

Comportamiento electroquímico de corrosión de un acero inoxidable sinterizado con diferentes adiciones de boro

Electrochemical behavior of corrosion of a sinterized stainless steel with different boron additions

José Ángel Cabral Miramontes^{1*}, Oscar Barceinas Sánchez², Facundo Almeraya Calderón¹,
José Chacón Nava¹, y Alberto Martínez Villafañe¹

¹ Centro de Investigación en Materiales Avanzados S. C. Chihuahua, México.

² Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada Querétaro, México. *jose.cabral@cimav.edu.mx

Fecha de recepción del artículo 14/11/2009; Fecha de aceptación del artículo: 14/12/2009

Resumen

La pulvimetalurgia (PM) es un método efectivo para fabricar piezas de alta calidad, precisas y a un bajo costo. Sin embargo, el uso de este tipo de materiales es limitado debido a su densidad de sinterizado más baja, que deteriora el comportamiento de la corrosión del producto final. El objetivo del trabajo fue determinar el comportamiento de corrosión en piezas de acero inoxidable 409Nb, sinterizadas y dopadas con diferentes contenidos de boro. El boro se adiciona para promover la formación de fase líquida durante la sinterización a una temperatura de 1,150 °C, con lo cual se consigue un aumento de la densidad, ya que es necesaria para mejorar la resistencia a la corrosión. Para este estudio se empleó la técnica de resistencia a la polarización lineal (RPL) y ruido electroquímico (RE) en potencial y en corriente. Las técnicas de RPL y RN fueron empleadas para conocer el comportamiento de corrosión de las muestras con y sin adiciones de boro en dos soluciones de prueba, 0.5M H₂SO₄ y 0.5M NaCl. Los resultados permitieron estimar la velocidad de corrosión y el posible mecanismo de corrosión de las muestras sinterizadas. Los resultados indican que las muestras con adiciones de boro son más susceptibles a la corrosión debido a la precipitación de carburos de cromo en las dos soluciones. Las mediciones de RE indican un mecanismo de ataque por corrosión mixta en las muestras de PM en la solución 0.5M H₂SO₄, mientras que las que se sometieron a la solución 0.5M NaCl presentaron corrosión localizada.

Palabras claves

Boro, fase líquida, pulvimetalurgia, ruido electroquímico, sinterización.

Abstract

Powder metallurgy (PM) is an effective method to manufacture high quality and accurate parts at a low cost. However, the use of these parts is limited due to their low sintered density, which reduces the corrosion resistance. The objective of the present work was to determine the corrosion behavior of 409Nb stainless steel specimens sintered and doped with different boron contents. The boron is added to promote the formation of a liquid phase during sintering at 1,150 °C, which consequently reduces the amount of porosity and increases the density, resulting in an improved corrosion resistance. For this study the techniques of linear polarization resistance (LPR) and electrochemical noise (EN) in both potential and current were used. The LPR and EN techniques were used to know the corrosion behavior of specimens with and without boron additions in two solutions, namely 0.5M of H₂SO₄ and 0.5M of NaCl. The results obtained allowed to estimate the corrosion rate and disclose the corrosion mechanism. It was concluded that the specimens doped with boron are more susceptible to corrosion in both solutions due to the precipitation of chromium rich compounds. The EN measurements indicate attack by mixed corrosion in the H₂SO₄ solution, whereas in the NaCl solution the samples suffered localized corrosion.

Key Words

Boron, corrosion, liquid phase, powder metallurgy, sintering.

Introducción

La pulvimetalurgia (PM) es de gran interés debido a que es un proceso de manufactura que permite producir piezas de alta calidad y prácticamente de cualquier geometría. Dichas piezas poseen tolerancias dimensionales estrictas y su costo de producción es menor que las producidas convencionalmente. Comparando los costos de fabricación mediante procesos de PM contra uno de maquinado de piezas fundidas, pueden obtenerse ahorros de entre 40 y 60 % en materiales y de entre 30 y 50 % en energía [1,2]. Sin embargo, sus aplicaciones son limitadas debido a sus propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión menor cuando se comparan con productos labrados y forjados [2]. Las propiedades de los productos sinterizados pueden llegar a ser iguales e incluso superiores cuando la sinterización se realiza en presencia de una fase líquida en lugar de en estado sólido, debido a la alta difusividad a través del líquido, lo cual permite alcanzar una alta densidad [2]. Con el propósito de formar una fase líquida y disminuir la temperatura de sinterización puede adicionarse boro a los polvos de acero inoxidable [3]. La menor resistencia a la corrosión de los aceros inoxidables sinterizados se debe a numerosos factores, tales como: baja densidad de sinterización, penetración del electrolito por la porosidad abierta e interconectada, la que a su vez aumenta dramáticamente la superficie activa de la muestra; contenido de elementos intersticiales y compuestos secundarios formados durante la sinterización [4].

En los aceros inoxidables sinterizados austeníticos, dúplex y ferríticos con alto contenido de cromo se observan una resistencia a la corrosión menor, comparada contra la resistencia a la corrosión de materiales labrados y forjados [5]. En este estudio se emplearon técnicas electroquímicas de resistencia a la polarización lineal (RPL), que permite determinar la velocidad de corrosión y ruido electroquímico (RE) en potencial y en corriente, para conocer el tipo de corrosión que se está llevando a cabo en los materiales de PM. De esta manera, en el presente trabajo se evaluó el comportamiento electroquímico del acero

inoxidable 409Nb fabricado por PM, en dos medios diferentes, además se estudio el efecto del contenido de boro sobre el comportamiento a la corrosión.

Desarrollo experimental

Para la obtención de las muestras de PM se utilizó como material base polvo de acero inoxidable 409Nb (Coldstream), y como aleantes polvos de ferrocromo (Fe-Cr) y ferroboro (Fe-B) (F. W. Winter & Co). La composición química de estos polvos y sus propiedades físicas se muestra en la Tabla I. Se prepararon 4 mezclas, en las que se varió el contenido de boro de 0.0, 0.8, 1.0 y 1.2% en peso. También se adicionó 2.6% en peso adicional de cromo (Fe-Cr). Estas mezclas a su vez se compararon con una muestra fabricada por fundición de acero inoxidable 409. La composición química y la nomenclatura, tanto de la muestra fundida (409) como de las mezclas después de las adiciones de boro, se presenta en la Tabla II.

Las muestras de PM se prepararon en un mezclador de doble cono, girando a una velocidad de 20 rpm durante 30 min. A todas las mezclas se les adicionó 1% en peso de estearato de zinc (Blachford), que actúa como lubricante. Las muestras fueron compactadas a una presión de 700 MPa en una prensa hidráulica con carga uniaxial. La sinterización se realizó en un horno tubular horizontal a 1,150 °C por 60 minutos en atmósfera de Hidrógeno, a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min.

Para realizar las pruebas electroquímicas a todas las muestras se les colocó un conductor eléctrico de cobre, posteriormente se encapsularon en resina y se pulieron con papel abrasivo hasta el grado 1200. Las pruebas electroquímicas se realizaron con un potencióstato/galvanostato/ZRA Gill-8 AC, empleando soluciones aireadas de 0.5M H₂SO₄ y 0.5M NaCl como soluciones de prueba. (Tabla 1 y 2)

A los especímenes pulidos se les realizaron pruebas de ruido electroquímico en potencial y en corriente los cuales se basaron en la norma ASTM G 199 [6]. Para esta prueba se utilizó un arreglo

Tabla 1. Composición química y propiedades físicas de los polvos base.

Polvo	Composición (% peso)							Densidad aparente	Flujo
	Fe	Cr	B	C	S	Nb	Si	(g/cm ³)	Seg/50g
409Nb	87.52	10.9	----	0.01	0.01	0.53	0.9	3.06	26.2
Fe-Cr	24.93	74.0	----	0.03	0.02	----	1.0	4.11	----
Fe-B	79.67	----	18.98	0.35	0.005	----	0.82	1.44	----

Tabla 2. Composición química final y nomenclatura de las mezclas.

Mezcla	Composición química (% en peso)						
	Fe	Cr	B	C	S	Nb	Si
Fe409	Bal	12.5	0.0	0.08	0.01	0.48	0.70
Fe0.0B	Bal	13.5	0.0	0.02	0.01	0.50	0.89
Fe0.8B	Bal	13.5	0.8	0.184	0.01	0.47	0.89
Fe1.0B	Bal	13.5	1.0	0.230	0.01	0.46	0.89
Fe1.2B	Bal	13.5	1.2	0.275	0.01	0.46	0.89

de electrodos de trabajo idénticos y electrodo de referencia de calomel saturado (ECS). Las mediciones de corriente y potencial de ruido se monitorearon simultáneamente con un intervalo de 1 s/dato, obteniendo 1024 puntos.

Las mediciones de resistencia a la polarización lineal se realizaron utilizando un arreglo de tres electrodos, empleando un electrodo de calomel saturado (ECS) como referencia, electrodo de trabajo (muestras de PM y Fe409) y alambre de platino como contra electrodo. La resistencia a la polarización lineal (RPL) se midió conforme a la norma ASTM G59 [7], con parámetros de operación de ± 20 mV con respecto al potencial de corrosión (E_{corr}), a una velocidad de barrido de 10mV/min. De los datos de RPL se determinó la velocidad de corrosión en términos de la densidad de corriente de corrosión (j_{corr}) usando la ecuación de Stern and Geary [8], el cual se presenta a continuación:

$$j_{corr} = \frac{26}{R_p} \quad (1)$$

Donde 26 es el valor de la constante de Tafel dado por el software utilizado y R_p es la resistencia a la polarización lineal.

Resultados y discusión

Resistencia a la polarización lineal

En la Figura 1a se muestran los resultados obtenidos de las pruebas de RPL. En esta podemos observar que la densidad de corriente de corrosión para las muestras que se realizaron en la solución 0.5M H₂SO₄ es muy elevada para las muestras de PM con contenido de boro, pero las muestras Fe409 y Fe0.0B mantiene valores de densidad de corriente de corrosión similares lo que nos conduce a velocidades de corrosión prácticamente iguales para ambas muestras.

El mecanismo propuesto para justificar la alta densidad de corriente de corrosión en aceros procesados por PM inmersos en la solución 0.5M H₂SO₄, se basa en el ataque por corrosión por hendidura. Este comienza en los poros y llega a ser más agresivo al moverse al interior del material, cuando el periodo de inmersión en la solución es largo [9]. La nucleación y propagación se asocia a la creación y desarrollo de soluciones localizadas, diferentes a la solución general, dentro de los poros. La presencia de la porosidad favorece la creación de aireación diferencial en

las hendiduras y una concentración diferencial de protones. Bajo estas condiciones, el potencial de corrosión de las zonas ventiladas de la hendidura se mantienen arriba de la pasivación y por lo tanto la capa pasiva sigue siendo estable. En contraste, hay condiciones activas dentro del poro y existen células activo-pasivas. La iniciación de la corrosión por hendidura en los materiales de PM se produce a través del enriquecimiento de iones metálicos, principalmente cromo, en el interior del poro y esto lleva a la condición de acidificación, como resultado de la reacción de hidrólisis ($\text{Cr}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$) [10].

Para las muestras que se sometieron a las pruebas en solución 0.5M NaCl (Figura 1b), la densidad de corriente de corrosión, es tres órdenes de magnitud menor que las realizadas en la solución 0.5M H_2SO_4 . La formación de corrosión por picadura en metales pasivados se facilita por la existencia de sitios débiles (como defectos y poros) en la película de óxido. Para casos de aceros inoxidable duplex y martensíticos las picaduras se forman en la porosidad abierta y tienden a propagarse hacia el interior del poro [2]. Este mecanismo puede ser válido para las diversas muestras sinterizadas y analizadas en el presente trabajo. Debido a la concentración de cloruro el potencial se estabiliza en un valor relativamente mas bajo, llevando el cloruro a las picaduras, que en presencia de un

agente oxidante, tal como oxígeno disuelto, puede causar una corrosión muy acelerada [11].

En las muestras de PM realizadas en las dos soluciones se observa el efecto del contenido de boro sobre la resistencia a la corrosión ya que al aumentar el contenido de boro, aumenta la densidad de corriente de corrosión y por ende hay un aumento en la velocidad de corrosión. Este comportamiento puede ser atribuido a la precipitación de carburos de cromo en estas muestras, ya que como puede verse en la tabla II el contenido de carbono de las muestras Fe0.8B a Fe1.2B es mayor al 0.18%, lo cual pudo provocar la precipitación de carburos y al ataque de los electrolitos en las zonas débiles de la película pasiva del material de PM (poros).

Ruido electroquímico

El ruido electroquímico se caracteriza por fluctuaciones estocásticas del potencial y corriente sin perturbación del material de trabajo [6]. Las series de tiempo en potencial y corriente sin la eliminación de la tendencia de las muestras que se sumergieron en la solución 0.5M de H_2SO_4 se presentan en la Figura 2 donde se observa que el potencial de la muestra Fe409 no presenta ninguna fluctuación y que alcanza un valor estable, indicando el estado pasivo de la

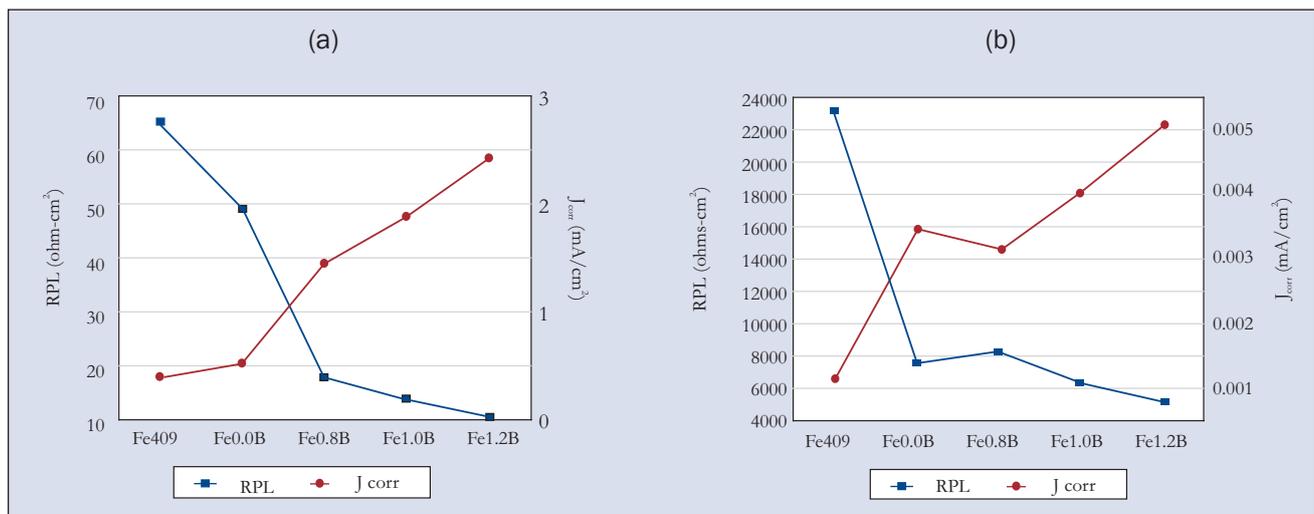


Figura 1. RPL y densidad de corriente de corrosión (j_{corr}) de todas las muestras que se analizaron en las soluciones: a) 0.5M H_2SO_4 y b) 0.5M NaCl.

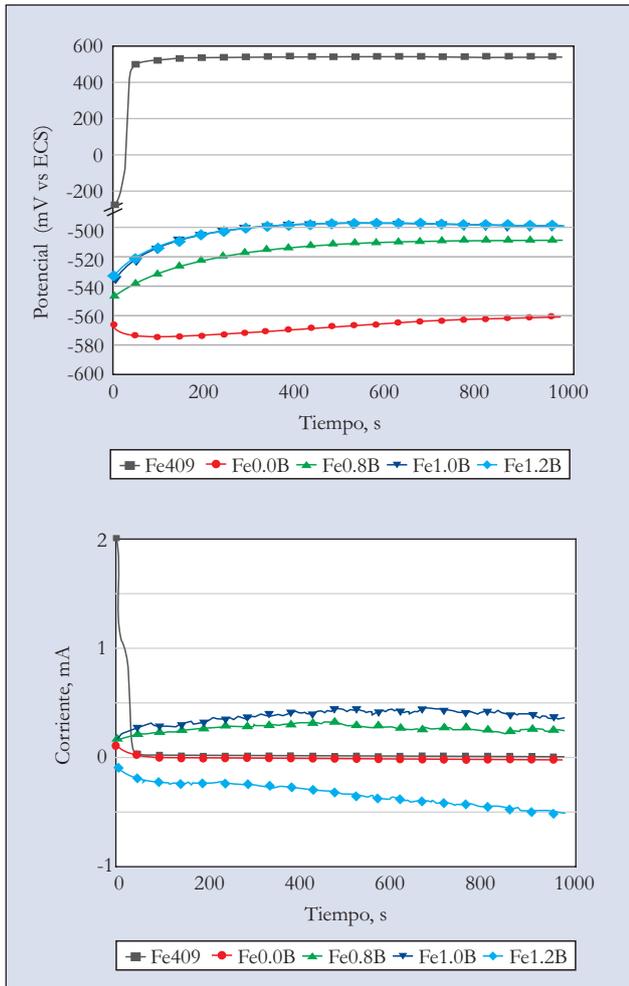


Figura 2. Series de tiempo en potencial y corriente para todas las muestras que se analizaron en la solución 0.5M H₂SO₄.

superficie. En contraste, las muestras de PM se ubican en potenciales activos. La disminución de las fluctuaciones de la densidad de corriente para el material fundido puede explicarse en términos de un sistema corrosivo desplazándose hacia un estado pasivo. Las muestras con boro presentan un comportamiento similar, aunque sus fluctuaciones son mayores. Las fluctuaciones también pueden atribuirse a la penetración del electrolito por la red de poros o al flujo de aire atrapado en el interior de los mismos, ó al crecimiento y desprendimiento de burbujas de hidrogeno durante la disolución activa en soluciones ácidas [12]. Las microfografías de las muestras de PM se presentan en la Figura 4 en las que se observa un ataque generalizado en la

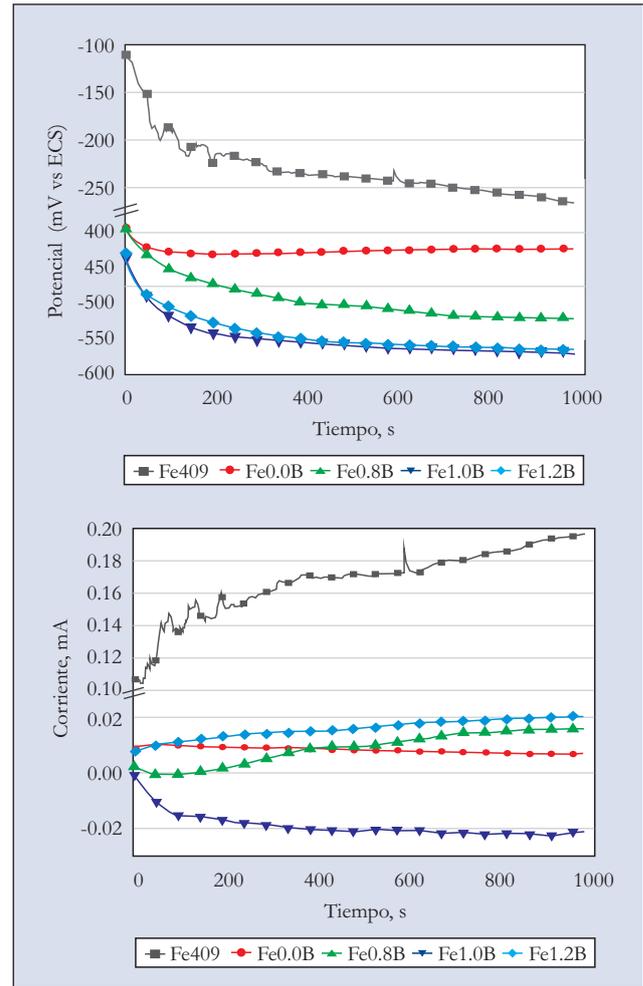


Figura 3. Series de tiempo en potencial y corriente para todas las muestras que se analizaron en la solución 0.5M NaCl.

superficie del material, siendo este más severo en los límites de partícula de las muestras.

Todas las muestras que se analizaron en la solución 0.5M de NaCl presentan potenciales activos, y en particular la muestra fundida presenta una recuperación exponencial de manera inversa en la corriente; mientras que las muestras de PM la corriente muestra amplitudes bajas (Figura 3). El comportamiento de estas muestras sugiere corrosión localizada. Las microfografías de los especímenes ensayados en solución 0.5M NaCl mostraron corrosión localizada para todas las muestras bajo estudio, esto se presenta en la Figura 5.

Para el análisis estadístico de la señal de ruido en corriente y potencial se eliminó la tendencia utilizando un modelo polinomial de grado cinco y empleando el residuo como medida de ruido. En este trabajo se analizó la resistencia en ruido, como la razón de las desviaciones estándar, en analogía con la ley de Ohm (ecuación 2).

$$R_n = \sigma_v / \sigma_i \quad (2)$$

Donde R_n es la resistencia en ruido, σ_p es la desviación estándar del potencial y σ_i es la desviación estándar de la corriente [13]. Una relación utilizada comúnmente como índice o grado de corrosión localizada es el coeficiente de variabilidad, que determina el índice de localización (IL), dado por la ecuación 3:

$$IL = \sigma_i / i_{rms} \quad (3)$$

Donde σ_i es la desviación estándar de la corriente, e i_{rms} es la raíz cuadrada o valor medio de la corriente. Un valor de este índice de localización (IL) entre 0.1 y 1 indica corrosión localizada, mientras valores que se encuentran entre 0.001 y 0.01 indican corrosión generalizada, y valores entre 0.01 y 0.1 indican corrosión mixta [13].

En la Tabla III se presentan los resultados de la técnica de ruido electroquímico para las diferentes muestras en las dos soluciones de prueba. La totalidad de las muestras probadas en la solución 0.5M NaCl presenta corrosión localizada, debido al ataque de los iones Cl^- en los sitios débiles de la película pasiva (poros) y este ataque continúa hacia el interior de la muestra de PM por la red de poros.

En las muestras que se realizaron en la solución 0.5M H_2SO_4 , solo la muestra Fe409 presenta corrosión localizada, esto debido al alto grado de ataque en la superficie de esta muestra, mientras que las muestras de PM presentan corrosión mixta, debida al ataque de la superficie y de los límites de partícula. Estos resultados se pueden corroborar con las micrografías presentadas de las muestras después de las pruebas de ruido electroquímico (Figura 4 y 5).

Las pruebas que se realizaron en la solución 0.5M NaCl mostraron altos valores de RPL, las

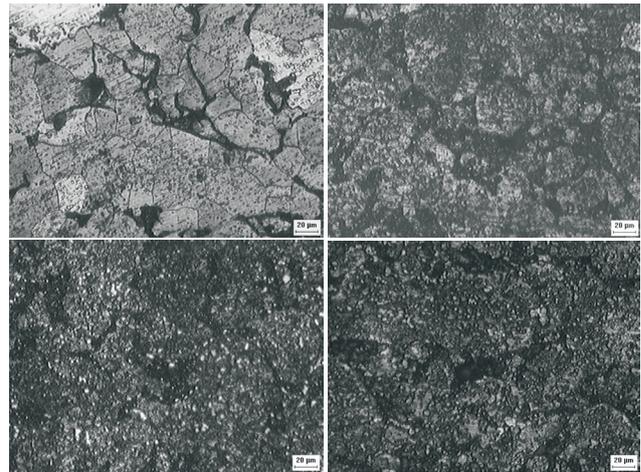


Figura 4. Micrografías de las muestras después de la prueba de ruido electroquímico en la solución 0.5M H_2SO_4 .

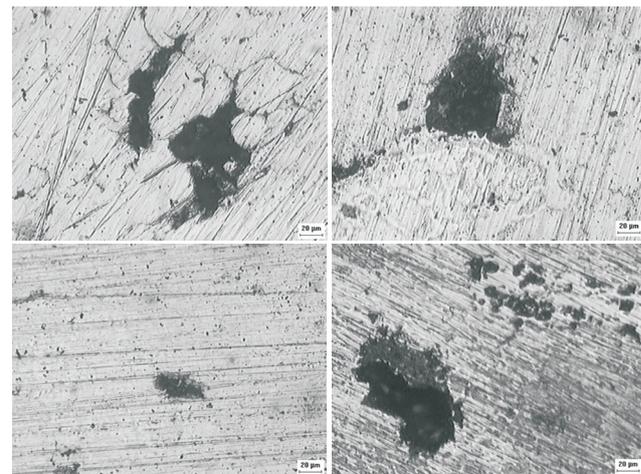


Figura 5. Micrografías de las muestras después de la prueba de ruido electroquímico en la solución 0.5M NaCl.

muestras de PM muestran una disminución de la RPL al igual que en la solución 0.5M H_2SO_4 , este comportamiento en las muestras de PM pueden ser atribuido a la precipitación de carburos de cromo provenientes del polvo de ferroboro, y a la falta de continuidad de la película pasiva debido a la presencia de poros [14].

Conclusiones

Los aceros inoxidables preparados por PM muestran velocidades de corrosión mayores que los valores registrados para el material fundido.

Tabla 3. Resultados de las pruebas de ruido electroquímico en ambas soluciones.

Muestra	Solución	σ_v	σ_i	Rn, $\Omega\text{-cm}^2$	Vel. Corr. mm/año	IL	Tipo de corrosión
Fe409	0.5M H ₂ SO ₄	0.2667	0.0027	98.77	2.934	0.1964	Localizada
Fe0.0B		0.3362	0.0045	74.71	4.255	0.0362	Mixta
Fe0.8B		0.2079	0.0104	19.99	16.179	0.0380	Mixta
Fe1.0B		0.1094	0.0160	6.83	44.402	0.0129	Mixta
Fe1.2B		0.1699	0.0106	16.02	18.651	0.0400	Mixta
Fe409	0.5M NaCl	1.4977	7.40E-5	20.230E3	0.014	0.1206	Localizada
Fe0.0B		0.9785	7.43E-5	13.162E3	0.024	0.3112	Localizada
Fe0.8B		1.6079	1.50E-4	10.688E3	0.030	0.2377	Localizada
Fe1.0B		1.1420	2.76E-4	2.394E3	0.1261	0.7618	Localizada
Fe1.2B		1.4272	1.61E-4	8.854E3	0.033	0.9472	Localizada

La adición de Fe-B es perjudicial para la resistencia a la corrosión del acero inoxidable 409Nb fabricado por PM, ya que muestras con adiciones de boro presentan una resistencia a la corrosión menor.

La alta velocidad de corrosión de las muestras de PM en la solución 0.5M H₂SO₄ se debe al mecanismo de hidrólisis, el cual conlleva a la disolución de la capa pasiva y al funcionamiento de células activo-pasivas en el interior del poro y la superficie.

Las mediciones de ruido electroquímico y su análisis indican un mecanismo de ataque por corrosión mixta en las muestras de PM en la solución 0.5M H₂SO₄, mientras que las que se sometieron a la solución 0.5M NaCl presentaron corrosión localizada.

Referencias

- Schatt W., Wieters K. P., Powder Metallurgy; EPMA; (1997).
- L. A. Dobrzański, Z. Brytan, M. Actis Grande, M. Rosso. J Mater Process Tech. Vol. 191, pp 161-164, (2007).
- M. Sarasola, T. Gomez-Acebo and F. Castro. Powder Metall. Vol. 48. No.1. pp 59-67 (2005).
- A. Bautista, F. Velasco, J. Abenojar. Corrosion Science. Vol. 45, pp. 1343–1354 (2003).

- E. Otero, A. Pardo, M. V. Utrilla, E. Sáenz, J. F. Álvarez. Corrosion Science. Vol. 40, pp 1421-1434 (1998).

- ASTMG 199-09.”Standard guide for electrochemical noise measurement” (2009)

- ASTM G59-97 “Standard test method for conducting potentiodynamic polarization resistance measurements” (1997).

- M. Stern, A. L. Geary. J. Electrochem. Soc. Vol. 104 (1), pp 56-63, (1957).

- C. Padmavathi, A. Upadhyaya, and D. Agrawal. Scripta Materiali. Vol. 57, pp 651-654, (2007).

- E. Otero, A. Pardo, M. V. Utrilla, F. J. Pérez and C. Merino. Corrosion Science. Vol. 39, pp 453-463, (1997).

- A. John Sedriks “Corrosion of stainless steels” Second edition. The electrochemical society, INC. Princeton, New Jersey. (1996).

- S. Balaji, G. Joshi and A. Upadhyaya. Scripta Materialia. Vol. 56. pp 149-151, (2007).

- Kelly, R. G., Inman, M. E., and Hudson, J. L., Electrochemical noise measurements for corrosion applications, American Society for Testing and Materials, pp 101-113, (1996).

- J. A Cabral, O. Barceinas, F. Almeraya, J. Chacón, A. Martínez. Artículo 13. XXX Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales. Instituto Tecnológico de Saltillo. (2008).