puntos ya que se configuró el ensayo para que se realizara la histéresis cuando se alcanzara un valor de densidad de corriente de 5 mA/cm^2 . Así pues, y dada la velocidad de la reacción, en este caso se alcanza dicho valor relativamente rápido, dando en contraposición poco tiempo para que avance la picadura. Sin embargo, para el caso de 0,5% de $NaCl$ sucede lo contrario: se requiere de mucho tiempo para alcanzar dicho valor de densidad de corriente, por lo que las picaduras tuvieron un mayor intervalo de tiempo para progresar, pese a que la velocidad de reacción fuera menor.

A modo de ejemplo, pese a que en el ANEXO II estén igualmente referencias y catalogadas las picaduras identificadas, se va a mostrar a continuación una picadura obtenida en el acero Fecroni® 1800 y analizada con el microscopio confocal:

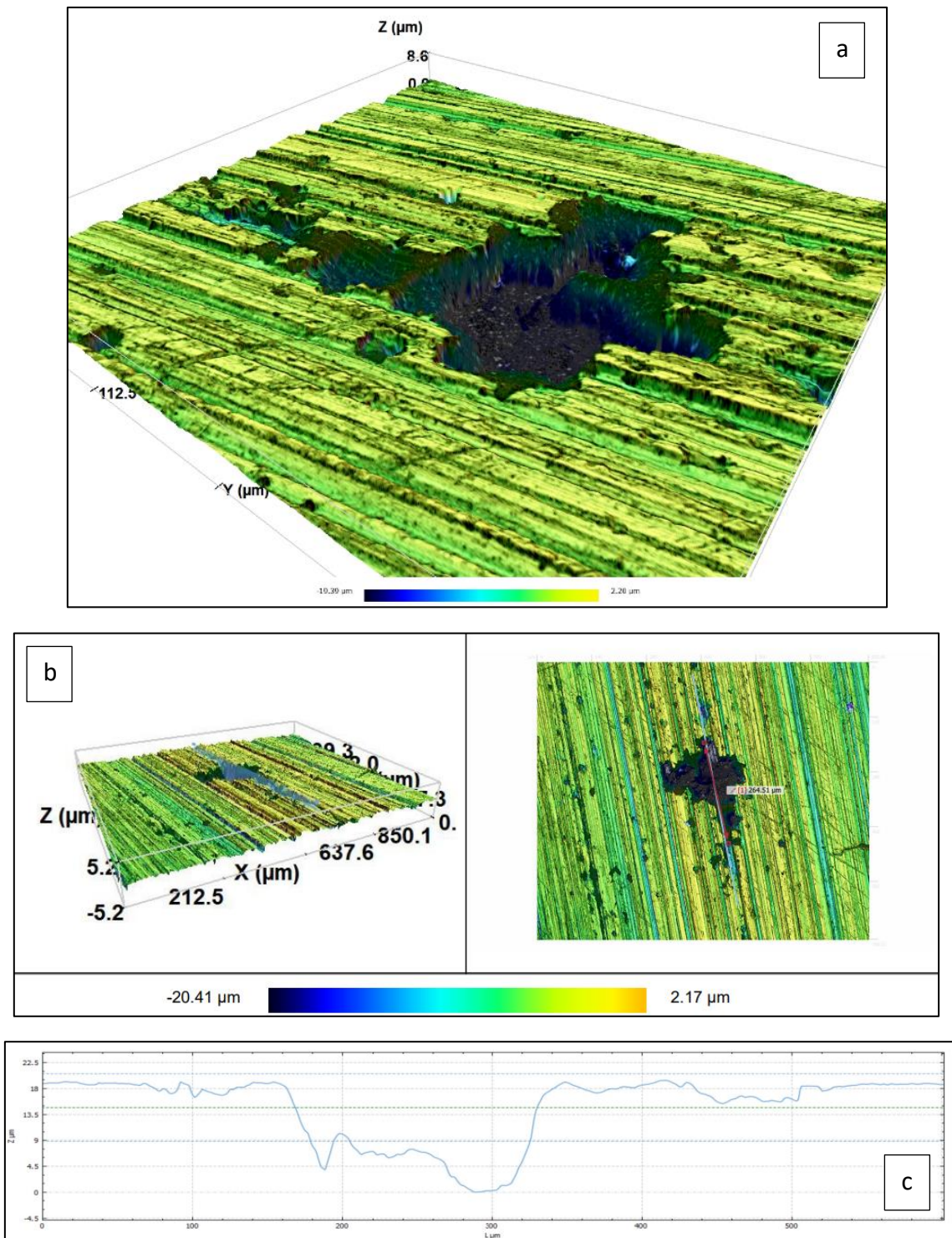


Figura 76: imagen de la picadura de la muestra A1 tridimensional (a); imagen del plano de corte empleado (b); perfil de superficie obtenido (c). Fuente: propia.

Finalmente habría que comentar la tipología de la pérdida localizada por corrosión que se ha dado en el acero Böhler M333. Se muestra a continuación:

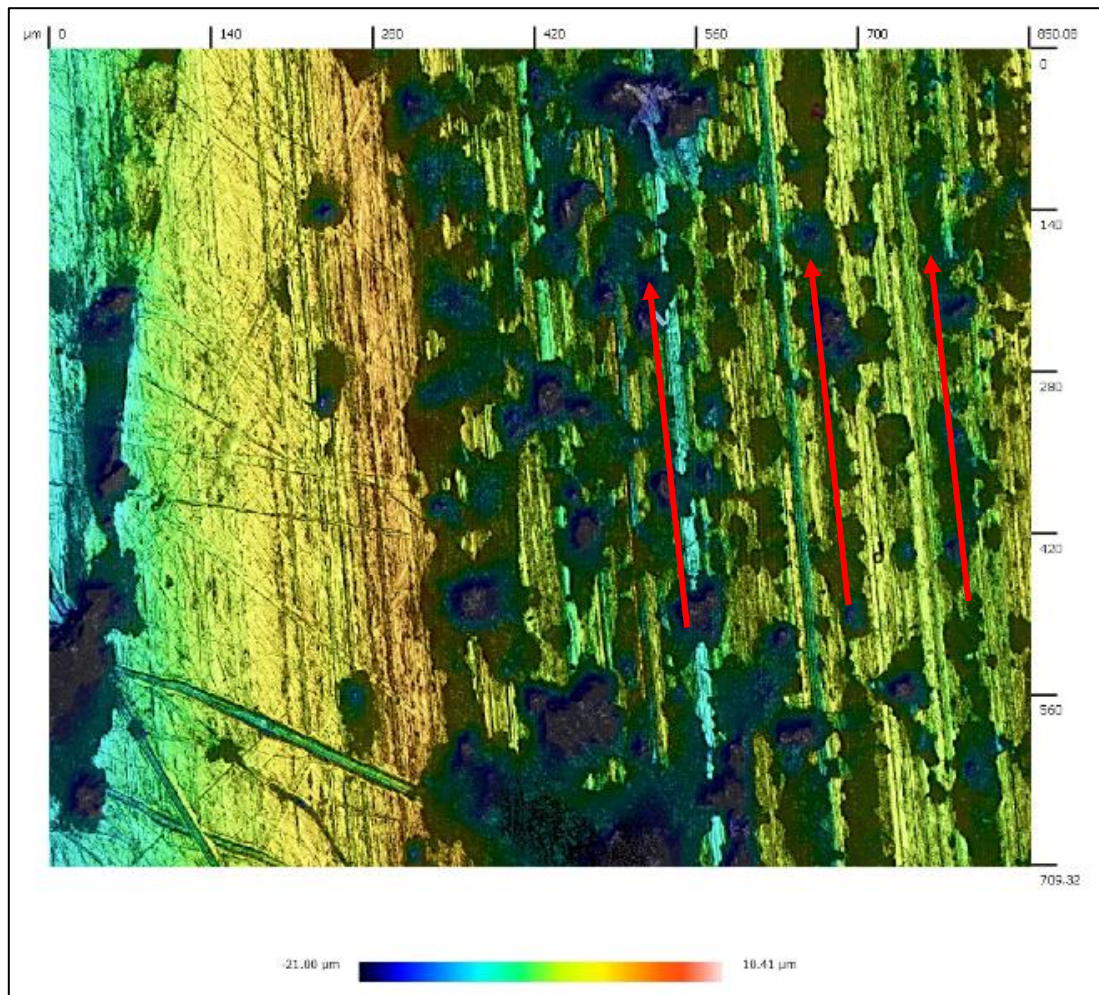


Figura 77: región afectada por corrosión en el acero C2. Fuente: propia.

Se observa en este caso que no se ha producido una única picadura localizada, sino que se trata de numerosas picaduras de pequeñas dimensiones que conforman una región corroída macroscópica (visible sin necesidad de microscopía). Todas ellas presentan una forma circular de un diámetro de $50 \mu m$. aproximadamente, y de misma profundidad en todas ellas ($15 \mu m$.), lo cual hace indicar que todas ellas se originaron en el mismo instante. Se observa además una direccionalidad de las picaduras (mostrada con una flecha roja sobre la Figura 75) y que coincide con las marcas de pulido. En este caso, la zona analizada no posee un acabado superficial lo suficientemente bueno, manteniéndose las estrías del proceso de desbaste. Estas marcas en los ensayos de corrosión sirven de “depósito” de cloruros, produciendo una acidificación de la región y por tanto provocando que se inicie la pérdida localizada de material.

5.3.3- Resumen y discusión de los resultados

En este punto se van a contrastar los resultados obtenidos en los diferentes ensayos para distintas concentraciones de $NaCl$, haciendo hincapié en las diferencias de comportamiento en ambos electrolitos.

En primer lugar, se va a analizar las diferencias de comportamiento en el ensayo de extrapolación lineal de Tafel. A continuación, se muestra una gráfica que compara los ciclos obtenidos en el acero AISI 440 y AISI 420 para los dos electrolitos diferentes:

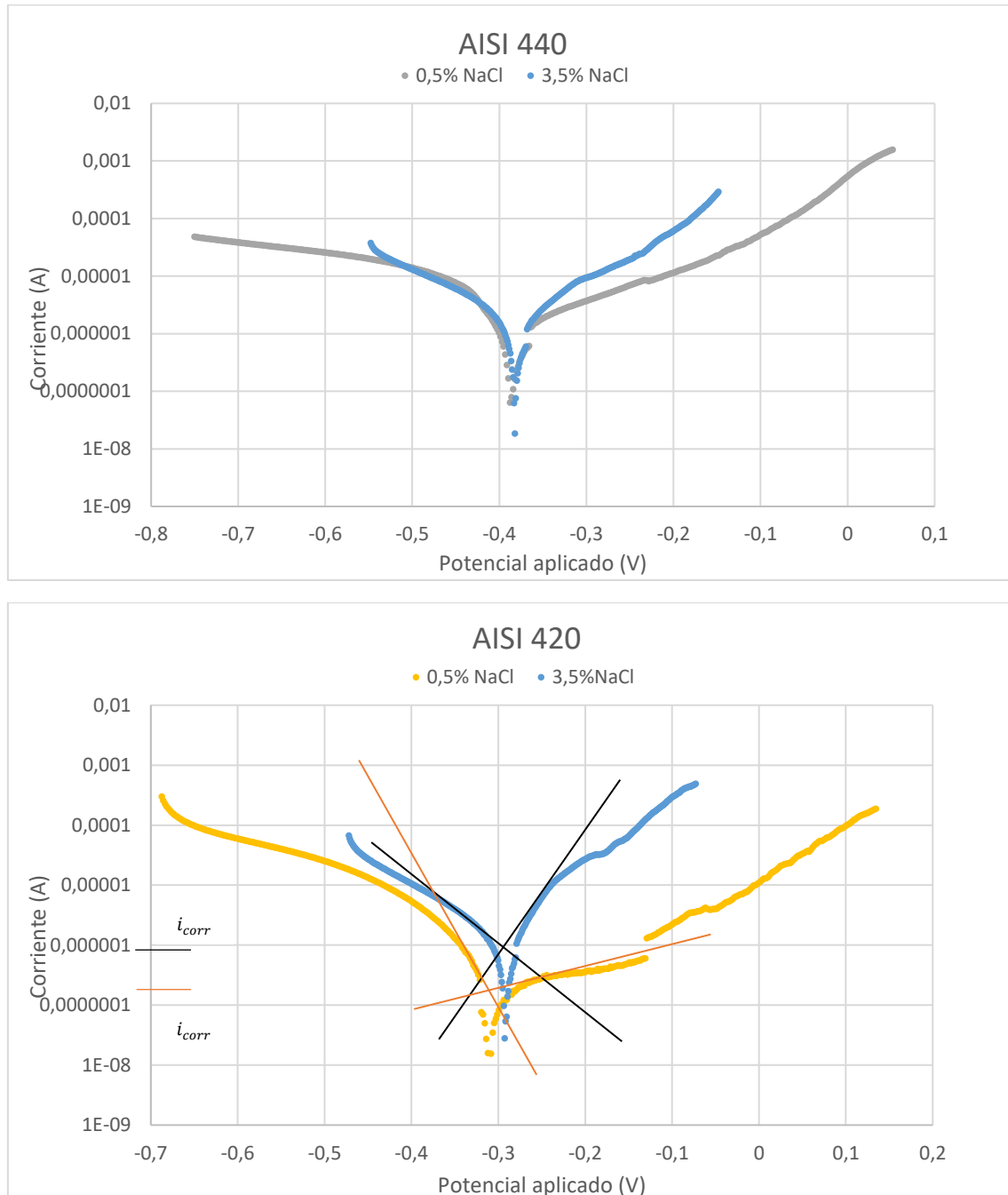


Figura 78: comparativa de las curvas Tafel bajo la acción de los electrolitos empleados

Se puede observar que los aceros sí que se comportan de diferente forma según el electrolito empleado, obteniéndose una intensidad de corrosión mayor cuando mayor es la concentración de $NaCl$. Además, se observa que el valor del potencial de corrosión (E_{corr}) también disminuye hacia potenciales más negativos, coincidiendo con lo establecido por autores [47 y 48]. En el caso del AISI 420 se ha producido el efecto contrario, por alguna anomalía a la hora de establecer el E_{OCP} . Se recuerda que, o bien debido a imprecisiones en el diseño del montaje o a interferencias creadas en el potencióstato al tener que dejar un electrodo sin conectar, la estimación del valor del E_{OCP} (o E_{corr} , o E_{free} según bibliografía) ha supuesto el mayor reto de la experimentación.

Además, dado que la intensidad de corrosión aumenta para el caso de mayor concentración, la pérdida de material o *corrosion rate* también aumentará.

A continuación, se muestra numéricamente lo mencionado:

Acero	% NaCl	E_{corr} (V)	i_{corr} (A)	CR (mm/year)
Fecroni® 1800	0,5	-0,222	8,69E-07	3,94E-04
	3,5	-0,288	8,44E-07	9,65E-03
Böhler M333	0,5	-0,266	4,39E-08	5,02E-04
	3,5	-0,303	2,03E-07	2,32E-03
AISI 440	0,5	-0,376	3,16E-07	3,62E-03
	3,5	-0,378	2,33E-06	2,33E-02
AISI 420	0,5	-0,312	2,38E-08	2,72E-04
	3,5	-0,281	1,13E-06	2,72E-02

Tabla 14: comparativa de las curvas de Tafel para ambas concentraciones de NaCl. Fuente: propia.

Otro aspecto para comentar es la tendencia hacia la horizontalidad que se produce en la región catódica de algunas curvas, como puede ser en la obtenida para el acero AISI 420 para una concentración de 0.5% de NaCl. Se debe a un fenómeno que se debe a que la difusión de O_2 controla la reacción catódica. Para esa concentración la disolución está cerca de la neutralidad, y además se recuerda que durante la experimentación se produjeron pequeñas burbujas que desde la muestra de metal iban a parar al electrodo auxiliar, tal y como se puede observar en la Figura 79. Fruto de esas aireaciones (reacción del oxígeno) se ha producido que la diferencia entre las corrientes de las reacciones anódica y catódica se mantenga prácticamente estable con el tiempo, tendiendo hacia la horizontalidad que ya se ha mencionado [49].

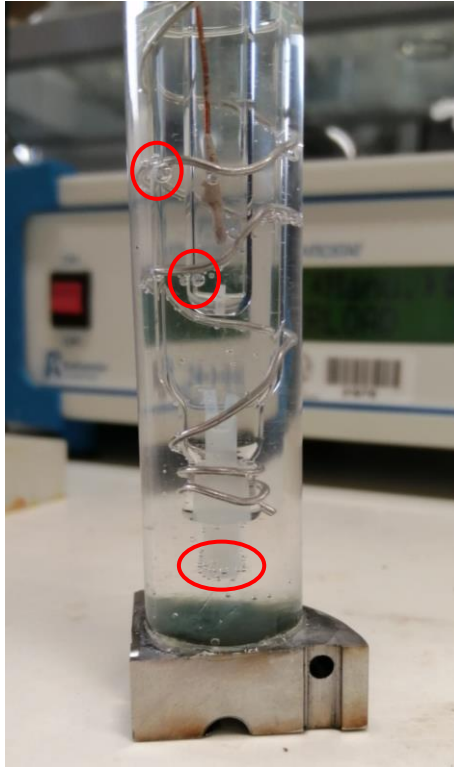


Figura 79: detalle de las burbujas originadas en el ensayo de Tafel (rodeadas de color rojo)

Respecto al comportamiento a picadura de los aceros en dos disoluciones acuosas diferentes se pueden identificar diferencias en la siguiente imagen:

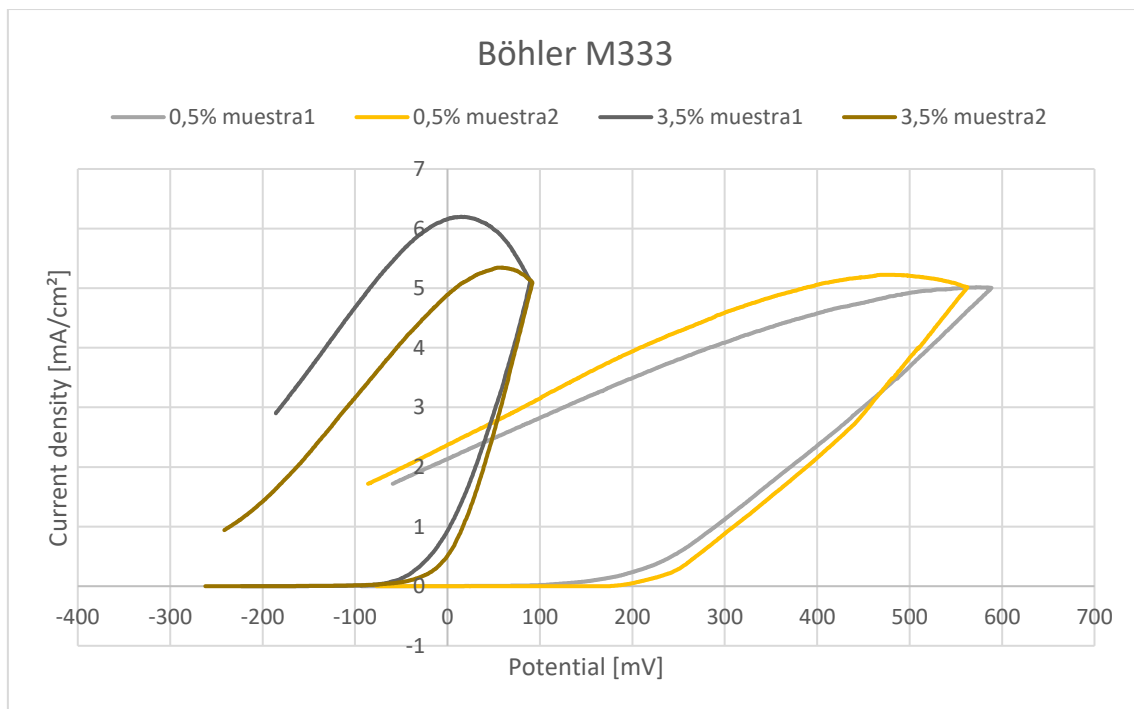


Figura 80: comparación de los ciclos de picadura del Böhler M333 para ambas disoluciones.

Se ha seleccionado la comparación en el caso del Böhler M333 para explicar la diferencia de comportamiento, pero para el resto de los aceros ensayados sucede lo mismo. Se observa que en las disoluciones con mayores concentraciones de iones cloruro (3,5% en este caso) los aceros son más susceptibles a la pérdida localizada de material por picadura. Esto es visible ya que el potencial de ruptura (E_r) se da a valores menores de potencial, siendo por tanto más fácil que se produzca la picadura. Además, en este caso, la velocidad de crecimiento de la picadura es más lenta debido a que la intensidad de corrosión crece en un intervalo de potencial más corto, dando lugar a picaduras de menores dimensiones y en menor cantidad. Por otro lado, en las picaduras en ambientes más neutros provoca que el voltaje aumente considerablemente mientras la intensidad medida por el potencióstato no lo hace, por lo que la pieza permanece mucho más tiempo en potenciales mayores que E_r , lo que por observación directa se traduce en un mayor número de picaduras y de mayores dimensiones.

Respecto a la regeneración de la capa pasiva, cabe decir que cuanto menor es la concentración de la disolución mejor capacidad de repasivación presentan los aceros. Esta propiedad se extrae de la forma de los ciclos potenciométricos; si en la histéresis las progresiones hacia potenciales negativos se aproximan al “camino de ida” hacia el potencial para una densidad de corriente igual a 5 mA/cm^2 , entonces posee una mayor capacidad regenerativa.

	Acero	Ref.	$E_{free} [mV]$	$E_r [mV]$	$E(j = 5 \text{ mA/cm}^2) [mV]$
0,5% NaCl	Fecroni 1800	A1	-205	-21	454
		A2	-165	-21	404
	Böhler M333	C1	-60	111	588
		C2	-85	118	562
	AISI 440	E1	-240	-60	434
		E2	-140	-20	396
	AISI 420	G1	-97	224	752
		G2	150	55	660
3,5% NaCl	Fecroni 1800	A1	-264	-124	29
		A2	-240	-60	76
	Böhler M333	C1	-189	-89	89
		C2	-242	-78	86
	AISI 440	E1	-353	-200	-7
		E2	-250	-144	55
	AISI 420	G1	-184	-32	80
		G2	180	-30	137

Tabla 15: potenciales del ensayo de picadura para ambas concentraciones de electrolito

Por otro lado, otro factor importante en la corrosión es el acabado superficial. Una rugosidad elevada favorece el mayor establecimiento de micropilas galvánicas sobre la superficie, disolviéndose con mayor rapidez las crestas y valles del perfil [51]. Una mayor rugosidad, además, impide el establecimiento de capas pasivas más efectivas, presentando puntos más susceptibles al ataque químico, provocando corrosión localizada [52]. Así pues, por ello se han acondicionado las superficies de las muestras para que posean la misma rugosidad, de forma que este factor no sea diferenciador a la hora de determinar los potenciales de ruptura o similar. En el Anexo III se adjuntan los acabados superficiales obtenidos en las muestras ensayadas.

Finalmente habría que comentar la influencia de la fricción producida en el corte de las probetas en las propiedades anticorrosivas de los aceros. Como ya se mostró en la Figura 15 del presente trabajo, algunos aceros (como el Böhler M333 y el AISI 440) presentaron quemaduras en el corte. Curiosamente se trata de dos aceros con composiciones químicas diferentes (el primero es con un contenido bajo en carbono, y el segundo presenta un contenido alto de carbono, entre otros), por lo que parece ser que la composición química no es un factor clave. En definitiva, se concluyó que en aquellas zonas donde la sierra de corte había afectado más a la superficie de la muestra no se produjeron apenas picaduras. A continuación se muestra la picadura hallada con microscopía confocal de mayores dimensiones, identificada en el AISI 440 y que presenta un diámetro aproximado de $180 \mu\text{m}$. y una profundidad máxima de $18 \mu\text{m}$.

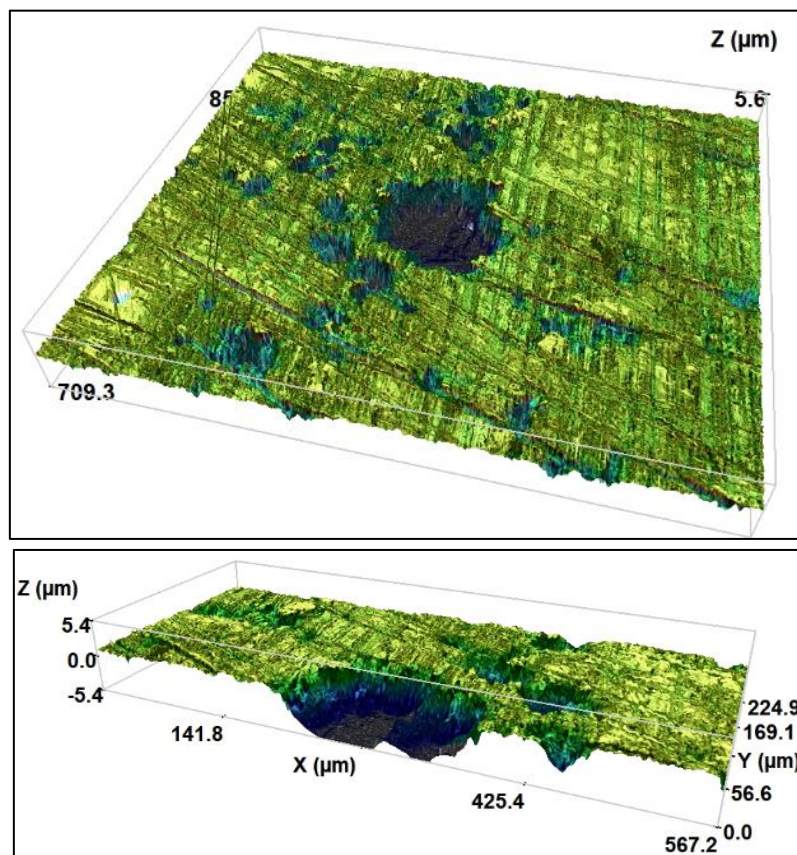


Figura 81: picadura en muestra E2 afectada por fricción del corte

5.4- Resultados de los ensayos de dureza

En este apartado se van a mostrar los resultados obtenidos de los ensayos de dureza. Como ya se comentó son ensayos fundamentados en la incisión de un indentador de diamante sobre la superficie de la pieza. Así pues, se distinguen dos ensayos realizados: microdureza Vickers y dureza Rockwell C

5.4.1- Ensayo de microdureza Vickers

A continuación, se muestran los resultados en el ensayo de microdureza Vickers. Este ensayo se ha realizado con el microdurómetro Microwizhard del laboratorio de Los Pinos, con el cual se mide directamente las diagonales de la huella piramidal generada y el equipo automáticamente genera la medida de microdureza (HV). Los resultados obtenidos se muestran a continuación, para una carga de indentación de 1 N:

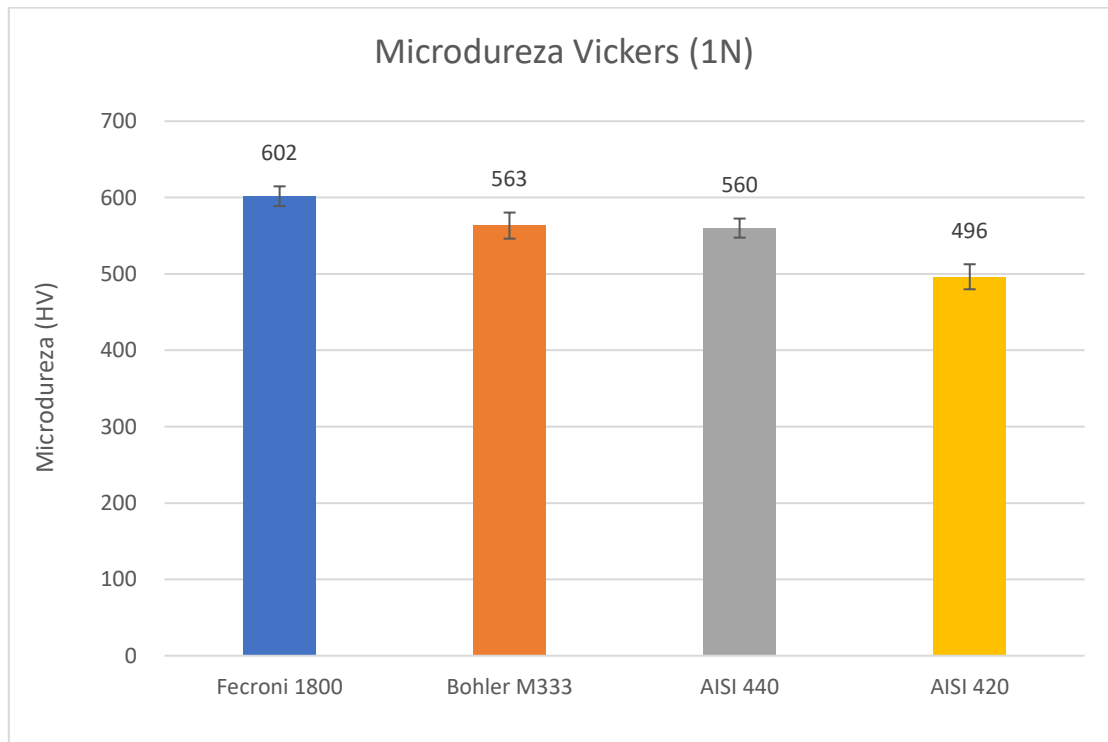


Figura 82: resultados del ensayo de Microdureza Vickers.

Acero	Medida 1	Medida 2	Medida 3	Medida 4	Medida 5	Media (HV)	SD
Fecroni 1800	606	605,1	616,3	581,2	600,6	602	12,89
Böhler M333	566,5	536,1	559,4	574,9	579,6	563	17,07
AISI 440	573,8	539,6	562,2	561,6	563	560	12,48
AISI 420	468,1	496,6	506,5	508,2	502,1	496	16,39

Tabla 16: resultados de las medidas de microdureza realizadas.

Como se puede observar, se han tomado 5 medidas de cada muestra, para tras ello realizar la media aritmética de los valores y hallar la desviación estándar. Tras ello, se observa una diferencia de dureza en el AISI 420, resultando éste de menor dureza que el resto de las muestras, que se encuentran en torno a los mismos valores (560HV). Asimismo, el acero más duro es el Fecroni® 1800, con una microdureza Vickers igual a 601HV.

A continuación, se van a contrastar los resultados de microdureza con los obtenidos del ensayo de Dureza Rockwell C.

5.4.2- Ensayo de dureza Rockwell C

De la misma forma que en el caso anterior, se han realizado un total de 5 medidas de dureza por cada muestra de acero, de las cuales se ha extraído la media aritmética y la desviación estándar. Los resultados se muestran a continuación:

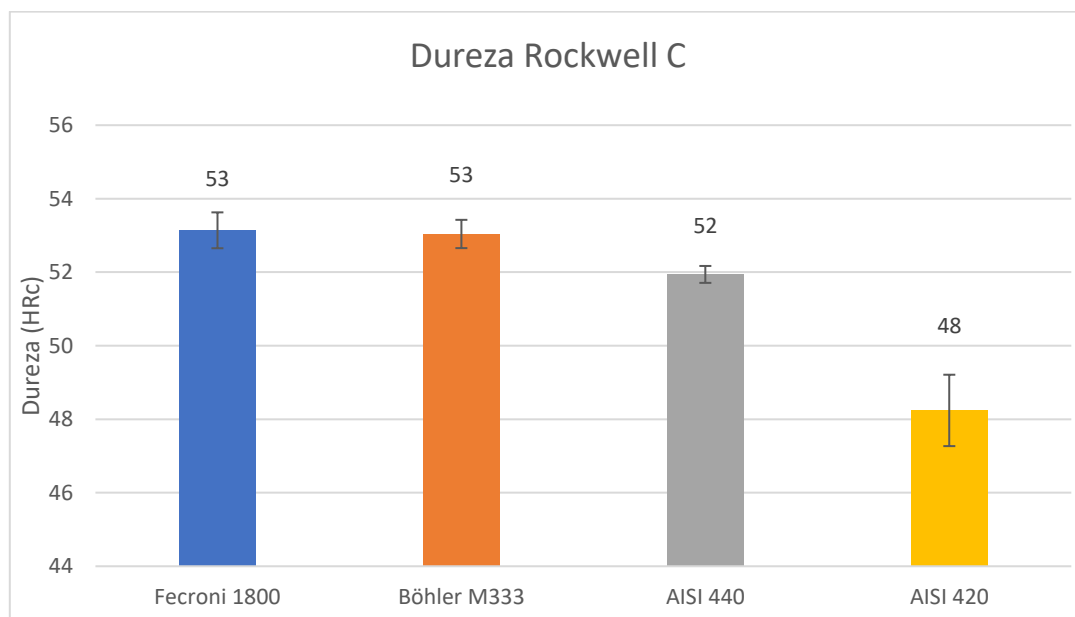


Figura 83: representación de las durezas obtenidas (HRc).

Acero	Medida 1	Medida 2	Medida 3	Medida 4	Medida 5	Media (HRc)	Media (HRc)	SD
Fecroni 1800	54	52,8	52,9	53	53	53,14	53	0,49
Böhler M333	52,5	53,3	52,9	53,5	53	53,04	53	0,38
AISI 440	52,1	51,9	51,6	52,2	51,9	51,94	52	0,23
AISI 420	48,2	46,6	48,5	48,9	49	48,24	48	0,97

Tabla 17: resultados de las medidas de Dureza Rockwell C (HRc)

En primer lugar, se puede observar que las durezas HRc obtenidas tras el ensayo corresponden con los respectivos valores conocidos a priori, tal y como se muestra en los Apartados 3.1.1 a 3.1.4. Por lo tanto, son datos que en un principio presentan cierto sentido.

En los resultados obtenidos se observa que los aceros Fecroni 1800, Böhler M333 y AISI 440 presentan un valor de dureza HRc y microdureza HV elevados frente al del acero AISI 420. En el caso del AISI 420, al tratarse de un acero con bajo contenido en carbono, es de esperar que posea una dureza inferior. La siguiente expresión lo afirma:

$$\frac{c}{a} = 1 + 0,045 \cdot (\%C)$$

La anterior relación [5] confirma que cuanto menor sea el contenido en carbono del acero, menor será la relación de dimensiones de la celda BCT ($a = b \neq c$), disminuyendo así su dureza. Para el caso de los aceros con alto contenido en carbono ocurre lo contrario, un aumento de la tetragonalidad conlleva un aumento de la dureza.

Sin embargo, hay que resaltar el caso del Böhler M333 que, pese a tratarse del segundo acero con menor concentración de carbono (0,20%) presenta un valor elevado de dureza HRc. En este caso cabe decir que, como ya se notificó al identificar la microestructura, se realizó un tratamiento térmico con un enfriamiento moderado ($\lambda \approx 8$). De esta forma se obtiene una microestructura que garantiza dicha dureza y que, coincide con los datos a la vez aportados por el ensayo de microdureza Vickers [6] para dicho grado de enfriamiento.

Por otro lado, cabe destacar la presencia de carburos de cromo en las microestructuras de los aceros Fecroni 1800 y AISI 440. Se tratan de compuestos cerámicos que presentan una muy elevada dureza (2000-2200 HV, [52]) y que por ende dota de dureza a los aceros en detrimento de pérdidas de otras propiedades, entre ellas, las anticorrosivas.

6.- CONCLUSIONES

En el trabajo realizado se ha tenido como objetivo elaborar un análisis comparativo de las propiedades anticorrosivas y mecánicas de cuatro aceros inoxidable martensíticos. Al mismo tiempo se ha tratado de buscar una correlación de los resultados obtenidos de dichos ensayos con la microestructura característica de cada uno de ellos, que a su vez ha sido revelada a través de técnicas de caracterización tales como XRD (Difracción de Rayos X), GDOES o microscopía óptica entre otros.

Por otro lado, los aceros se han presentado con una aplicación concreta; la extensión de cola/adhesivo por una superficie. Dicho ejercicio se realiza a través de una cuchilla, por lo que es necesario que dicho útil responda adecuadamente a las sollicitaciones mecánicas que se planteen y al entorno corrosivo que pueda generar el recubrimiento adhesivo a extender. Es por ello por lo que los aceros inoxidable martensíticos se presentan como una buena solución a dicha aplicación, combinando una resistencia a la corrosión buena con unas excelentes propiedades mecánicas fruto del tratamiento térmico.

Los cuatro aceros están clasificados como dos aceros de composición estándar (AISI 440 y AISI 420) y dos aceros producidos por empresas particulares (Fecroni® 1800 y Böhler M333). Además, no se han presentado datos iniciales sobre las características del tratamiento térmico realizado en ellos, por lo que juzgar las propiedades microestructurales ha sido de compleja dificultad, habiendo que apoyarse en bibliografía ya existente y en la combinación de todos los ensayos realizados en colaboración con AIN (Asociación de la Industria Navarra).

Respecto a los ensayos para determinar el comportamiento de los aceros frente a corrosión, cabe decir que son aquellos que se han realizado con mayor detenimiento ya que las propiedades anticorrosivas son las limitantes. Se recuerda que existen aceros inoxidable con mejor respuesta en entornos corrosivos, como, por ejemplo, los aceros inoxidable martensíticos.

Finalmente, los ensayos relativos a determinar las propiedades mecánicas tal vez se hayan quedado escasos, ya que únicamente se han realizado ensayos de Dureza Rockwell y Microdureza Vickers. Esto ha venido condicionado por los equipos disponibles en el laboratorio. Dada la aplicación concreta de los aceros en el entorno industrial hubiera sido interesante realizar ensayos de fatiga (debido a las cargas cíclicas a las que se somete la cuchilla) o ensayos para determinar otras propiedades como energía de impacto o la tenacidad.

Con todo lo mencionado se ha realizado un estudio completo acerca de los cuatro aceros disponibles, y que tras la experimentación se ha llegado a conclusiones como las que se muestra a continuación:

- El acero Fecroni® 1800, tras los resultados revelados por el GDOES, se trata de un acero con un contenido medio-alto de carbono (0,54%). Comparando las imágenes de microscopía óptica obtenidas presentan una gran similitud con las relativas al AISI 440, distinguiéndose las mismas fases aparentemente. Dado que la microscopía óptica no es suficiente, los difractogramas de ambos aceros presentan coincidencias en picos de menor intensidad que, tras consultar material relativo al AISI 440, confirma que se trata de carburos de cromo. Los carburos de cromo distinguidos son de composición Cr_7C_3 y $Cr_{23}C_6$, siendo ambos de forma esferoidal y los primeros mencionados de mayor tamaño. La aparición de estos se asocia al proceso de enfriamiento del tratamiento térmico, provocando que los carburos no se difundieran en la matriz martensítica.
- Por otro lado, los aceros Böhler M333 y AISI 420 se tratan de aceros de un bajo contenido de carbono, presentando una microestructura muy diferente a los de mayor fracción de carbono. Cabe destacar la ausencia de precipitados en forma de carburos puesto que el cromo se ha disuelto en la matriz martensítica. Además, en estos aceros se observa con mayor nitidez la forma de agujas característica de los aceros martensíticos, pero con la geometría típica obtenida tras un revenido.
- La presencia de precipitados en forma de carburos de cromo resulta determinante en las propiedades anticorrosivas de los aceros. El cromo disuelto en la matriz hierro-carbono a una temperatura determinada puede reaccionar con el carbono existente dando lugar a carburos $Cr_{23}C_6$ proeutectoides. Dicho carburo es origen de corrosión intergranular. Además, dado que parte del cromo se encuentra integrado en los carburos, el cromo libre disuelto en la matriz Fe-C no reacciona tanto con el medio para formar la película pasiva de óxidos de cromo, por lo que el material es más susceptible a la corrosión por picadura. En definitiva, la presencia de carburos de cromo es perjudicial para los aceros, haciendo que disminuya su resistencia a la corrosión. Los resultados de los ensayos electroquímicos lo corroboran: los aceros Fecroni® 1800 y AISI 440 poseen peores propiedades anticorrosivas que los aceros Böhler M333 y AISI 420, donde la precipitación de los carburos no se dio. Los resultados además muestran la misma tendencia en ambos electrolitos (0,5% y 3,5% de $NaCl$)
- Además de la presencia o ausencia de carburos en la microestructura del acero, existen otros parámetros que determinan las propiedades anticorrosivas de los aceros, como puede tratarse del acabado superficial o de la presencia de quemaduras a causa de la fricción en el corte de muestras.

- La forma de las picaduras producidas por corrosión localizada varía en función del electrolito empleado: para la mayor concentración de cloruro sódico (3,5%) se han obtenido picaduras de menores dimensiones mientras que para el electrolito de 0,5% se han obtenido picaduras de una mayor profundidad. Se acusa este fenómeno al tiempo de computación de los ensayos de *pitting*, siendo mayores en el segundo caso.
- Por otro lado, respecto a la dureza de los aceros cabe decir que aquellos aceros que presentan una mayor fracción de carbono se muestran como aceros más duros. La tendencia de los resultados es la misma en el ensayo de Microdureza Vickers y Dureza Rockwell: los aceros Fecroni® 1800 y AISI 440 presentan un valor de dureza mayor en comparación al obtenido para el acero AISI 420. Respecto al Böhler M333, aun siendo bajo en carbono, se han obtenido unos valores de dureza competentes con los obtenidos para los aceros de mayor porcentaje de carbono. Se acusa dicho resultado a características del enfriamiento tras temple que, tras leer bibliografía y analizar los resultados propios obtenidos, podría tratarse de un enfriamiento continuo con un factor aproximado $\lambda \approx 8$.

En resumen, si bien todos los aceros inoxidable martensíticos analizados resultarían aptos para la aplicación descrita, se observan diferencias de comportamiento en los ensayos de corrosión y mecánicos. Los aceros con mayor porcentaje de carbono han resultado más susceptibles a corrosión localizada, a la vez que han presentado un elevado valor de dureza. Por el otro lado, los aceros con un bajo contenido en carbono se han comportado mejor en los ensayos electroquímicos de corrosión, pero en cambio en los ensayos de dureza no han estado a la altura de los que poseen una mayor concentración de carbono. Finalmente, habría que mencionar que, en vista a los resultados obtenidos, el acero Böhler M333 es el que presenta un mejor equilibrio entre las propiedades mecánicas y anticorrosivas.

7.- REFERENCIAS

- [1] www.joanbonetm.wordpress.com, "Historia del acero inoxidable", Joan Bonet engineering.
- [2] Pedro J. Rivero, Metalurgia y Metalotecnia, "Aleaciones férreas: parte I"
- [3] www.valbruna.com.mx, "Aceros inoxidables martensíticos"
- [4] G. E. Totten, "Dieter, Steel Heat Treatment," pp. 1–12, 2006.
- [5] G. F. Vander Voort and G. M. Lucas, "Metallography and Microstructures of Stainless Steels and Maraging Steels" *Metallogr. Microstruct.*, no. September, pp. 670–700, 2018.
- [6] www.bohler-edelstahl.com, "Plastic mould steel, Böhler M333", catálogo de aceros
- [7] Ibarra, M., Núñez, E., & Huerta, J. (2010). "Manual Aceros Inoxidables". *Indura*, marzo, 21–24.
- [8] www.corrosionpedia.com, "Chromium Carbide"
- [9] The European Stainless Steel Development Association, "Pickling and Passivating Stainless Steel", 2007.
- [10] Nickel Development Institute, courtesy of American Iron and Steel Institute, "Design guidelines for the selection and use of stainless steel", 1986.
- [11] www.rovalma.com, "Fecroni®-1800, Remelted Stainless Steel with Enhanced Corrosion Resistance and Optimal Combination of Wear Resistance and Toughness", catálogo de aceros.
- [12] Mitsubishi Carbides, "Cómo interpretar las plaquitas estándar de torneado de CBN y PCD", 2016
- [13] F. C. Gómez de León Hijes, D. J. Alcaraz Lorente, "Manual básico de corrosión para ingenieros", pp. 7-47, 2004.
- [14] E. Otero Huerta, "Corrosión y degradación de materiales", 2001
- [15] Taylor, C. D., Lu, P., Saal, J., Frankel, G. S., & Scully, J. R. (2018). "Integrated computational materials engineering of corrosion resistant alloys". *Npj Materials Degradation*, 2(1).
- [16] Guitrau, E.B., The EDM Handbook, Ed. Hanser Gardner Publications, Cincinnati (Ohio), 1997
- [17] Janssen, Z., & Hooke, R. (n.d.). Microscopía. *Wikipedia*, 1–3.

- [18] Guerra, F. J. D. (2004). Técnicas de microscopía óptica. *Arbor*, 177(698), 225–258.
- [19] Kisasoz, A., Karaaslan, A., & Bayrak, Y. (2017). Effect of etching methods in metallographic studies of duplex stainless steel 2205. *Metal Science and Heat Treatment*, 58(11–12), 704–706.
- [20] Small, K.B., Englehart D. A., & Christman, T. A. (2008). "Guide to etching specialty alloys". *Advanced Materials and Processes*.
- [21] www.templeindustrialesalcala.es, "Estabilizado del acero"
- [22] www.etchants.uk, "Vilella's Reagent"
- [23] Pedro J. Rivero, Metalurgia y Metalotecnia, "Introducción a la materiales metálicos (parte IV)
- [24] Kaliva, M., & Vamvakaki, M. (2020). Chapter 17 - Nanomaterials characterization. In *Polymer Science and Nanotechnology*. Elsevier Inc.
- [25] www.eltamiz.com, "Premios Nobel-Física 1915 (William Henry Bragg y William Lawrence Bragg), 2013.
- [26] www.spectruma.de, "GDOES theory"
- [27] Michler, J., Aeberhard, M., Velten, D., Winter, S., Payling, R., & Breme, J. (2004). "Depth profiling by GDOES: application of hydrogen and d. c. bias voltage corrections to the analysis of thin oxide films". 448(03), 278–283.
- [28] Eduardo, M., Mendez, M., & Espericueta, E. (2012). "Uso del microscopio confocal para la caracterización dimensional en micromecanizados (step height)". *Ingeniería Mecánica. Tecnología y Desarrollo*, 4(2), 073–080.
- [29] Minsky, M. (2011). Microscopio confocal. *Wikipedia*, 1-2
- [30] Alfaro, M., & Alfaro, I. (2017). Construcción de un potenciostato de bajo costo para estudios de inhibición de corrosión de acero: determinación del potencial de corrosión y mediciones cronoamperométricas. *Educacion Quimica*, 28(4), 269–274.
- [31] www.cristinacastrosoniacepeda.blogspot.com, "Tipos de electrodos"
- [32] www.gamry.com, "Review of the basis of electrochemical corrosion"
- [33] www.metrohm.com/es, "Metrohm whitepaper: basics of potentiometry"

- [34] Kouřil, M., Novák, P., & Bojko, M. (2006). Limitations of the linear polarization method to determine stainless steel corrosion rate in concrete environment. *Cement and Concrete Composites*, 28(3), 220–225.
- [35] ASTM G102-89(2015), Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements, ASTM International
- [36] Hernandez, L., & Romero, D. (2016). Análisis microestructural de los aceros inoxidable AISI 316, 420 y 430 utilizando la técnica de metalografía a color. *Thesis*, 1–195.
- [37] ISO 6507-1 (2005), Metallic Materials-Vickers hardness test, International Organisation of Standardization (ISO)
- [38] ISO 6508-1 (2005), Metallic Materials-Rockwell hardness test, International Organisation of Standardization (ISO)
- [39] Subbiah, R., Lokesh, K., Singh, S. K., Chatterjee, S., & Eswaraiah, D. (2019). Investigation on microstructure and mechanical properties of treated aisi 440 steel by tempering process -A review. *Materials Today: Proceedings*, 18, 2802–2805.
- [40] Perko, J., Redl, C., & Leitner, H. (2009). Influence of heat treatment on the microstructure and toughness of böhler m333 isoplast steel. *Metallurgia italiana*, 101(4), 3–7.
- [41] García de Andrés, C. (2014). Continuous Cooling Transformations in Martensitic Stainless Steels.
- [42] www.engineeringenotes.com (2018), "Austenitic Grain-Size of Steel/Metallurgy", Jayanti, S.
- [43] Kwok, C. T., Lo, K. H., Cheng, F. T., & Man, H. C. (2003). Effect of processing conditions on the corrosion performance of laser surface-melted AISI 440C martensitic stainless steel. *Surface and Coatings Technology*, 166(2–3), 221–230.
- [44] Scheuer, C. J., Possoli, F., Borges, P. C., Cardoso, R. P., & Brunatto, S. F. (2019). AISI 420 martensitic stainless steel corrosion resistance enhancement by low-temperature plasma carburizing. *Electrochimica Acta*, 317, 70–82.
- [45] Alam, M. K., Mehdi, M., Urbanic, R. J., & Edrissy, A. (2020). Mechanical behaviour of additive manufactured AISI 420 martensitic stainless steel. *Materials Science and Engineering A*, 773.

- [46] ASTM G3-14(2019), Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing, ASTM International.
- [47] Morshed-Behbahani, K., Zakerin, N., Najafisayar, P., & Pakshir, M. (2021). A survey on the passivity of tempered AISI 420 martensitic stainless steel. *Corrosion Science*, 183
- [48] Pan, L., Kwok, C. T., & Lo, K. H. (2019). Enhancement in hardness and corrosion resistance of AISI 420 martensitic stainless steel via friction stir processing. *Surface and Coatings Technology*, 357(July 2018), 339–347.
- [49] UNE-EN ISO 17475:2009, Corrosión de metales y aleaciones. Métodos de ensayo electroquímicos. Directrices para realizar la medición de polarización potencioestática y potenciodinámica. (ISO 17475:2005/Cor 1:2006), International Organization of Standardization.
- [50] Martínez Gutiérrez, J., Lluveras Pérez, E. M., & Marrero Águila, R. (2019). Comportamiento de la rugosidad superficial del acero luego de exposición natural en exterior e interior. *Revista U.D.C.A Actualidad & Divulgación Científica*, 22(1), 1–10
- [51] Rodriguez, Y., & Blázquez. (2001). Influencia del acabado superficial en la permeación de hidrógeno del acero API 5L-X52. *Revista de Metalurgia*, c, 30–38.
- [52] www.ibccoatings.com, "Chromium Carbide Coatings"

ANEXOS

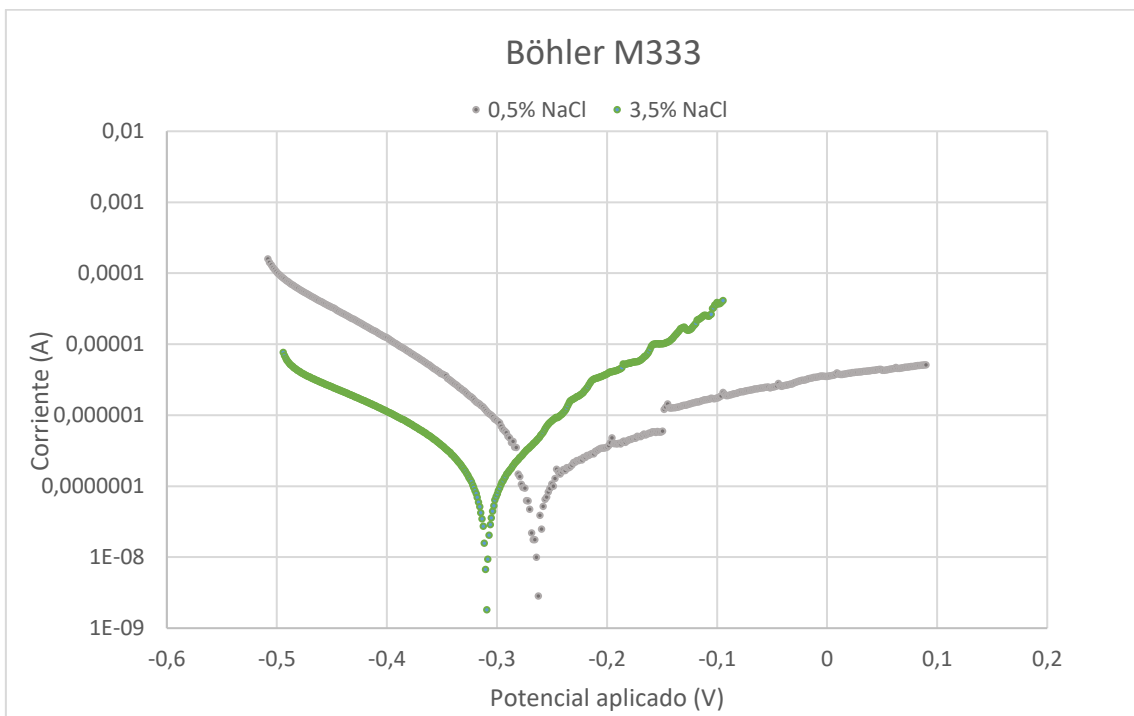
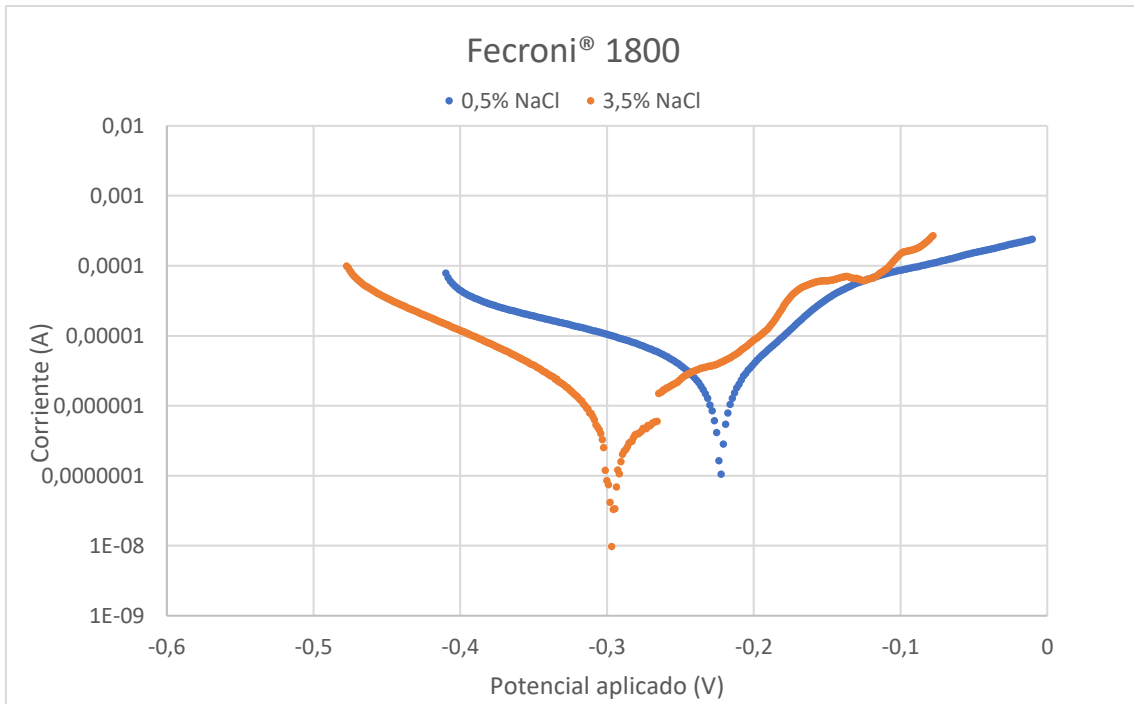
Anexo I: resultados obtenidos del ensayo de potenciometría (Tafel)

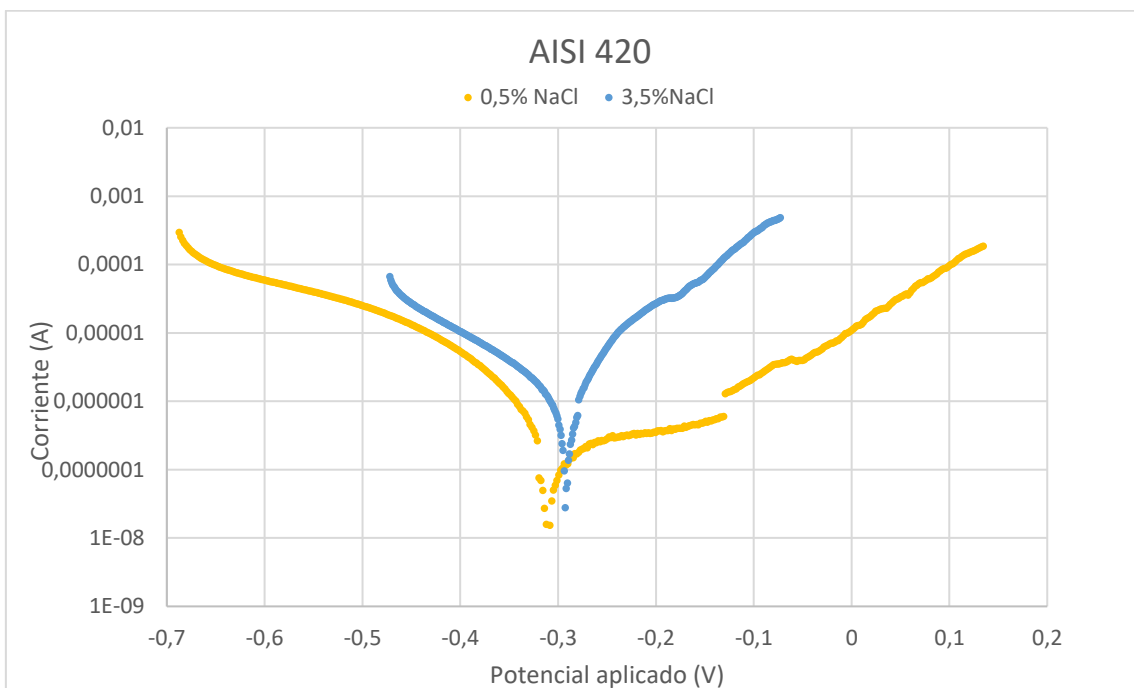
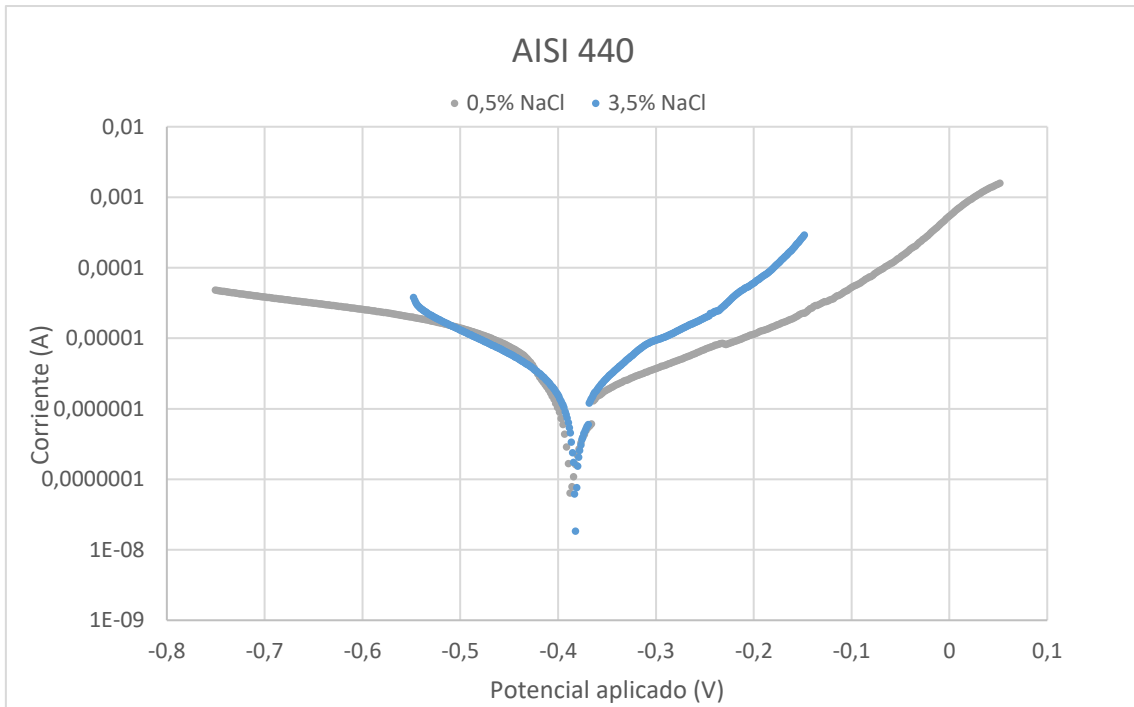
Anexo II: listado de las picaduras identificadas con microscopía confocal

Anexo III: valores del parámetro de rugosidad Ra en probetas de corrosión

ANEXO I

Resultados obtenidos del ensayo de potenciometría (Tafel)





ANEXO II

Listado de las picaduras identificadas con microscopía confocal

ELECTROLITO CON CONCENTRACIÓN 0,5% NaCl									
Nombre acero	Referencia	$E_{free} (mV)$	$E_r (mV)$	$E_U = 5 \frac{mA}{cm^2} (mV)$	PICADURA				
					Ref. picadura	$x_{max} \cdot y_{max} (\mu m)$	Área aprox. (μm^2)	$z_{max} (\mu m)$	$\bar{z}_{max} (\mu m)$
FECRONI 1800	A1	-205	-21,8	454	1	212,13 · 141,02	23046	10	16,33
					2	504,85 · 55,53	28017	30	
					3	480,8 · 62,85	30218	9	
	A2	-165	-21	404	1	121,71 · 134,46	13009	46	34,17
					2	70,22 · 79,99	4300	30	
					3	57,76 · 84,96	3848	30	
BOHLER M333	C1	-60	111	588	4	106,98 · 90,78	7389	36	12
					5	128,46 · 133,20	13273	44	
					6	181,96 · 146,39	2016	19	
	C2	-85	118	562	1	187,64 · 264,29	40591	10	11
					2	337,98 · 203,17	51500	14	
					3	271,98 · 151,51	30905	12	
AISI 440	E1	-240	-60	434	1	162,65 · 195,26	25407	15	14,75
					2	190,28 · 161,61	24600	9	
					3	117,78 · 118,36	10895	9	
	E2	-139	-20	396	1	428,18 · 197,19	42216	16	15,25
					2	311,8 · 279,7	43605	15	
					3	259,49 · 323,99	42036	14	
AISI 420	G1	-97,6	224,6	752	4	182,38 · 267,12	24358	14	83
					1	371,89 · 384,66	112696	18	
					2	387,45 · 405,53	123403	17	
	G2	-150	55,2	660	3	416,22 · 352,47	113411	12	85
					4	463,86 · 488,82	226744	14	
					1	66,03 · 82,66	5458	60	
G1	-97,6	224,6	752	2	76,89 · 83,13	6391	94	83	
				3	143,33 · 131,31	18820	95		
				1	101,77 · 105,92	10779	85		

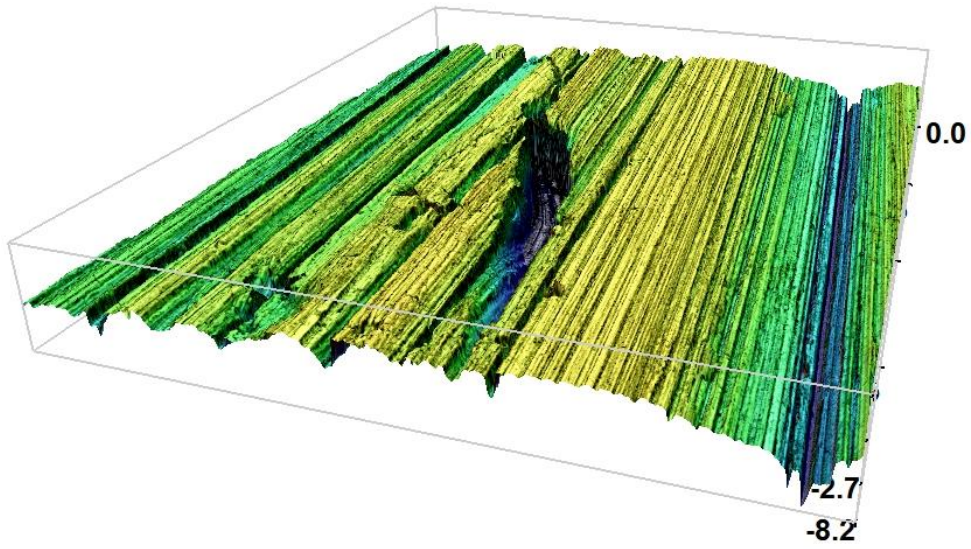


Figura II - 1: picadura 2 de la muestra A1 (0,5% NaCl)

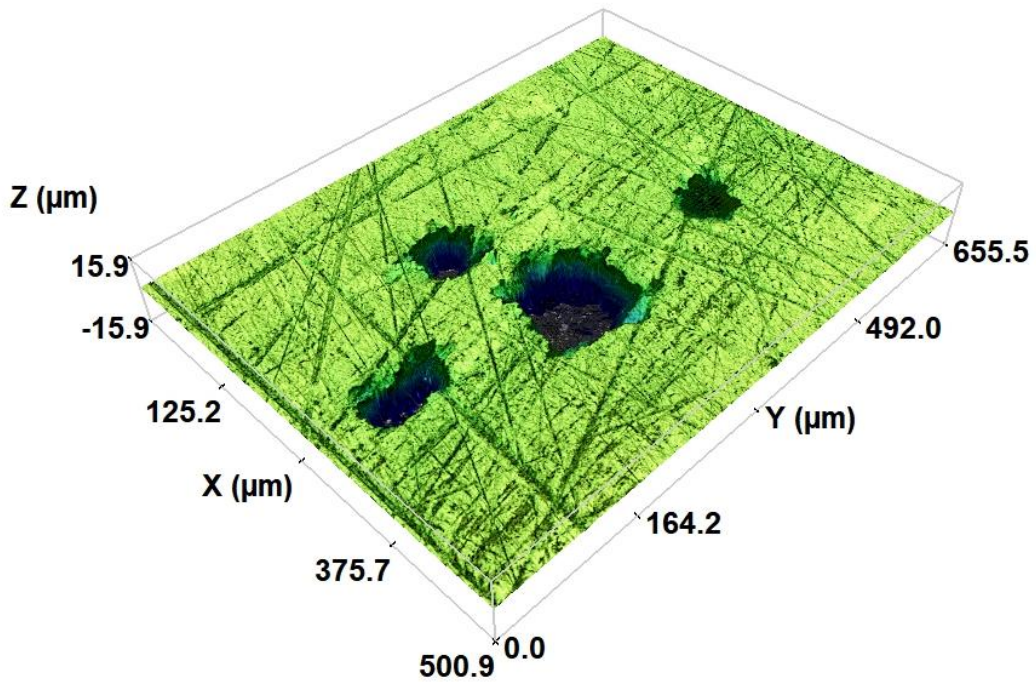


Figura II - 2: picadura 1 de la muestra A2 (0,5% NaCl)

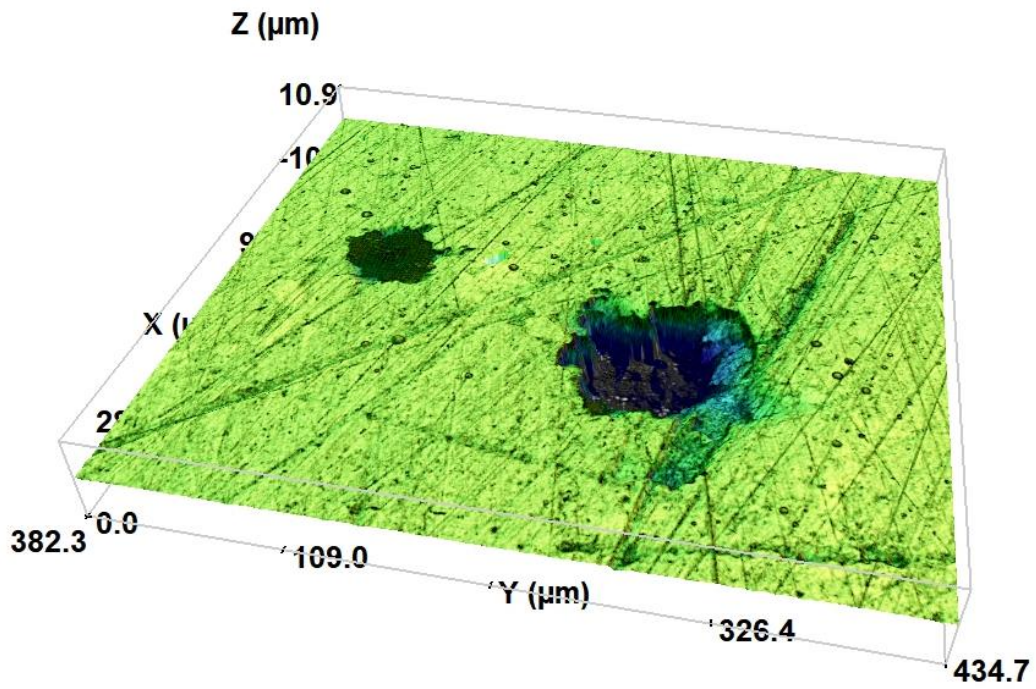


Figura II - 3: picadura 4 de la muestra A2 (0,5% NaCl)

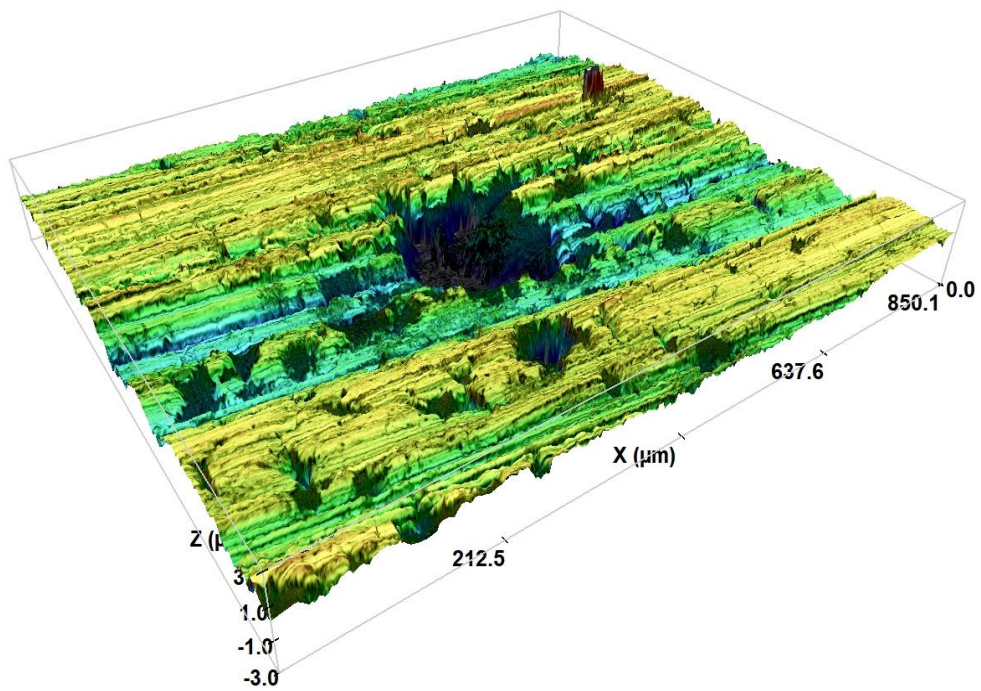


Figura II - 4: picadura 1 de la muestra C1 (0,5% NaCl)

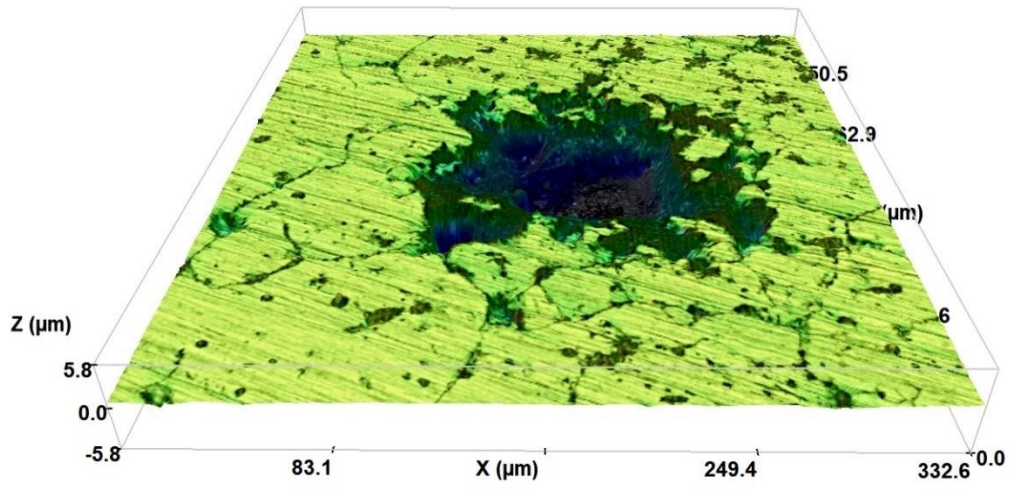


Figura II - 5: picadura 1 de la muestra C2 (0,5% NaCl)

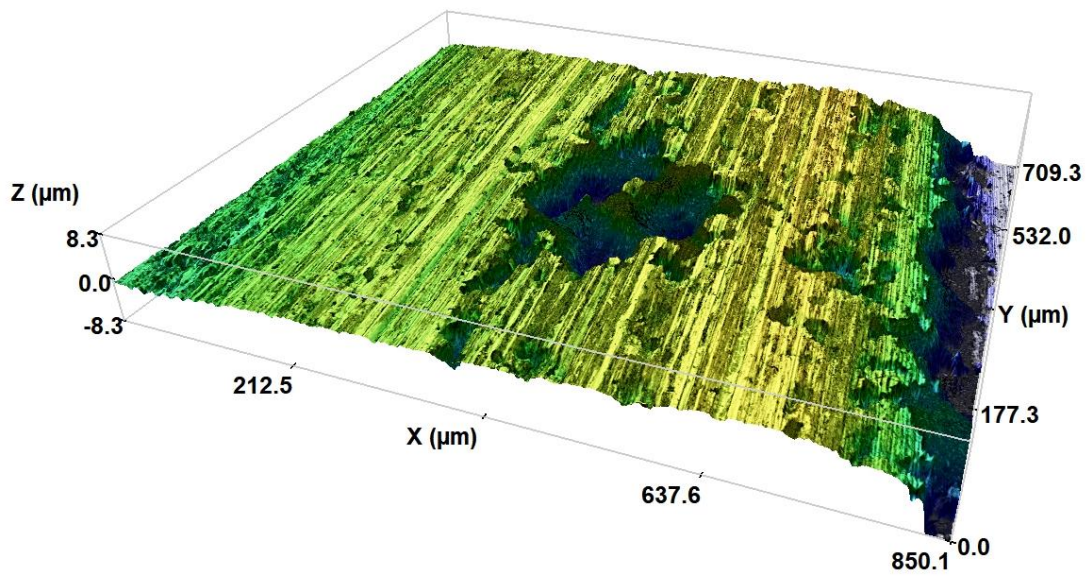


Figura II - 6: picadura 3 de la muestra E1 (0,5% NaCl)

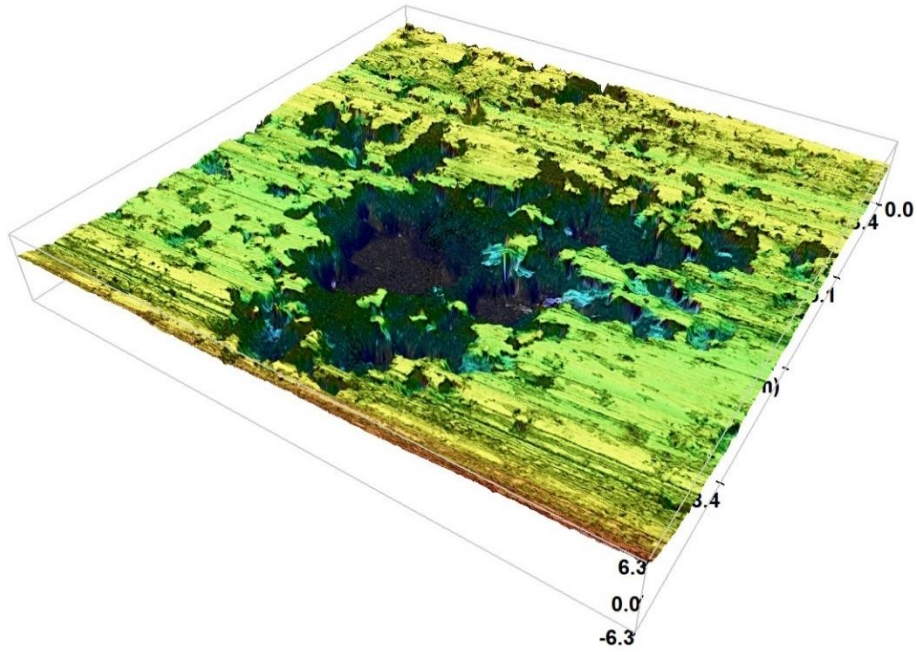


Figura II - 7: picadura 4 de la muestra E1 (0,5% NaCl)

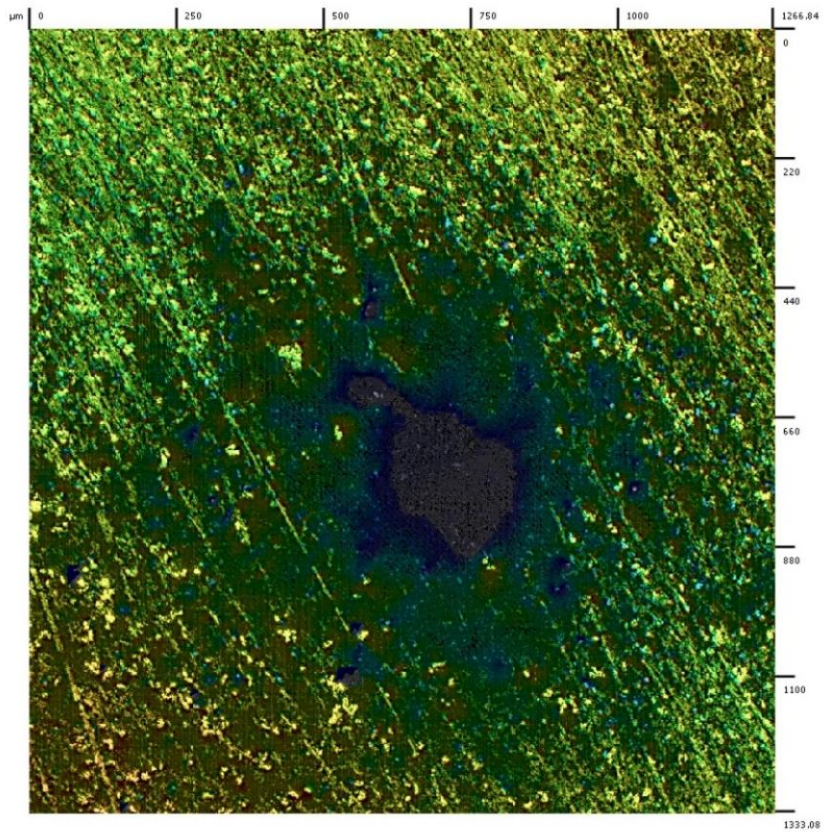


Figura II - 8: picadura 1 de la muestra E2 (0,5% NaCl)

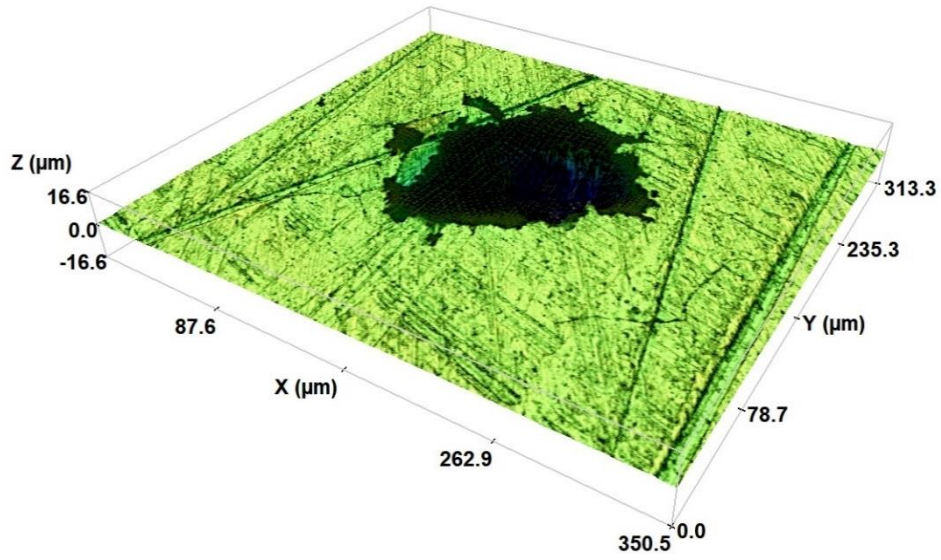


Figura II - 9: picadura 1 de la muestra G1 (0,5% NaCl)

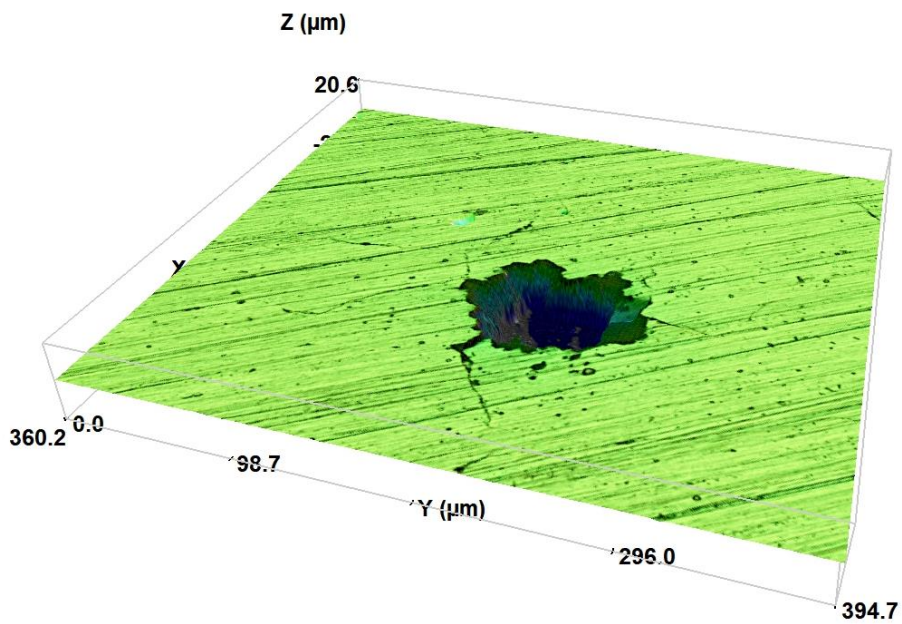


Figura II - 10: picadura 2 de la muestra G1 (0,5% NaCl)

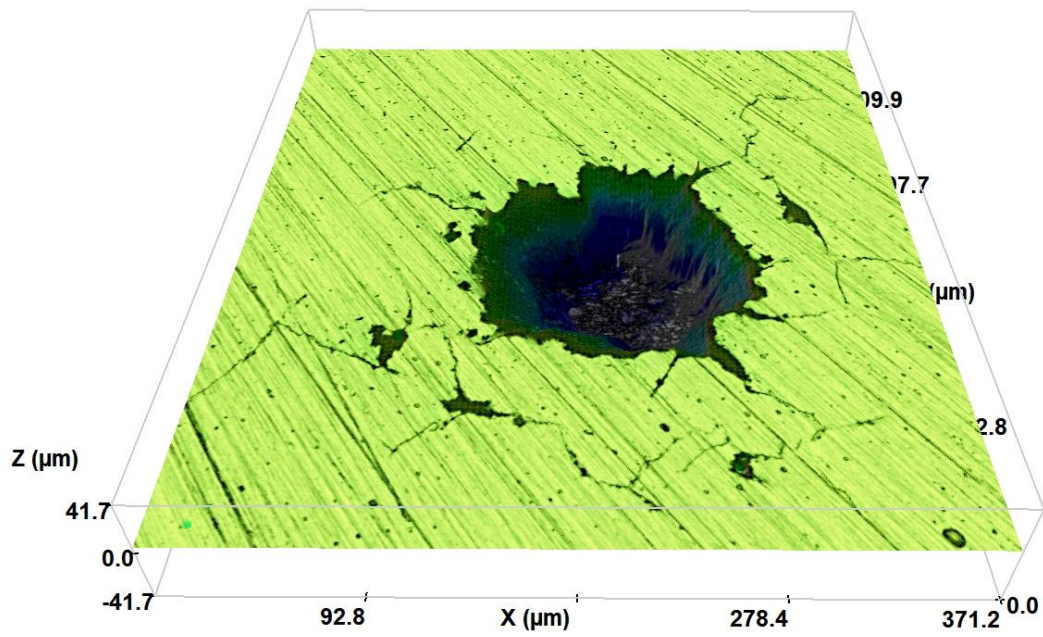


Figura II - 11: picadura 3 de la muestra G1 (0,5% NaCl)

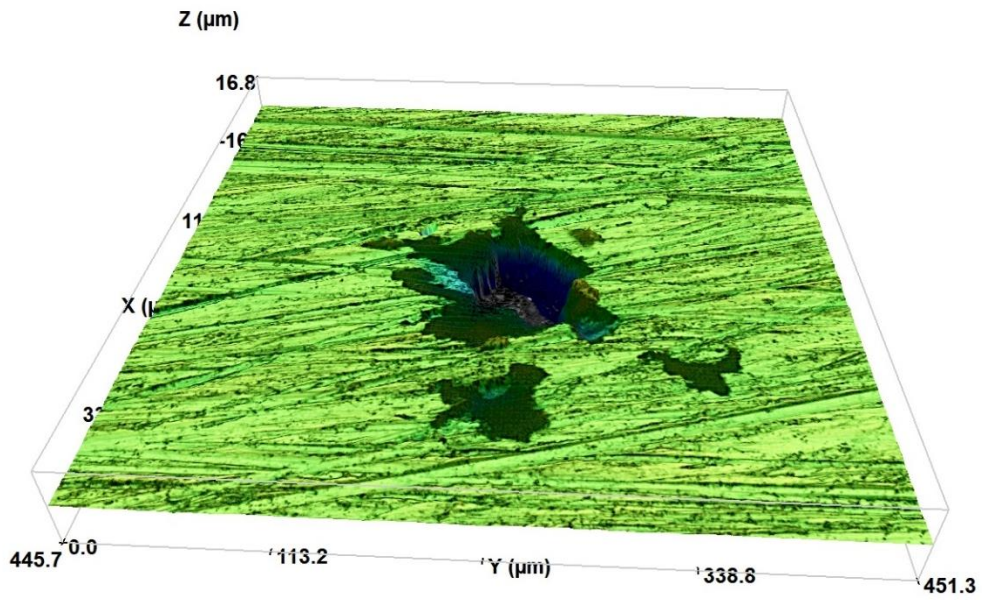


Figura II - 12: picadura 1 de la muestra G2 (0,5% NaCl)

ELECTROLITO CON CONCENTRACIÓN 3,5% NaCl									
Nombre acero	Referencia	E_{free} (mV)	E_r (mV)	$E_j = 5 \frac{mA}{cm^2}$ (mV)	PICADURA				
					Ref. picadura	$x_{max} \cdot y_{max}$ (μm)	Area aprox. (μm^2)	z_{rmax} (μm)	\bar{z}_{rmax} (μm)
FECRONI 1800	A1	-264	-124,2	28,8	1	264,51 · 207,81	54965	15	16,5
					2	349,48 · 120,11	41976	18	
	A2	-240	-59,6	75,8	1	130,74 · 66,42	7632	4,5	4,75
					2	62,57 · 67,08	3318	5	
BOHLER M333	C1	-189	-89,2	89	1	60,97 · 62,46	2922	5,5	8,25
					2	98,13 · 48,28	4737	11	
					1	195,63 · 61,72	12074	16	
	C2	-242	-78,4	86,6	2	283,51 · 88,91	25206	10	13,75
					3	181,31 · 92,08	16680	15	
					4	197,94 · 48,49	9598	14	
AISI 440	E1	-353	-200	-7,6	1	37,87 · 39,35	1134	6	6
					1	181,83 · 183,93	25730	18	
	E2	-250	-144	55,4	2	316,30 · 65,46	20704	13	15,5
					1	67,29 · 126,11	8485	32	
AISI 420	G1	-184	-31,6	80	2	132,33 · 98,43	13025	30	29,75
					3	115,21 · 56,58	6518	17	
					4	128,81 · 148,75	19160	40	
					1	48,86 · 94,57	4620	7,5	
	G2	-180	-30	137	2	107,68 · 256,75	27646	18	20,88
					3	263,80 · 59,96	15819	10	
					4	95,32 · 162,36	15476	48	
					4	95,32 · 162,36	15476	48	

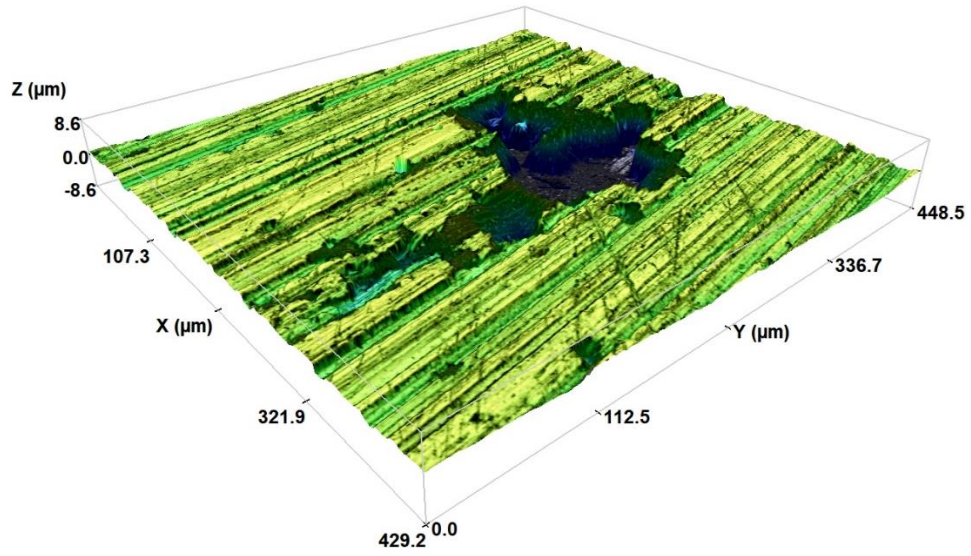


Figura II - 13: picadura 1 de la muestra A1 (3,5% NaCl)

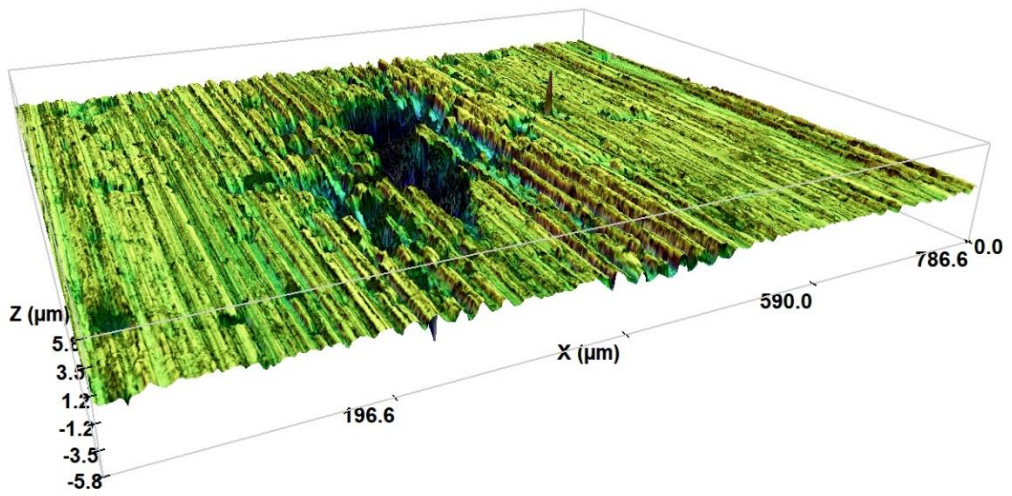


Figura II - 14: picadura 2 de la muestra A1 (3,5% NaCl)

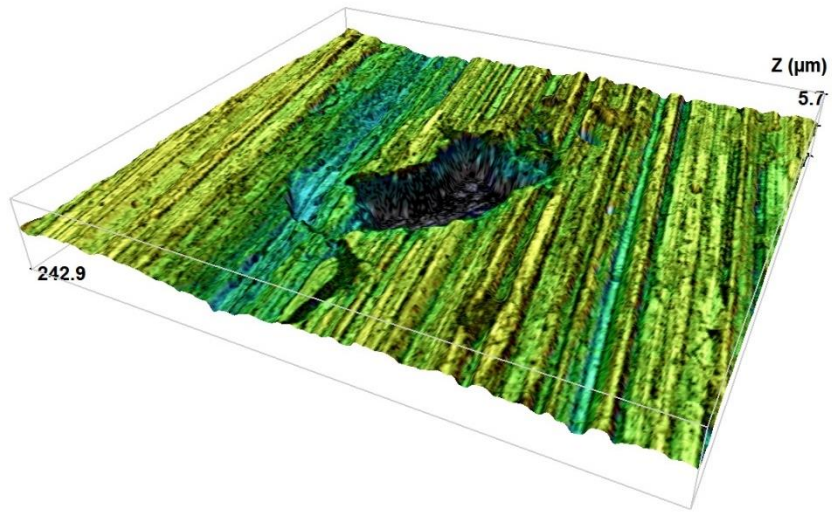


Figura II - 15: picadura 2 de la muestra C1 (3,5% NaCl)

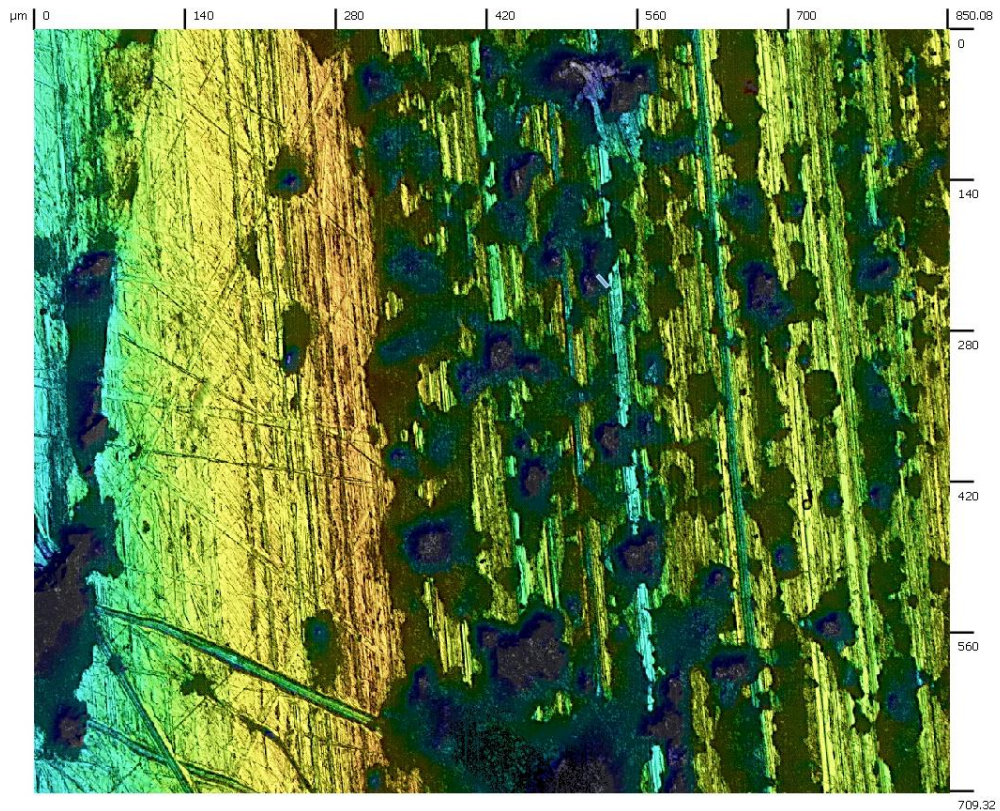


Figura II - 16: zona con picaduras en la muestra C2 (3,5% NaCl)

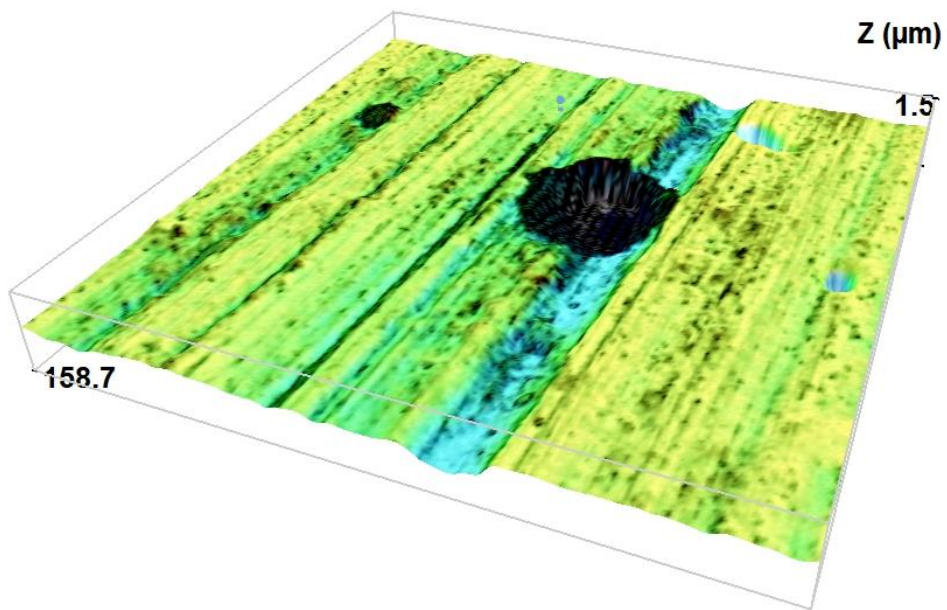


Figura II - 17: picadura 1 de la muestra E1 (3,5% NaCl)

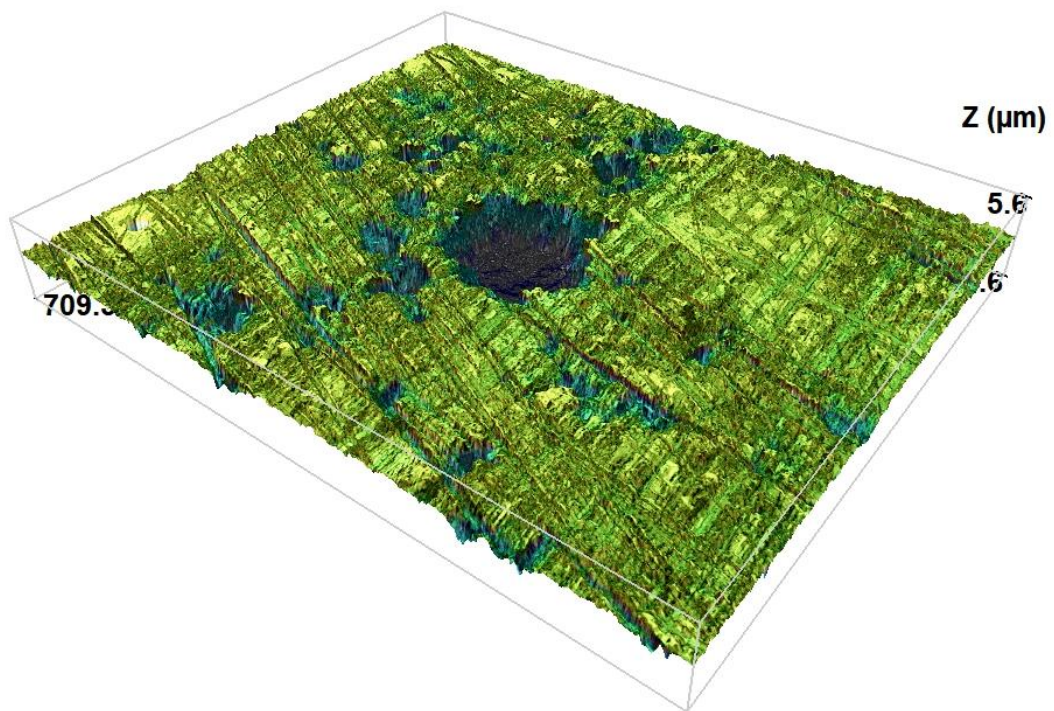


Figura II - 18: picadura 2 de la muestra E2 (3,5% NaCl)

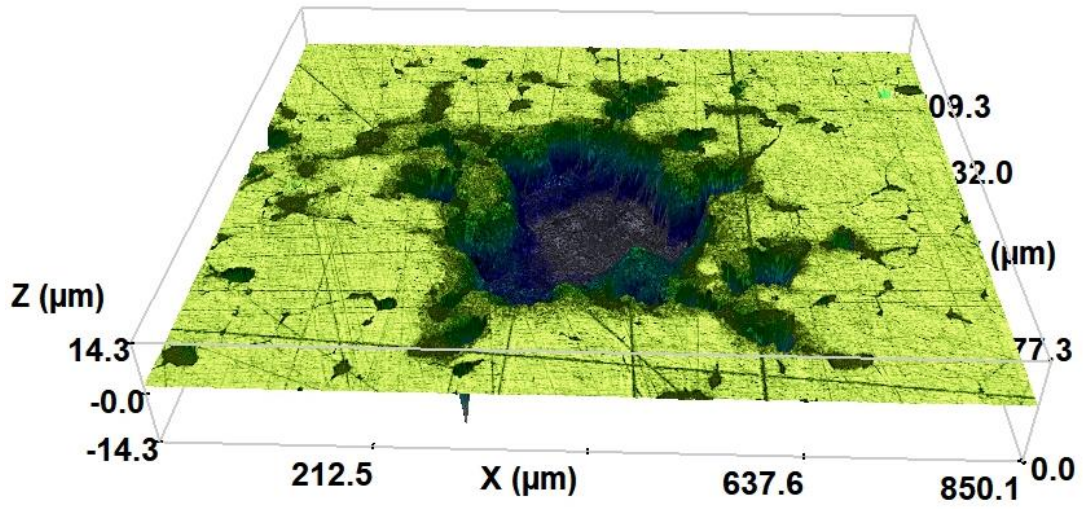


Figura II - 19: picadura 2 de la muestra G1 (3,5% NaCl)

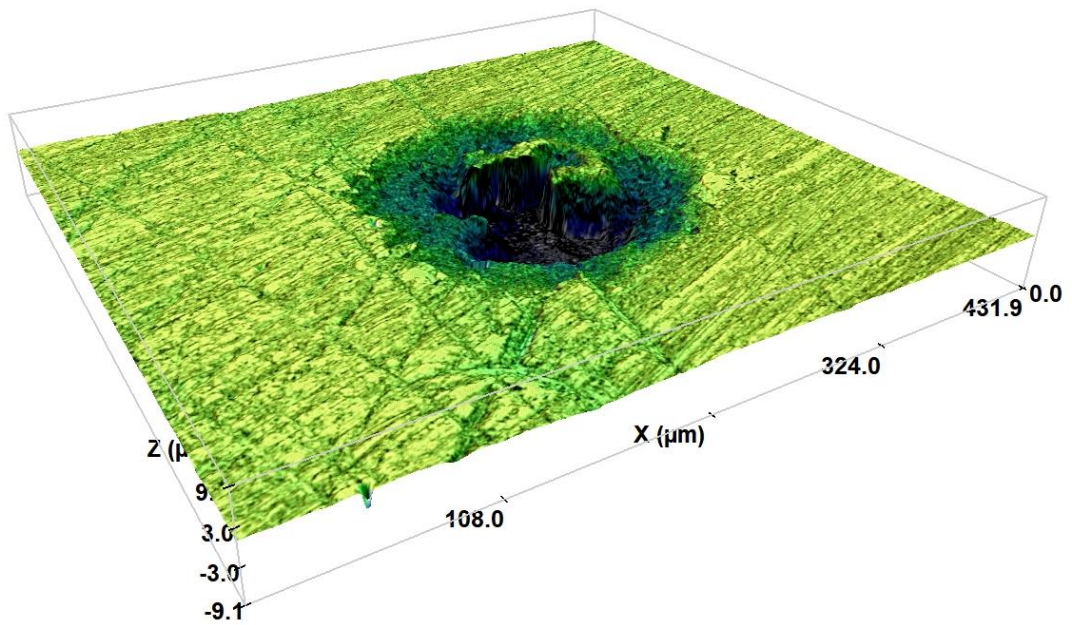


Figura II - 20: picadura 4 de la muestra G2 (3,5% NaCl)

Anexo III

Valores del parámetro de rugosidad Ra en probetas de corrosión

Muestra	Medida 1	Medida 2	Medida 3	Medida 4	Medida 5	MEDIA (μm)	SD
A	1,2	0,78	0,95	0,65	0,45	0,806	0,29
C	0,89	0,78	0,9	1,23	1,12	0,984	0,18
E	0,86	0,87	1,32	0,9	0,79	0,948	0,21
G	1,12	0,99	1	0,66	0,78	0,91	0,19

Tabla III - 1: valores de Ra de probetas para Tafel (0,5% NaCl)

Muestra	Medida 1	Medida 2	Medida 3	Medida 4	Medida 5	MEDIA (μm)	SD
1A	1,19	0,5	0,91	0,92	1,28	0,96	0,30
2A	0,5	0,75	0,54	0,59	1,16	0,708	0,27
1C	0,39	0,98	0,44	1,26	1,33	0,88	0,44
2C	1,09	1,28	1,06	0,88	0,7	1,002	0,22
1E	1,23	0,55	0,84	0,85	0,96	0,886	0,25
2E	0,76	1,1	0,83	1,4	0,72	0,962	0,29
1G	1,22	0,73	0,52	0,64	0,99	0,82	0,28
2G	1,18	0,88	1,16	0,67	0,89	0,956	0,21

Tabla III - 2: valores de Ra de probetas para pitting (0,5% NaCl)

Muestra	Medida 1	Medida 2	Medida 3	Medida 4	Medida 5	MEDIA (μm)	SD
A	1,02	1,23	0,76	0,8	1,1	0,982	0,20
C	0,93	0,8	0,78	1,15	1,35	1,002	0,24
E	1,23	1,44	0,98	0,78	0,85	1,056	0,27
G	1,1	0,78	0,65	0,7	0,89	0,824	0,18

Tabla III - 3: valores de Ra de probetas de Tafel (3,5% NaCl)

Muestra	Medida 1	Medida 2	Medida 3	Medida 4	Medida 5	MEDIA (μm)	SD
1A	1	1,01	0,89	1,12	1,23	1,05	0,13
2A	1,14	0,78	0,98	0,88	1,12	0,98	0,15
1C	0,93	0,8	0,78	1,15	0,87	0,906	0,15
2C	0,82	0,99	0,89	0,34	0,66	0,74	0,25
1E	1,02	1,33	0,67	0,65	0,83	0,9175	0,32
2E	0,91	0,95	0,87	1,02	1,12	0,974	0,10
1G	1,12	0,99	1	0,66	0,66	0,886	0,21
2G	1,1	0,54	0,67	1,03	0,77	0,822	0,24

Tabla III - 4: valores de Ra de probetas para pitting (3,5% NaCl)