

Estudio del Comportamiento de la Corrosión de los Aceros Inoxidables AM 350 y Custom 450 Pasivados en Medio Ácidos CTS-O39

J. M. Villegas Tovar¹, C. Gaona Tiburcio^{1*}, J. A. Cabral Miramontes¹, F. Estupiñán López¹, P. C. Zambrano Robledo¹, M. Lara Banda¹, P. O. Samaniego Gamez¹, F. Almeraya Calderón¹

¹Univesidad Autónoma de Nuevo León (UANL). Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (FIME). Centro de Investigación e Innovación en Ingeniería Aeronáutica (CIIA) Aeropuerto Internacional del Norte Carr. Salinas Victoria km 2.3, Apodaca, N.L, México.

*E-mail: falmeraya.uanl.ciiia@gmail.com

RESUMEN

En este trabajo se estudia el comportamiento de los aceros inoxidables AM 350 y Custom 450 en medios corrosivos de NaCl al 5% y H₂SO₄ al 1%. Los cuales fueron pasivados en ácido cítrico y ácido nítrico, a temperaturas de 25 y 49°C, con tiempos de inmersión de 60 y 90 minutos. La técnica Electroquímica empleada fue Polarización potenciodinámica, utilizando un potenciostato/galvanostato/ZRA "Gill AC Instruments". Las demandas de corriente en solución de NaCl son de 10⁻⁴ mA/cm², mientras que las de H₂SO₄ están alrededor de 10⁻² y 10⁻³ mA/cm². También se realizó la determinación de la microestructura de los materiales establecidos, su morfología y composición química, a través de la microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido. Se comprobó que el que ácido cítrico funciona como solución pasivante y en algunos casos la resistencia a la corrosión es equiparable con la del ácido nítrico.

Palabras Clave: Endurecibles por precipitación, Ácido Cítrico, Ácido Nítrico, Corrosión.

1. INTRODUCCIÓN

Uno de los materiales más importantes y más utilizados en todas las industrias son los aceros inoxidable, estos son esencialmente aceros de bajo carbono con un contenido aproximadamente de 10%-20% de Cromo y de 8%-10% de Níquel. El alto contenido de cromo reacciona con el oxígeno, generando una película de óxido de cromo que protege al material evitando el deterioro del mismo y es auto reparable en presencia de oxígeno [1,2].

Estos aceros se clasifican en cinco diferentes familias; martensíticos, ferríticos, austeníticos, dúplex y endurecibles por precipitación o PH (precipitation hardening). Cada una de estas familias tienen diferentes propiedades, los martensíticos son una parte de la serie 400 con una buena resistencia a la corrosión y gran ductilidad; los ferríticos también pertenecen a la serie 400 pero estos no se pueden tratar térmicamente y tienen una dureza moderada por lo cual se pueden usar para deformación en frío; los austeníticos son una familia bastante grande y se compone de dos series la 200 y la 300, la primera tiene una composición cromo, níquel y manganeso, mientras la segunda solo de cromo-níquel, aunque tengan composiciones y propiedades diferentes, también tienen características en común, entre las más señaladas es que no pueden tratarse térmicamente y su excelente resistencia a la corrosión; los dúplex son aleaciones cromo-níquel-molibdeno que forman cantidades aproximadamente iguales de ferrita y austenita, no pueden ser endurecidos por tratamientos térmicos, son magnéticos y tienen una buena soldabilidad; los endurecibles por precipitación son aleaciones hierro-cromo-níquel, se usan principalmente por sus elevadas características mecánicas, su buena maquinabilidad y resistencia a la corrosión [3].

Los aceros inoxidable endurecidos por precipitación se pueden clasificar según la microestructura que posean después del tratamiento térmico, ya que estos pueden ser austeníticos, semi-austeníticos o martensíticos; estos aceros ofrecen una alta resistencia mecánica y una resistencia a la corrosión superior en comparación a otros aceros inoxidable. Por su composición estos aceros inoxidable tienden a presentar precipitados que provocan efectos de endurecimiento dependiendo del tratamiento térmico que se use, la mayoría de estos precipitados forman fases intermetálicas ricas en níquel (Ni_3M), en niobio como $Fe_2(Mo, Nb)$ e incluso nitruros tipo Cr_2N . Debido a sus características las aplicaciones típicas incluyen pernos, pistones, válvulas, tuberías de combustible, pasadores, abrazaderas, conductos de purga de aire, alabes [4-7].

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. Proceso de Pasivación

Para el tratamiento de pasivación se acudió a la norma ASTM G967, tomando como variables de control la solución pasivante, la temperatura de pasivado y el tiempo de pasivado [8]. Las soluciones pasivantes utilizadas fueron ácido cítrico y ácido nítrico, una concentración de 15 y 20% en volumen respectivamente. Teniendo en cuenta la literatura y las investigaciones reportadas se optó por emplear tiempos de inmersión de 60 y 90 minutos, así como también temperaturas de pasivación de 25 y 49°C [9-13].

2.2. Caracterización Microscópica

Con la finalidad de obtener la microestructura de los aceros inoxidable, se prepararon por la técnica de metalografía realizando el desbaste, pulido y ataque químico para revelar la microestructura por microscopía óptica (MO); para revelar la microestructura de los aceros inoxidable AM 350 y Custom 450 se realizó un ataque con los reactivos Kallin's y Fry's respectivamente [14]. Para identificar la composición química del material se empleó energía dispersiva de rayos X (EDS) acoplada a un Microscopio electrónico de Barrido (MEB).

2.3. Caracterización Electroquímica

2.3.1. Sistema Electroquímico

Todos los experimentos se realizaron en una celda electroquímica convencional de tres electrodos los electrodos de trabajo utilizados fueron los aceros previamente pasivados, se utilizó un electrodo de platino como electrodo auxiliar y como electrodo de referencia se utilizó calomel saturado (SCE), todas las pruebas se realizaron a temperatura de 25°. Los electrolitos de trabajo fueron NaCl al 5% y H₂SO₄ al 1 % en peso, los cuales fueron preparados utilizando productos químicos grado reactivo analítico.

Se utilizó la técnica electroquímica de Polarización potenciodinámica, con un intervalo de polarización de -1000 a 1200 mV vs SCE a una velocidad de barrido de 60 mV/min. El equipo utilizado fue un potenciostato/galvanostato/ZRA "Gill AC".

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Microscopia Óptica (MO)

En la figura 1a se observa la microestructura del acero inoxidable AM 350, la figura 1b se observa la microestructura del acero inoxidable Custom 450, las dos presentan una matriz martensítica, también presenta austenita retenida.

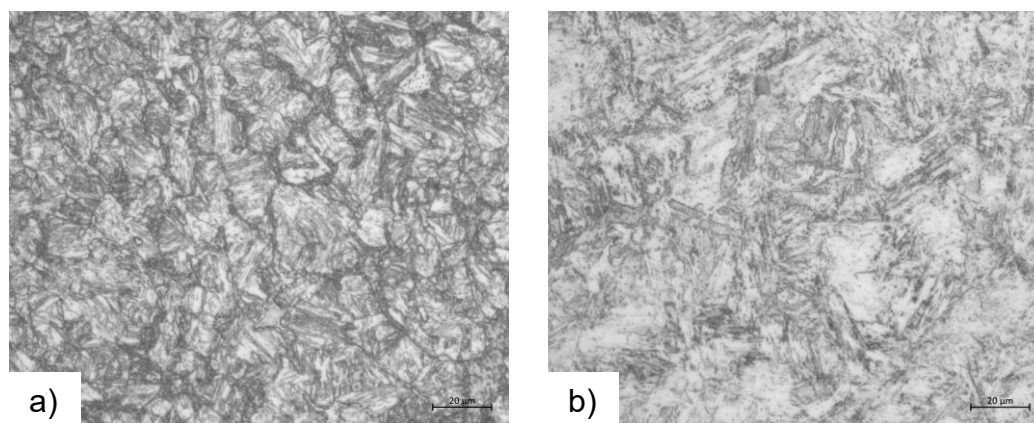


Figura 1. Microestructura del acero inoxidable a) AM 350 a 500X b) Custom 450 a 500X

3.2. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

Con la técnica de Microscopia electrónica de barrido y el análisis dispersivo de energía de rayos X se pudo obtener la morfología de la microestructura de los aceros inoxidables, así como sus elementos característicos de la composición química.

En la figura 2 se puede observar la morfología del acero inoxidable AM 350, donde se presenta su estructura granular y sus límites de grano, en los recuadros rojo y azul se presenta la composición química determinada por EDS la cual para el cuadro rojo contiene principalmente Cr y Mo, los cuales favorecen la formación de ferrita; adicionalmente hay una pequeña cantidad de Ni, mientras que para el recuadro azul está formado por menores cantidades de Cr y Mo, pero con

una cantidad mayor de Ni, el cual es un ayuda con la formación de austenita en estos aceros; aumentando la región en el diagrama y hace que sea estable esta microestructura a temperatura ambiente.

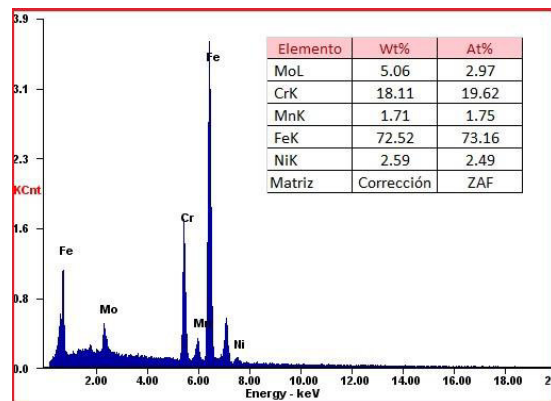
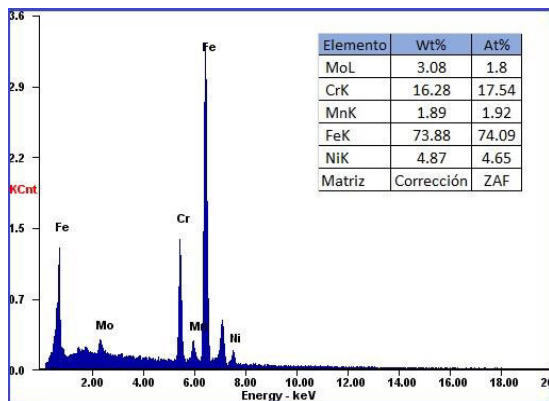
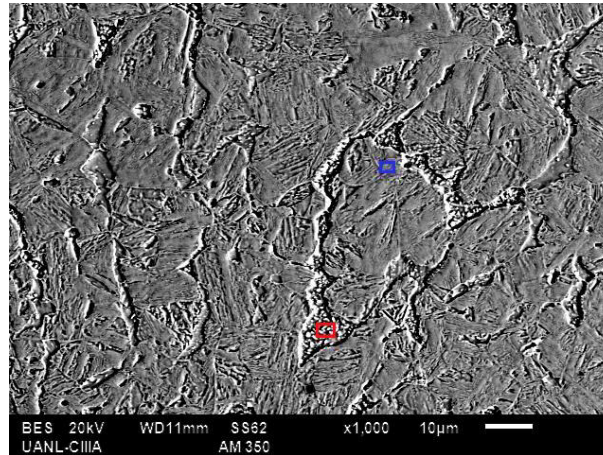


Figura 2. Microestructura en MEB-EDS del acero inoxidable AM 350 a 1000X

En la figura 3 se puede observar la morfología del acero inoxidable Custom 450, donde se observa su estructura granular y sus límites de grano, así como los elementos de su composición (Ni, Cr, Fe, Mo), la comparación entre los dos microanálisis, uno puntual y otro de área; se presenta en el de área (Azul) una composición típica del Custom 450, mientras que el puntual (Rojo) muestra una composición típica de precipitados de Niobio, estos precipitados son muy comunes en este tipo de aceros inoxidables; ya que son estos los encargados de mejorar sus prestaciones mecánicas.

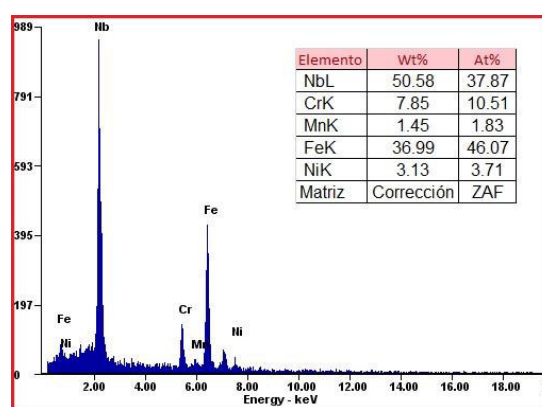
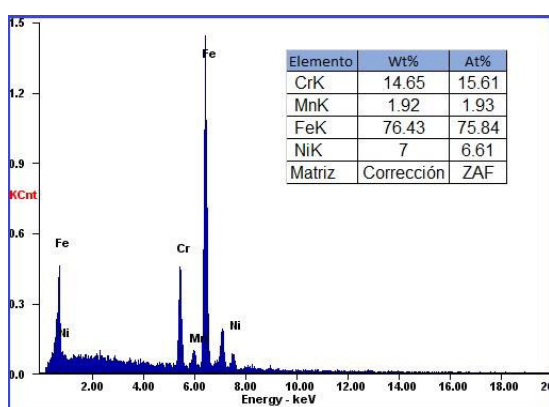
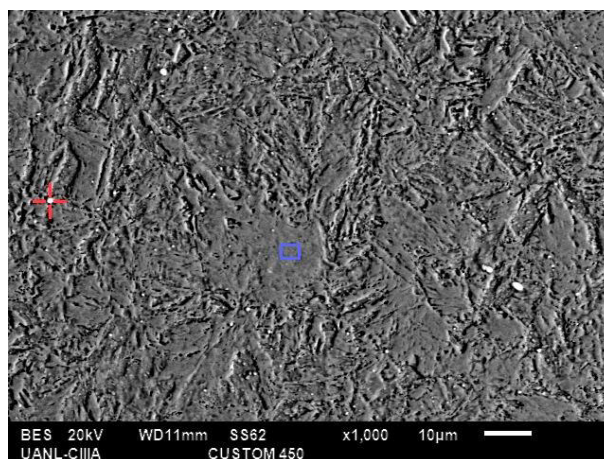


Figura 3. Microestructura en MEB-EDS del acero inoxidable Custom 450 a 1000X

3.3. Curvas de Polarización Potenciodinámicas (CPP)

Esta técnica electroquímica permite determinar la presencia de la región de pasivación en los aceros. A continuación, se presenta el análisis de los resultados obtenidos para los aceros inoxidables AM 350 y Custom 450, pasivados en ácido cítrico y nítrico; expuestos a diferentes medios.

Cloruro de Sodio (NaCl)

Las CPP mostradas en la Figura 4 presentan el comportamiento electroquímico del acero inoxidable AM 350 pasivado en ácido cítrico y nítrico a una temperatura de 25°C y 49°C, evaluado en NaCl. Se puede observar que tanto la rama anódica como catódica presentan activación, en todos los casos se presentan potenciales de corrosión más nobles en las muestras pasivadas en ácido

nítrico. En ninguno de los casos se presenta una capa pasiva estable a pesar de sus altos potenciales de picado. Todas las muestras presentan densidades de corrosión del orden de 10^{-4} .

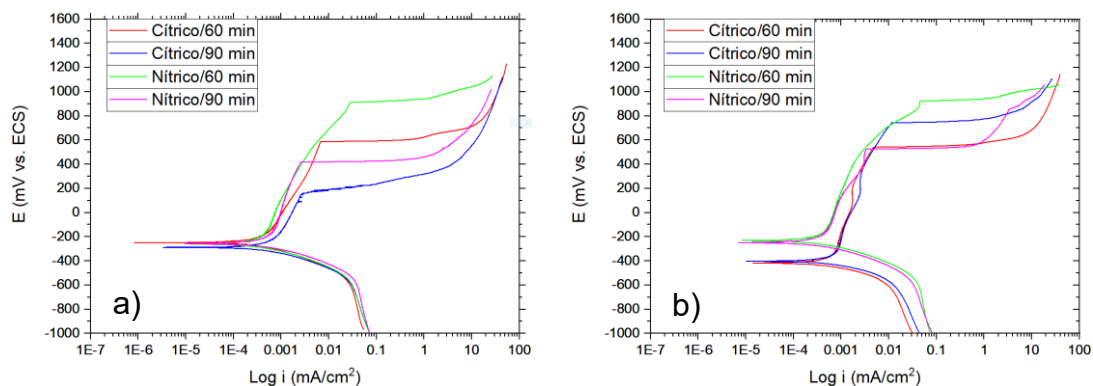


Figura 4. CPP del acero inoxidable AM 350 pasivado a una temperatura de: a) 25°C y b) 49°C evaluado en NaCl al 5%

Las CPP mostradas en la Figura 5 presentan el comportamiento electroquímico del acero inoxidable Custom 450 pasivado en ácido cítrico y nítrico a una temperatura de 25°C y 49°C, evaluado en NaCl. En todas las curvas se observa un control mixto, donde la zona catódica presenta activación y la zona anódica presenta una zona de pasivación. Todas las curvas presentan potenciales más nobles en las muestras pasivadas en ácido nítrico. El Custom 450 presenta una capa pasiva más definida en comparación al AM 350 visto anteriormente. Todas las muestras presentan densidades de corrosión del orden de 10^{-4} . Las muestras que se pasivaron a 25°C presentan potenciales de picado muy similares, sin embargo, las que fueron pasivadas a 49°C y ácido nítrico presentan un aumento en el potencial de picado.

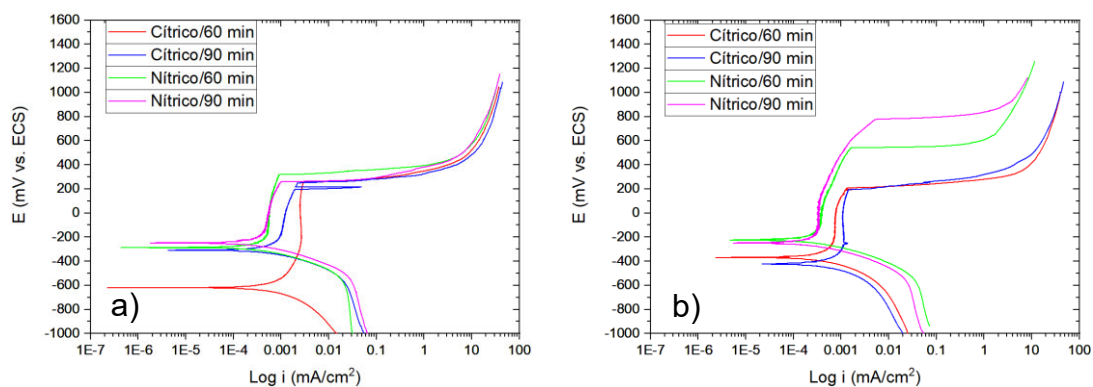


Figura 5. CPP del acero inoxidable Custom 450 pasivado a una temperatura de: a) 25°C y b) 49°C evaluado en NaCl al 5%

Ácido Sulfúrico (H_2SO_4)

La Figura 6 presenta el comportamiento electroquímico del acero inoxidable AM 350 y La Figura 7 presenta el comportamiento electroquímico del acero inoxidable Custom 450 pasivados en ácido cítrico y nítrico a una temperatura de $25^\circ C$ y $49^\circ C$, evaluado en H_2SO_4 . En todas las curvas se observa un control mixto, donde la zona catódica presenta activación y la zona anódica presenta mecanismos de activación, pasivación, transpasivación y pasivación secundaria en el caso de la Figura 7. Todas las curvas presentan potenciales de corrosión y potenciales de picado muy similares, alrededor de 300 mV y 800 mV respectivamente. Las densidades de corrosión tienen potenciales del orden de 10^{-2} y 10^{-3} . Todas las CPP presentar zonas de pasivación bien definidas y más es estables que las evaluadas en $NaCl$. Estas muestras presentan los mayores valores resistencia a la corrosión R_{PIT} .

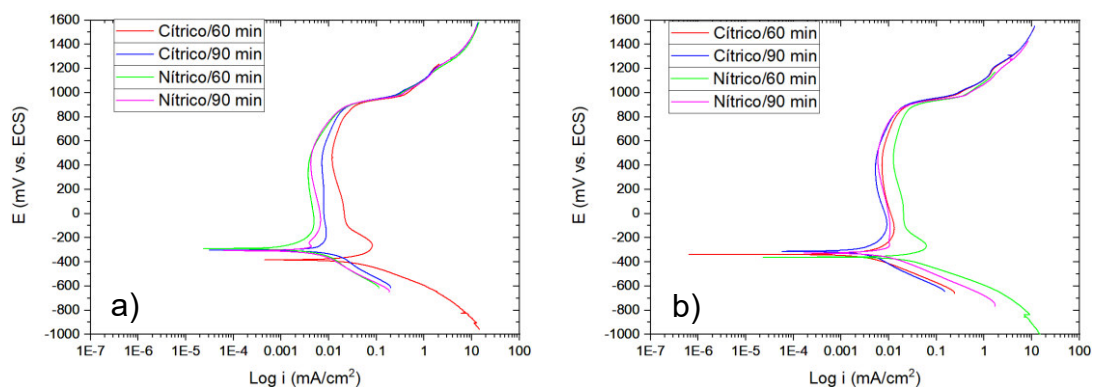


Figura 6. CPP del acero inoxidable AM 350 pasivado a una temperatura de: a) $25^\circ C$ y b) $49^\circ C$ evaluado en H_2SO_4 al 1%

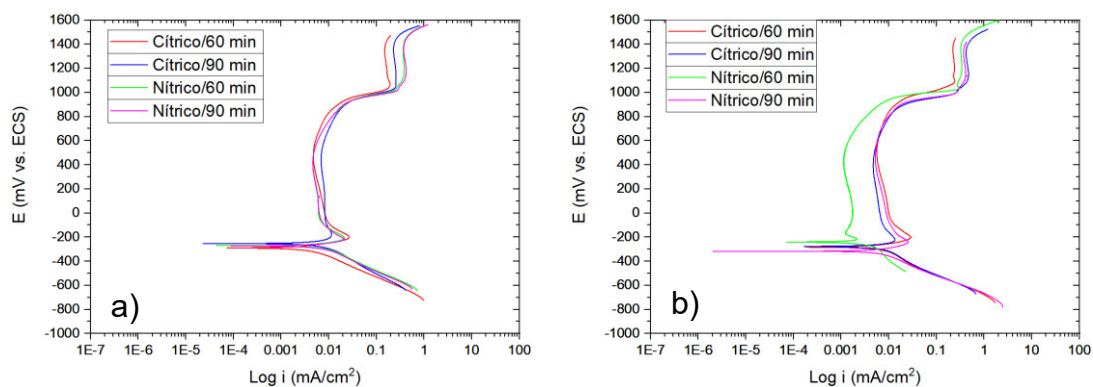


Figura 7. CPP del acero inoxidable Custom 450 pasivado a una temperatura de: a) $25^\circ C$ y b) $49^\circ C$ evaluado en H_2SO_4 al 1%

La Tabla 1 y 2 presentan los parámetros electroquímicos para los aceros inoxidables AM 350 y Custom 450 respectivamente, pasivados en ácido cítrico y nítrico, expuestos en NaCl y H₂SO₄. Se muestra que en cloruro de sodio se tiene sistemas menos activos, se tiene velocidades de corrosión más bajas. Mientras que en los sistemas con ácido sulfúrico se muestran sistemas más activos con velocidades de corrosión más altas.

Tabla 1. Parámetros electroquímicos obtenidos de las CPP del acero inoxidable AM 350

		Medio Pasivante	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	E _{CORR} (mV)	i _{CORR} (mA/cm ²)	E _{PIT} (mV)	R _{PIT} (mV)	i _{PROT} (mA/cm ²)
AM 350	Cloruro de Sodio	Ácido Cítrico	25	60	-249	2.96E-04	586	337	-
				90	-288	4.87E-04	153	135	-
			49	60	-417	4.12E-04	539	122	-
				90	-402	4.04E-04	742	340	-
		Ácido Nítrico	25	60	-258	3.13E-04	906	648	-
				90	-257	3.38E-04	417	160	-
			49	60	-231	2.61E-04	921	690	-
				90	-250	2.56E-04	522	272	-
	Ácido Sulfúrico	Ácido Cítrico	25	60	-383	5.14E-02	765	382	2.01E-02
				90	-301	4.75E-03	773	472	7.79E-03
			49	60	-338	6.24E-03	844	506	7.67E-03
				90	-312	2.56E-03	853	541	5.48E-03
		Ácido Nítrico	25	60	-289	1.55E-03	777	488	4.12E-03
				90	-307	2.91E-03	784	477	5.38E-03
			49	60	-361	2.70E-02	832	471	1.52E-02
				90	-327	5.88E-03	853	526	7.01E-03

Tabla 2. Parámetros electroquímicos obtenidos de las CPP del acero inoxidable Custom 450

		Medio Pasivante	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	E_{CORR} (mV)	i_{CORR} (mA/cm ²)	E_{PIT} (mV)	R_{PIT} (mV)	i_{PROT} (mA/cm ²)
Custom 450	Cloruro de Sodio	Ácido Cítrico	25	60	-619	8.29E-04	251	368	2.58E-03
				90	-307	5.93E-04	249	58	1.18E-03
			49	60	-369	3.68E-04	203	166	7.27E-04
				90	-423	5.65E-04	194	229	1.11E-03
		Ácido Nítrico	25	60	-285	3.02E-04	315	30	5.28E-04
				90	-247	2.27E-04	260	13	4.99E-04
			49	60	-223	1.86E-04	536	313	3.98E-04
				90	-248	1.95E-04	777	529	3.37E-04
	Ácido Sulfúrico	Ácido Cítrico	25	60	-291	1.03E-02	811	520	7.25E-03
				90	-254	6.91E-03	749	495	8.23E-03
			49	60	-283	1.62E-02	811	528	9.33E-03
				90	-276	7.83E-03	801	525	6.16E-03
		Ácido Nítrico	25	60	-272	1.16E-02	844	573	6.00E-03
				90	-273	1.16E-02	844	571	6.00E-03
			49	60	-241	1.35E-03	868	627	1.50E-03
				90	-317	9.51E-03	853	536	9.26E-03

4. CONCLUSIONES

- El ácido cítrico funciona como solución pasivante para los aceros inoxidables Am 350 y Custom 450, ya que los resultados muestran una buena resistencia a la corrosión e incluso en algunos casos equiparable con el ácido nítrico.
- A pesar de que en los dos medios evaluados se presentan densidades de corrosión bajas, las muestras pasivadas en ácido nítrico presentan potenciales de picado mucho más altos que las muestras pasivadas en ácido cítrico.
- A pesar de usar dos aceros inoxidables, dos medios pasivantes, parámetros de tiempo y temperaturas diferentes, todas las muestras evaluadas en NaCl presentan densidades de

corrosión del orden de 10⁻⁴, por lo cual se recomienda usar tiempos y temperaturas más elevados con el fin de encontrar los parámetros óptimos.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud al CONACYT por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León y la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (FIME).

Al Centro de Investigación e Innovación en Ingeniería Aeronáutica (CIIA).

A todo el Cuerpo Académico UANL-CA-316, Dr. Facundo Alemeraya, Dr. José Ángel Cabral, Dra. Citlalli Gaona, Dr. Francisco Estupiñan y Dra. Maria Lara.

6. REFERENCIAS

- [1] Andersen, Phillip J. (2020). Biomaterials Science || Stainless Steels., United States, 249–255.
- [2] Mouritz. A.P. (2012). Introduction to aerospace materials, Woodhead Publishing, Reino Unido.
- [3] Centro Nacional para el Desarrollo del Acero Inoxidable CENDI. (2002). Manual 1. Clasificación y Características Acero Inoxidable. México.
- [4] A, Padilha., R, Lesley., P, Rios., (2007). Stainless steels heat treatment (Chapter 12). Steel Heat Treatment Handbook. Second Edition. 695-739.
- [5] Chen. C.Y; Yen. H.W; Kao. F.H; Li. W.C; Huang. C.Y; Yang. J.R; Wang. S.H. (2009). Precipitation hardening of high-strength low-alloy steels by nanometer-sized carbides., 499(1-2), 162–166
- [6] Wang. J; Zuo. R.L; Sun. Z.P; Li. C; Liu. H.H; Yang. H.S; Shen. B.L; Huang. S.J. (2005). Influence of secondary carbides precipitation and transformation on hardening behavior of a 15 Cr–1 Mo–1.5., 55(3), 234–240.
- [7] R.J.H, Wanhill. (2011). Stress Corrosion Cracking || Stress corrosion cracking (SCC) in aerospace vehicles., 608-650

- [8] ASTM A967. (2000). Standard Specification for Chemical Passivation Treatments for Stainless Steel Parts. ASTM International
- [9] SAE AMS 2700F. (2018). Passivation of Corrosion Resistant Steels. Aerospace Material Specification. SAE International
- [10] Gaydos, S. P. (2003). Passivation of aerospace stainless parts with citric acid solutions. *Plating and surface finishing*, 90(3), 20-25
- [11] Lewis, P. L., Kolody, M., & Curran, J. (2013). Alternative to Nitric Acid for Passivation of Stainless Steel Alloys. NASA Technical Reports
- [12] Lara-Banda, M., Gaona-Tiburcio, C., Zambrano-Robledo, P., Delgado-E, M., Cabral-Miramontes, J. A., Nieves-Mendoza, D., Maldonado-Bandala, E., Estupiñan-López, F., G Chacón-Nava, J., & Almeraya-Calderón, F. (2020). Alternative to Nitric Acid Passivation of 15-5 and 17-4PH Stainless Steel Using Electrochemical Techniques. *Materials (Basel, Switzerland)*, 13(12), 2836. <https://doi.org/10.3390/ma13122836>
- [13] Lara Banda, M. (2018). Caracterización electroquímica de la pasivación de aceros inoxidable empleados en la fabricación de fuselajes de helicópteros [Tesis de Doctorado, Universidad Autónoma de Nuevo León]
- [14] ASTM-E3. (2001). Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens, ASTM International.