



**Universidad
Zaragoza**

Trabajo Fin de Grado

Estudio del comportamiento ante la corrosión electroquímica de varios aceros inoxidable y superaleaciones mediante ensayos de polarización.
Study of the electrochemical corrosion behavior of various stainless steels and superalloys by means of polarization tests.

Autor/es

Ricardo Ríos Ruiz

Director/es

Anselmo Villellas Malo

Escuela de Ingeniería y Arquitectura EINA – Universidad de Zaragoza
2019

RESUMEN

En este Trabajo Fin de Grado se han realizado una serie de ensayos para estudiar el comportamiento de diversos materiales (cuatro superaleaciones de base níquel, una fundición y tres tipos aceros) frente a la corrosión. Las fases de este trabajo han sido desde la fabricación de los electrodos a partir de estos materiales, hasta los tratamientos de los resultados con los programas VoltaMaster 1 y Kaleidagraph. El VoltaMaster 1 es un programa bastante bueno y completo, aunque algo antiguo, ya que solo funciona en el sistema operativo Windows XP y la calidad de sus gráficas es baja. Por este motivo se ha utilizado el programa Kaleidagraph, cuyas gráficas proporcionan una mejor visualización de los resultados, permitiendo además trabajar más libremente con los datos obtenidos en el VoltaMaster 1. Los programas del VoltaMaster 1 que se han utilizado han sido “Pitting corrosion” (corrosión por picadura), “Polarization resistance” (resistencia de polarización) y “Voltammetry $i=f(E)$ ” (polarización cíclica). El ensayo de “Pitting corrosion” se ha empleado para el método de la extrapolación de Tafel, el cual ha sido utilizado para obtener las velocidades de corrosión en diferentes medios electrolíticos. Para las superaleaciones se han usado electrolitos ácidos y salinos, y para los aceros y la fundición se ha utilizado agua potable. En los resultados obtenidos se ha visto un comportamiento muy similar en los aceros, mientras que en el caso de las superaleaciones ha sido bastante variado. Estos materiales también han sido observados metalográficamente con un microscopio óptico después de haber sido pulidos y atacados químicamente.



Tabla de contenido

RESUMEN	1
0. OBJETO DEL TRABAJO DE FIN DE GRADO	5
1. INTRODUCCIÓN A LAS SUPERALEACIONES	7
1.1. Breve historia, razón de su desarrollo y aplicaciones	7
1.2. Clasificación por familias: base Ni, base Fe-Ni y base Co	8
1.2.1 Base Ni	8
1.2.2. Base Fe y Fe-Ni	8
1.2.3. Base Co	8
1.3. Fases de las superaleaciones	8
1.3.1. Fase gamma, matriz (γ)	8
1.3.2. Fase gamma prima (γ')	8
1.3.3. Fase gamma dos prima (γ'')	9
1.3.4. Carburos	9
1.3.5. Nitruros	9
2. MÉTODOS DE MEDIDA DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN	11
2.1. Introducción	11
2.2. Las Curvas de Polarización: Extrapolación de Tafel	11
2.3. La Resistencia de Polarización	13
2.4. Polarización Cíclica	14
3. MATERIALES Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES	17
3.1. Materiales y Metalografía	17
3.1.1. Superalesaciones 601, 617 y 625, y aceros	17
3.1.2. Técnicas de preparación metalográfica	17
3.2. Electrodo de referencia, electrodo auxiliar y electrodos de trabajo	18
3.3. Electrolitos	19
3.4. Montaje de la Celda Electrolítica	20
3.5. Equipo de medida VoltaLab (Potenciostato) y programa VoltaMaster 1	20
3.6. Programación de los ensayos electroquímicos con VoltaMaster 1	21
3.6.1. Datos de las probetas	21
3.6.2. Ensayos de Polarización para la Extrapolación de Tafel	22
3.6.3. Ensayos de Resistencia de Polarización	24
3.6.4. Ensayos de Polarización Cíclica	25
3.6.5. Modificaciones a la programación de los ensayos	25
4. RESULTADOS Y CONCLUSIONES	27

4.1	Metalografía	27
4.1.1.	Superalesiones	27
4.1.2.	Aceros y Fundición	29
4.2	Ensayos de Polarización-Tafel y Resistencia de Polarización	29
4.2.1.	Superalesión 601	29
4.2.2.	Superalesión 617 OHM	31
4.2.3.	Superalesión 617 SM	33
4.2.4.	Superalesión 625	35
4.2.5.	Comparación de las Superalesiones	37
4.2.6.	Aceros y fundición y comparaciones	39
4.3	Ensayos de Polarización Cíclica	41
4.3.1.	Superalesiones	41
4.3.2.	Aceros y fundición	45
4.4	Discusión de los Resultados	46
4.5	Conclusiones	47
4.6	Recomendaciones para Trabajos Posteriores	47

0. OBJETO DEL TRABAJO DE FIN DE GRADO

Se realiza este trabajo fin de grado con el objeto de estudiar y analizar, mediante métodos electrolíticos, la corrosión electrolítica y sus efectos en las superaleaciones de níquel 601, 617 (dos procedencias) y 625, así como en determinados aceros al carbono con diversas microestructuras, y una fundición de grafito nodular.



1. INTRODUCCIÓN A LAS SUPERALEACIONES^{1 2 3 4 5 6}

- 1.1. Breve historia, razón de su desarrollo y aplicaciones
- 1.2. Clasificación por familias: base Ni, base Fe-Ni y base Co
 - 1.2.1. Base Ni
 - 1.2.2. Base Fe-Ni
 - 1.2.3. Base Co
- 1.3. Fases de las superaleaciones
 - 1.3.1. Fase gamma, matriz (γ)
 - 1.3.2. Fase gamma prima (γ')
 - 1.3.3. Fase gamma dos prima (γ'')
 - 1.3.4. Carburos
 - 1.3.5. Nitruros

1.1. Breve historia, razón de su desarrollo y aplicaciones

El término superaleación es utilizado por primera vez a finales de los años 30, cuando una empresa alemana desarrolló unos aceros de alta aleación austeníticos para resistir el calor en los motores de turbinas de gas, siendo utilizados en la fabricación de los álabes de esas turbinas. Estos aceros tenían una temperatura de trabajo de entre 600 y 700°C. Durante la Segunda Guerra Mundial se empezaron a desarrollar otras superaleaciones para alcanzar mayores temperaturas de trabajo. En el Reino Unido se creó la primera superaleación de base níquel-cromo; esta aleación consiguió elevar la temperatura de trabajo de las turbinas hasta los 850°C, y esto fue debido a la alta temperatura de precipitación de segundas fases intermetálicas.

Hasta los años 40, las bases de estas superaleaciones eran el hierro o el níquel, y se añadían elementos aleantes como cromo, aluminio o titanio. A finales de los 40, las superaleaciones habían dejado prácticamente las de base hierro, y ahora eran de base níquel o de cobalto, ya que estas proporcionaban una matriz más estable y resistente.

Durante la Guerra Fría, se empezaron a utilizar en determinadas aplicaciones superaleaciones de base titanio, ya que tienen un punto de fusión muy elevado y una densidad mucho menor que las de base níquel o de cobalto. Estas superaleaciones basadas en titanio fueron muy importantes en la carrera espacial, pero su temperatura máxima de uso es de 500 °C.

Las superaleaciones se utilizan en aplicaciones en donde se requiera una alta resistencia a altas temperaturas, buena resistencia a la termofluencia, y muy buenas resistencias a la corrosión y a la oxidación. Las aplicaciones más importantes son en turbinas de gas, turborreactores, reactores nucleares, tubos intercambiadores de calor, submarinos, plantas químicas y petroquímicas, etc.

A grandes rasgos se suele clasificar las superaleaciones entre las que endurecen por tratamiento térmico de envejecimiento y las que lo hacen por solución sólida. También se clasifican por familias según sea el elemento de base: Níquel, Hierro y Níquel, o Cobalto.

¹ https://moodle2.unizar.es/add/pluginfile.php/1665730/mod_resource/content/2/Metales.pdf

² <https://es.wikipedia.org/wiki/Superalación>

³ https://prezi.com/joruxi_cbtjc/untitled-prezi/

⁴ <http://angelperezramirez.blogspot.com/2012/11/u-3-superalaciones-apuntes.html>

⁵ G. F. Vander Voort, Buehler Ltd., Lake Bluff, Ill. *Metallography Of Superalloys*.

⁶ B. Geddes, H. Leon, X. Huang. *Superalloys: Alloying and Performance*.

1.2. Clasificación por familias: base Ni, base Fe-Ni y base Co

1.2.1 Base Ni

Son aleaciones con un alto contenido de níquel, entre el 30% y el 75%, y varios aleantes como el cromo, menos del 30%, el aluminio, el titanio, etc. El cromo, fundamentalmente, proporciona la resistencia a la corrosión, y los demás aleantes proporcionan estabilidad a la estructura interna y también contribuyen a la resistencia a la oxidación y a las altas temperaturas. La temperatura hasta la cual mantiene sus buenas propiedades de trabajo es, como máximo, la de los 1000°C.

La microestructura de estas superaleaciones tiene dos fases, una fase denominada gamma (γ), con una forma de solución sólida cúbica centrada en las caras (FCC) y que actúa como matriz, y una fase gamma prima (γ'), formada por unos precipitados intermetálicos en la matriz los cuales dan a la superaleación una gran resistencia mecánica y a la termofluencia.

1.2.2. Base Fe y Fe-Ni

Fueron las primeras en fabricarse en los años 30, y eran, en realidad, aceros inoxidable austeníticos y refractarios a los que se les añadía un mayor contenido en níquel. Son las superaleaciones de menor coste económico, pero su temperatura de trabajo no suele ser superior a los 550-600°C. El elemento mayoritario es el hierro y se endurece por solución sólida, por formación de precipitados de carburos, nitruros, etc.

1.2.3. Base Co

Las superaleaciones basadas en el cobalto no tienen tan buena resistencia mecánica como las basadas en níquel, pero sí que mantienen su resistencia a temperaturas más altas, superiores a 1100°C. Su buena resistencia mecánica a elevadas temperaturas es debida a la precipitación de carburos refractarios en los límites de grano. Estas aleaciones suelen tener un alto contenido de cromo, lo que le proporciona una buena resistencia a la corrosión y a la oxidación.

1.3. Fases de las superaleaciones

1.3.1. Fase gamma, matriz (γ)

La matriz de las superaleaciones tiene una estructura FCC y es la llamada fase gamma. Este tipo de matriz es ideal para aleaciones estructurales que tengan que trabajar a altas temperaturas. La estructura FCC tiene buenas propiedades mecánicas, un alto módulo de Young y muchos sistemas de deslizamiento, es buena para utilizarla a temperaturas relativamente altas debido a la baja difusividad de los elementos aleantes ya que es de alta compacidad.

Otra característica interesante de la matriz FCC es la precipitación, por tratamiento térmico principalmente, pero también por largas exposiciones a determinadas temperaturas, de segundas fases como la gamma prima (γ') y la gamma dos prima (γ''), fases que favorecen el endurecimiento de la aleación y su elevada resistencia a la termofluencia.

1.3.2. Fase gamma prima (γ')

La fase gamma prima es la principal fase de endurecimiento en ciertas superaleaciones. Su límite elástico, de forma contraria a la habitual, aumenta con la temperatura hasta llegar a los 800°C. En la mayoría de las aleaciones basadas en el níquel, el endurecimiento mecánico y la resistencia a la termofluencia se debe a la precipitación de esta fase γ' . Los principales aleantes que la componen son el aluminio y el titanio. Su

estructura cristalina es FCC, como la de la matriz de la superaleación, y las partículas son coherentes con ella cuando son de muy pequeño tamaño.

La precipitación de esta fase es en el interior de los granos; sin embargo, puede precipitar también en los bordes de grano en forma de película continua al haber estado expuesta a altas temperaturas. Esta película en los bordes de grano se cree que es beneficiosa para las propiedades de resistencia a la termofluencia y a la resistencia a la ruptura de la superaleación. Los precipitados de fase γ' son útiles para aplicaciones en los que la aleación está expuesta a altas temperaturas, ya que consigue mantener la microestructura deseada durante mucho tiempo a altas temperaturas.

El tamaño de los precipitados también es determinante a la hora de producir el endurecimiento en la matriz. Este crece junto con el tamaño de las partículas precipitadas hasta alcanzar el tamaño crítico desde el cual, cuanto mayor es el tamaño de los precipitados, menor es el endurecimiento. Esto se produce debido a que al aumentar el tamaño más allá del tamaño crítico, los movimientos de las dislocaciones pasan de ser por cizalladura a ser por desviación (proceso de arqueo, mecanismo de Ostwald-Orovan), provocando así una pérdida de dureza y endurecimiento.

1.3.3. Fase gamma dos prima (γ'')

Con una estructura tetragonal centrada en el cuerpo (BCT) y una morfología en forma de disco, los precipitados de fase γ'' son útiles también para el endurecimiento de la aleación. Sin embargo, la desventaja de esta fase es su baja temperatura de disolución en la matriz. A partir de la temperatura de 650°C, la dureza de la aleación se ve reducida debido al envejecimiento de esta fase γ'' en la fase delta, de estructura ortorrómbica.

1.3.4. Carburos

Dependiendo de su tamaño, localización y composición, los carburos pueden ser beneficiosos o perjudiciales para la aleación. Suelen aparecer en los bordes de grano, aunque también son comunes los carburos intragranulares, éstos sobre todo en superaleaciones basadas en cobalto y hierro. Los carburos que se forman pueden ser de dos tipos: primarios y secundarios.

- ❖ **Carburos primarios:** son partículas diferenciadas de forma cuadrada o fases eutécticas que se forman durante la solidificación de fundición, y su estructura suele ser del tipo FCC. Los carburos primarios son la principal fuente de carbono para la aleación.
- ❖ **Carburos secundarios:** son partículas irregulares cuadradas localizadas en los bordes de grano, aunque también se han observado partículas de estos carburos de formas geométricas diversas. Estos carburos pueden formarse por degeneración de los carburos primarios.

1.3.5. Nitruros

Los nitruros más comunes en las superaleaciones son los de titanio y los de niobio, los cuales se observan como partículas de un color amarillento o anaranjado. Los nitruros pueden ser puntos de nucleación para la precipitación de los carburos primarios. No se cree que afecten a las propiedades mecánicas; esto es debido a que normalmente los nitruros suelen estar presentes en muy pequeñas cantidades.

La nitruración de superaleaciones, como en el Inconel 601, produce un aumento de la dureza superficial y de resistencia al desgaste, y también de la resistencia a la corrosión, como ocurre con otras aleaciones, tanto férreas como no férreas.

2. MÉTODOS DE MEDIDA DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN

- 2.1. Introducción
- 2.2. Las Curvas de Polarización: Extrapolación de Tafel
- 2.3. La Resistencia de Polarización
- 2.4. Polarización Cíclica

2.1. Introducción

La determinación de la velocidad de corrosión es primordial en la ingeniería de los materiales que se encuentran envueltos en condiciones de contacto con electrolitos (medios líquidos o húmedos conductores de la electricidad). Las industrias química, petroquímica o térmica deben utilizar materiales resistentes a la corrosión dada la naturaleza agresiva de una gran cantidad de productos químicos que están en contacto con ellos en tanques, reactores y tuberías. Pero también otros medios, como los suelos húmedos, las zonas costeras, los ríos, lagos y mares, las industrias de fabricación de bebidas y alimentos, etc., pueden producir corrosión a determinados metales y aleaciones, al ser susceptibles a ser atacados por diversos electrolitos. Es por ello que, para una correcta elección de los materiales bajo esas condiciones, haya que realizar experimentos para determinar el o los tipos de corrosión que pueden sufrir (uniforme, picaduras, resquicios, corrosión bajo tensiones, etc.), y su velocidad (cinética) de progreso.

Los métodos gravimétricos son procedimientos que se han utilizado de forma corriente durante mucho tiempo (y siguen siendo muy útiles) en los estudios tanto de corrosión uniforme como de otro tipo. Al descubrirse la naturaleza electroquímica de la corrosión en presencia de electrolitos, se desarrollaron ensayos de determinación de la velocidad instantánea de corrosión mucho más cortos en tiempo y bajo condiciones bastante próximas a las reales. Uno de ellos es el las Curvas de Polarización y la Extrapolación de Tafel, y otro es el de Resistencia de Polarización.

2.2. Las Curvas de Polarización: Extrapolación de Tafel

En este procedimiento, se supone que la corrosión de la muestra es uniforme y que el proceso que controla la cinética es la transferencia de carga. También se puede suponer que hay solamente una única reacción de corrosión, que es la disolución del metal en el electrolito (reacción anódica), y una única reacción de reducción (reacción catódica) en el electrolito en contacto con el metal. Los electrones de intercambio, n , se mueven por el metal y van desde las zonas anódicas a las catódicas en la superficie del electrodo de trabajo. En el caso de los ensayos de corrosión electroquímicos también se supone que las zonas anódicas y catódicas se distribuyen uniformemente por la superficie de la pieza metálica expuesta, y se considera que las superficies anódica y catódica son iguales entre sí y son la del área expuesta del electrodo de trabajo al electrolito.

El ensayo, que necesita una celda electrolítica con tres electrodos: trabajo, referencia y auxiliar (inerte, de platino), conectados a un potenciostato, figura 2.1, consiste en barrer en potencial el electrodo del material a ensayar, con relación al electrodo de referencia, y observar la evolución de la intensidad. Normalmente se parte de un potencial inferior al de corrosión (que se mide espontáneamente con relación al electrodo de referencia), hasta llegar a un potencial por encima de éste.

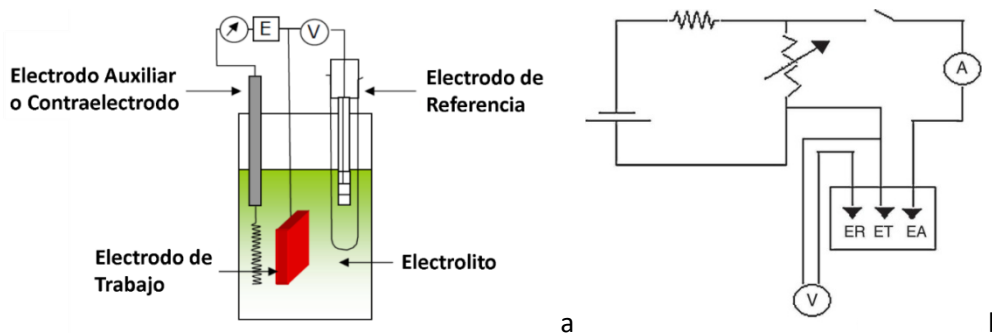


Figura 2.1. a) Esquema de una celda electrolítica con tres electrodos: trabajo, auxiliar y referencia⁷, b) esquema básico de un potenciostato⁸

Las curvas obtenidas, figura 2.2, se representan en un diagrama logarítmico en la intensidad (o mejor, la densidad de corriente) y lineal en el potencial de barrido. Las intensidades, positivas y negativas, se pasan a valores absolutos para poder realizar la transformación logarítmica. Idealmente, las ramas catódica y anódica son rectas a partir de una determinada separación del potencial de corrosión (Anexo 5.6); las pendientes de ambas son las pendientes de Tafel, y su intersección, que idealmente deben hacerlo en el potencial de corrosión, marca la velocidad de corrosión (i_{corr} , densidad de corriente de corrosión, con la que se calcula la velocidad de corrosión en unidades más ingenieriles, como la pérdida de masa o espesor por año). Una explicación detallada del procedimiento de la extrapolación de Tafel se tiene en el Anexo 5.1. En el Anexo 5.2 se detalla el procedimiento del cálculo de la velocidad de corrosión a partir de i_{corr} .

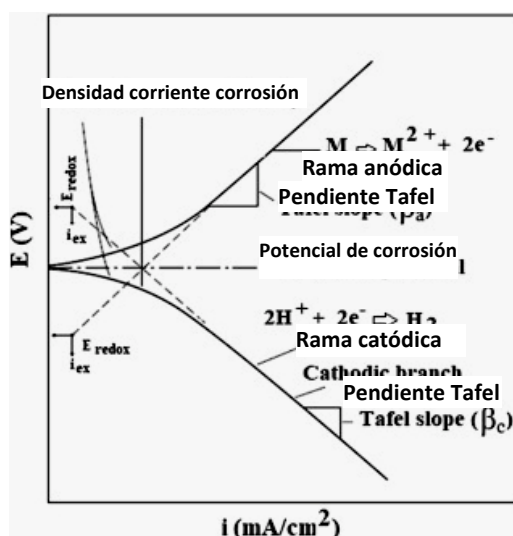


Figura 2.2. Curvas ideales de polarización anódica y catódica y la extrapolación de Tafel en un medio ácido⁹

La realidad experimental es que, con frecuencia, las rectas no aparecen claramente o no existen, al menos en una de las ramas y, a veces, en ninguna. En estos casos, en los que las suposiciones que validan este procedimiento no se cumplen del todo o en parte, la extrapolación de Tafel es difícil de justificar. Hay distintos trabajos que tratan de solucionar estos problemas con distinto éxito. Lo más normal es que en alguna de las ramas, normalmente la catódica, haya alguna zona lineal de longitud suficiente a la que pueda ajustarse una recta y así obtener una primera pendiente de Tafel. La proyección de esa pendiente hasta el

⁷ <https://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/8231/1/CorrTema5.pdf>

⁸ M. Alfaro y I. Alfaro. *Construcción de un Potenciostato de Bajo Costo para Estudios de Inhibición de Corrosión de Acero: Determinación del Potencial de Corrosión y Mediciones Cronoamperimétricas*. Educación Química, vol 28, 2017.

⁹ *Interface Science and Technology*, vol 27, 2019, Chapter 8, K. kakaei, M.D. Esrafilí y A. Ehsani. *Graphene and Antocorrosive Properties*, pp 303-337.

potencial de corrosión marcaría el valor de i_{corr} . La segunda pendiente de Tafel se calcularía por algún procedimiento más o menos justificado.

2.3. La Resistencia de Polarización^{10 11}

En este procedimiento, recogido en una norma ASTM¹², y relacionado con el anterior, se supone igualmente que la corrosión es uniforme y que el proceso que controla la cinética es la transferencia de carga. También se supone que hay solamente una única reacción anódica y una única reacción catódica.

En las proximidades del potencial de corrosión (entre ± 10 a ± 25 mV), la relación entre el potencial y la densidad de corriente es aproximadamente lineal,¹³ figura 2.3¹⁴.

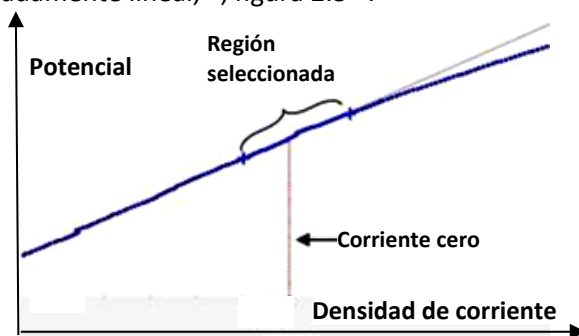


Figura 2.3. Zona de cálculo lineal entre E e i

Por tanto, la resistencia de polarización R_p se define como el valor del cociente entre la variación del potencial y la variación de la densidad de corriente cuando la variación del potencial tiende a cero, en una zona seleccionada alrededor de $i=0$ ($E=E_{corr}$):

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i_{\Delta E \rightarrow 0}} = \frac{B}{i_{corr}} \rightarrow i_{corr} = \frac{B}{R_p}$$

Esta es la ecuación de Stern-Geary, en la que B es el factor de proporcionalidad para un determinado sistema. B debe determinarse experimentalmente, y se hace a través de las pendientes de Tafel³, quedando la densidad de corriente de corrosión:

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \times \beta_c}{R_p \times 2.3 \times (\beta_a + \beta_c)}$$

Cuando una de las pendientes de Tafel tiende a un valor muy grande o infinito (formación de capa de pasivación en la rama anódica, o efectos de polarización de concentración adicionales en la rama catódica), los valores de B son, respectivamente:

$$B_{(\beta_a \rightarrow \infty)} = \frac{\beta_c}{2.3} \quad \text{y} \quad B_{(\beta_c \rightarrow \infty)} = \frac{\beta_a}{2.3}$$

Conviene mencionar que en la bibliografía hay algún trabajo que establece valores de B en función del electrolito empleado y del metal estudiado,¹⁵ e incluso se llega a decir que como la mayoría de los valores de B están entre 13 y 55 mV, "adoptando un valor medio (de B) entre los posibles, sin ninguna información previa sobre el sistema, se puede determinar la velocidad de corrosión con un factor de error de 2, como

¹⁰ Linear Polarization Resistance and Corrosion Rate. Theory and Background. PINE Research, document #: DRA 10086, April 2016.

¹¹ J.R. Scully. Polarization Resistance Method for Determination of Instantaneous Corrosion Rates. Corrosion vol 56, No. 2, pp 199-217, 2000.

¹² ASTM G 59-97 (2014). Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements. American Society for Testing and Materials (ASTM), Philadelphia, USA.

¹³ Basics of Corrosion Measurements. Princeton Applied Research Application Note CORR-1 (sin fecha).

¹⁴ <http://www.gamry.com>

¹⁵ J.A. González, J. Albéniz y S. Feliú. Valores de la constante B del método de resistencia de polarización para veinte sistemas metal-medio diferentes. Rev Metalurgia, vol 32 (1), pp10-17, 1996.

máximo, suficientemente aproximado para muchas aplicaciones prácticas".¹³ Por supuesto, si se conocen las pendientes de Tafel, ya sea analíticamente como de forma experimental, el resultado es más ajustado.

Este ensayo no modifica la superficie de la muestra, ya que la variación de potencial alrededor de E_{corr} es pequeña, y pueden realizarse varias medidas sobre la misma superficie. Esto no puede hacerse con el método de la extrapolación de Tafel, ya que a la muestra se le aplican potenciales distante de E_{corr} y se producen alteraciones en la superficie de la muestra.

2.4. Polarización Cíclica

En aquellos metales que pueden presentar pasivación, como ocurre en los aceros inoxidable, en las superaleaciones de níquel y en las aleaciones de aluminio, la Polarización Cíclica permite recorrer el comportamiento E-i desde un potencial catódico hasta uno anódico relativamente elevado, pasando, por tanto, por el potencial de corrosión, y su vuelta hasta alcanzar un nuevo potencial de corrosión, con frecuencia distinto del primero. Con este ensayo se estudia el fenómeno de la pasivación, las picaduras, y la posible repasivación o la destrucción progresiva de la capa de pasivación. El ensayo obtiene curvas como el caso de la mostrada en la Figura 2.4¹⁶. En este ensayo no es necesario barrer ampliamente la rama catódica.

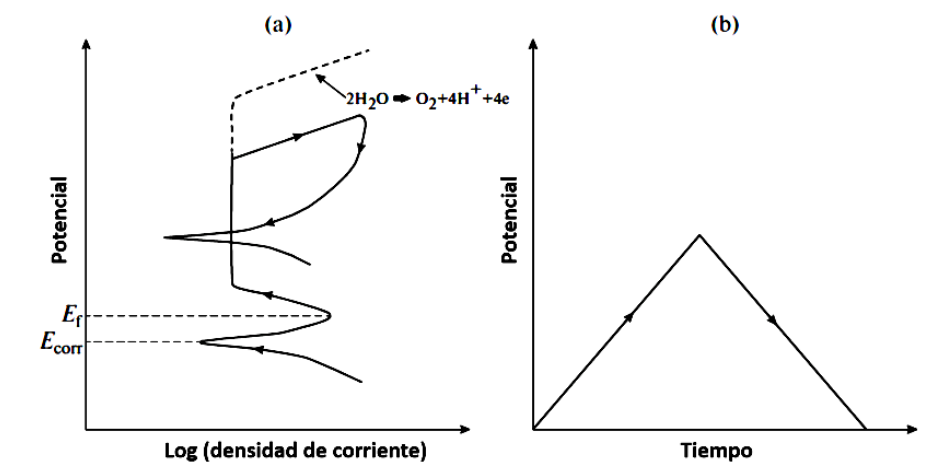


Figura 2.4. a) Curva experimental de polarización cíclica; b) Ciclo del ensayo

En la figura 2.5 se muestran tres comportamientos tipo de aleaciones que pasivan. El caso a) muestra la rotura de la capa de pasivación, y aumenta la velocidad de corrosión, pero al revertirse el potencial vuelve a reducirse la velocidad de corrosión al repasivarse el metal; en el caso b) no se produce rotura de la capa, sino que se alcanza el potencial para que se produzca la reacción de oxidación del agua; el caso c) muestra una pérdida de la capa pasiva, pero al volver no hay repasivación, y la velocidad de corrosión final es mucho más elevada que la inicial.

¹⁶ S. Esmailzadeh, M. Aliofkhazraei y H. Sarlak. *Interpretation of Cyclic Potentiodynamic Polarization Test Results for Study of Corrosion Behavior of Metals: A Review*. Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, vol 54, No 5, pp 976-989, 2018.

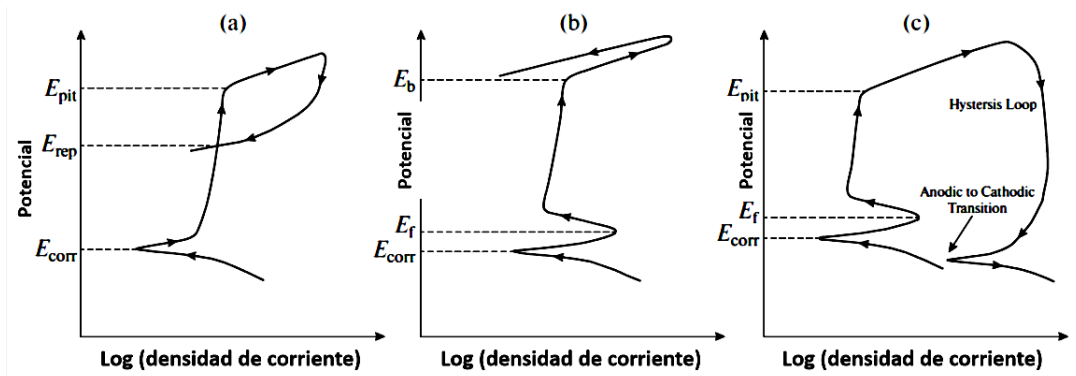


Figura 2.5. Ensayos de polarización cíclica con tres comportamientos distintos.

En la figura 2.6 se muestran distintos comportamientos de diversos materiales¹⁵ en distintos medios electroquímicos. Nos servirán de ayuda en el análisis de los resultados de este trabajo.

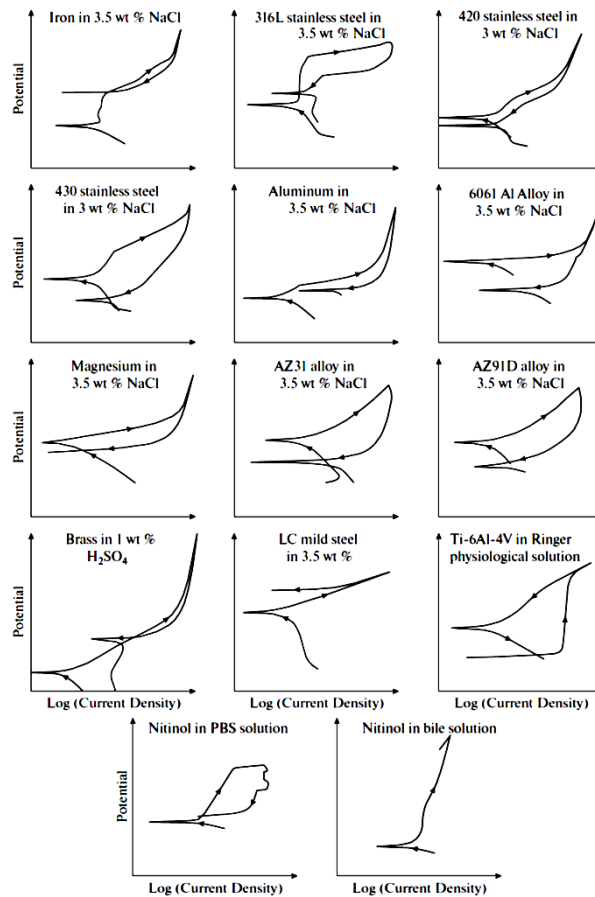


Figura 2.6. Curvas de polarización cíclica de diversos metales y aleaciones en distintos electrolitos.



3. MATERIALES Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES

3.1. Materiales. Metalografía y tratamientos térmicos

3.1.1. Superalaciones 601, 617 y 625, y otras aleaciones de base hierro

3.1.2. Técnicas de preparación metalográfica

3.2. Electrodo de referencia, electrodo auxiliar y electrodos de trabajo

3.3. Electrolitos

3.4. Equipo de medida Voltalab (Potenciostato)

3.5. Programación de los ensayos de polarización

3.6. Procesamiento de las curvas de polarización

3.6.1. Datos de las probetas

3.6.2. Ensayos de Polarización-Tafel

3.6.3. Ensayos de Resistencia de Polarización

3.6.4. Ensayos de Polarización Cíclica

3.7. Descripción de la realización de los ensayos

3.1. Materiales y Metalografía

3.1.1. Superalaciones 601, 617 y 625, y aceros

Las superaleaciones empleadas en los ensayos de corrosión electroquímicos son tres de las de base Níquel, y que se emplean sin el tratamiento de precipitación de la fase gamma prima (γ') al ser de las que endurecen por solución sólida. Son la aleación 601, la aleación 617 (de dos empresas distintas, denominadas OHT y SM), y la aleación 625. También se suelen denominar Inconel 601, Inconel 617 e Inconel 625.

Las muestras de las tres superaleaciones, suministradas en forma de pletinas, se han ensayado en el estado en el que estaban. Las cuatro muestras habían permanecido durante varios meses expuestas a temperaturas del orden de los 1000 °C en las salidas de humos de hornos de fusión de las sales empleadas en la industria cerámica del Levante español, procedentes de un trabajo de investigación anterior. Estaban, por tanto, muy oxidadas superficialmente y con depósitos de sales.

También se realizaron experiencias complementarias con varios aceros con distintas microestructuras de medio carbono en varios estados metalúrgicos.

3.1.2. Técnicas de preparación metalográfica

Lijado y pulido de las probetas

Una vez que las probetas están empastilladas en un polímero mezcla de poliol e isocianato, se procede a realizar el lijado de las bases de las probetas para poder observar al microscopio las microestructuras.

El proceso de lijado se realiza para retirar el polímero que ha podido quedar en la base del metal a observar, y para preparar adecuadamente la superficie. Se realiza el desbaste partiendo de una lija gruesa hasta terminar en una más fina, previa al pulido. En este trabajo se empezó el desbaste con una lija de 180, siguieron las lijas de 400, 500 y 800, y la lija previa al pulido fue la de 1200. Después de realizar el lijado, se limpian las probetas con agua y se secan.

Una vez lijadas las probetas, se realiza el pulido. En un paño se echa alúmina en suspensión en agua y se pule la superficie hasta que tenga un brillo espejo. Después del pulido, las probetas están listas para observarlas al microscopio. Al no estar atacadas, no se pueden observar ni las fases ni los bordes de grano.

Ataque de las superaleaciones

Los reactivos de ataque se emplean para poder visualizar la microestructura de las probetas. El ataque lo que hace es mejorar el contraste entre superficies diferentes; de esta manera, según qué reactivos se utilicen, se

pueden observar diferentes fases y bordes de grano. Existen los ataques químicos y los ataques electrolíticos. En este trabajo, los reactivos elegidos para las superaleaciones han sido *Ácidos Mixtos* y *Glicerregia*, siendo ambos ataques químicos por inmersión^{17 18}.

El procedimiento en los ataques por inmersión es el siguiente: se llena un recipiente con el reactivo elegido, se sumerge la superficie pulida de la probeta y se mantiene sumergida unos segundos. Se suele sumergir durante cortos periodos de tiempo y, tras cada uno, se comprueba en el microscopio si la superficie ya está correctamente atacada, ya que si se sobre-ataca, se estropea la superficie y ya no se puede observar la microestructura; eso obliga a recomenzar el proceso de preparación desde la lija más fina o desde el pulido con alúmina.

El reactivo de *Ácidos Mixtos*, en este trabajo, está compuesto por la siguiente proporción: 6 ml de ácido clorhídrico, 4 ml de ácido acético y 4 ml de ácido nítrico; con él se permite observar la segregación, los precipitados y los bordes de grano de la microestructura. Es un reactivo que debe utilizarse inmediatamente después de mezclar los ácidos, ya que cuando se vuelve la mezcla de color naranja no ataca adecuadamente. Este reactivo es el que está indicado para poder observar correctamente la microestructura del Inconel 625, que es la superaleación más resistente a la corrosión y a la oxidación estudiada en este trabajo.

El otro reactivo que se ha utilizado ha sido la *Glicerregia*, compuesto por una proporción de 6 ml de glicerina, 4 ml de ácido clorhídrico y 2 ml de ácido nítrico. No es tan agresivo como el de ácidos mixtos, pero, como con aquél, debe desecharse la mezcla cuando esta se vuelve de color naranja. Una superficie atacada con este reactivo revela la ferrita, la austenita, la martensita, los bordes de grano, la fase sigma y los carburos que haya en el material.

Ataque de los aceros

En el caso de los aceros, el reactivo que más se utiliza universalmente y que da excelentes resultados es el *Nital 3* o *Nital 5*, compuesto por 3 ó 5 ml de ácido nítrico concentrado en unos 100 ml de agua destilada. Este reactivo revela todos los aspectos microestructurales de las aleaciones férreas no inoxidable sin dificultad.

3.2. Electrodo de referencia, electrodo auxiliar y electrodos de trabajo

El *electrodo de referencia* utilizado, Figura 3.1, es del tipo Ag/AgCl (plata/cloruro de plata). Este electrodo es de uso general; esto significa que genera un potencial constante. Para mantener el electrodo en condiciones óptimas de uso, la parte baja del electrodo debe permanecer sumergida en una solución saturada de cloruro de potasio 3 molar. A la hora de utilizar este electrodo en los ensayos, se deben retirar los dos tapones que tiene, realizar una conexión S7 con la máquina con la que se va a trabajar y colocar la superficie inferior a una pequeña distancia de la probeta sobre la que se va a realizar el ensayo. El *electrodo auxiliar* o *contraelectrodo* que se ha utilizado es de platino, Figura 3.1. La función del electrodo auxiliar es la de permitir la aplicación o la medida de la corriente en el electrodo de trabajo. Su área expuesta al electrolito es de 0,3 cm².

¹⁷ G.F. Vander Voort. *Metallographic of Superalloys*. Industrial heating, October 2003, pp 40-43.

¹⁸ G.F. Vander Voort, E.P. Manilova, G.M. Lucas. *Metallographic Techniques for Superalloys*.

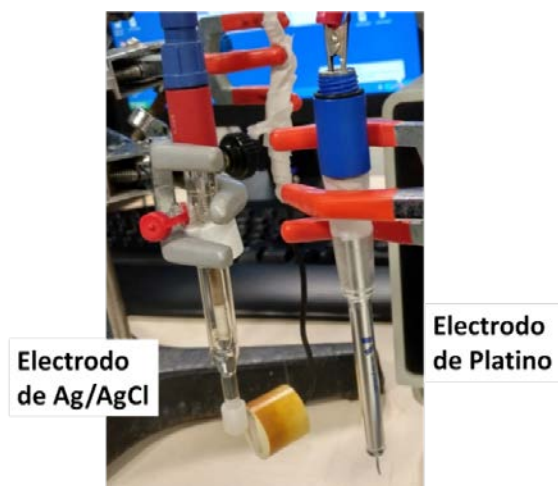


Figura 3.1. Izquierda, Electrodo de Referencia Ag/AgCl ; derecha, Electrodo Auxiliar de Hilo de Platino. También se puede observar un Electrodo de Trabajo entre los dos.

A la hora de fabricar los *electrodos de trabajo*, se tenían que hacer varios procesos¹⁹. Primero se partía de un tocho de cada material, que fueron proporcionados por el tutor de este trabajo. Para poder efectuar la realización de los ensayos, los tochos se cortan produciendo probetas de un tamaño apropiado. Una vez cortadas, se procede a realizar un taladrado en una superficie diferente a la decidida para ser ensayada (expuesta al electrolito). Este agujero no será pasante.

Con la pieza agujereada, se realiza la soldadura con estaño de un cable de cobre a la pieza en ese agujero. Hecha ya la soldadura, se procede al empastillado de la misma en una mezcla de isocianato y polioli (10 ml de cada sustancia), la cual se vierte a un molde en donde previamente se colocó la pieza. Esa mezcla se deja enfriar en el molde aproximadamente entre cinco y diez minutos, hasta que se solidifique y, por tanto, la pieza quede fija dentro del polímero. Ya se tendría el electrodo de trabajo listo, Figura 3.2.



Figura 3.2. Electrodo de Trabajo y tocho de partida

3.3. Electrolitos

Se han realizado experiencias de corrosión electroquímica con electrolitos ácidos (clorhídrico, nítrico y sulfúrico) y con electrolitos de agua del grifo y agua salada (con concentración salina similar a la del agua de mar).

Los electrolitos ácidos se fabricaron con agua destilada. Las concentraciones molares fueron entre el 0,6 M para las de clorhídrico y sulfúrico, y 0,3 M para la de nítrico. La solución acuosa salina se fabricó disolviendo 35g de NaCl en 1 litro de agua destilada (la concentración resultante es de 0,6 M). Los electrolitos recién preparados se emplearon para, como máximo, tres ensayos seguidos, renovándose a continuación para los siguientes. Los cálculos realizados para la preparación de los distintos electrolitos se tienen en el Anexo 5.5.

¹⁹ Alberto Sánchez Castelló. *Puesta a punto de un equipo de medida de la velocidad de la corrosión y realización de experimentos*. Trabajo de Fin de Grado, EINA, Universidad de Zaragoza, 2018.

3.4. Montaje de la Celda Electrolítica

Para la realización de cada ensayo se realiza el montaje de los tres electrodos, tal y como se muestra en la Figura 3.1 anterior.

Dado de que no disponemos de un capilar Luggin en el electrodo de referencia, que se emplea para acercar lo máximo posible el electrodo de referencia al de trabajo y así reducir su distancia mutua y minimizar la caída óhmica entre ambos debida a la resistividad del electrolito, el dispositivo se monta de tal forma que el electrodo de trabajo y el de referencia estén muy próximos; como la mayoría de los electrolitos empleados tienen baja resistividad, la caída óhmica se desprecia. En la tabla 3.1 se tienen cálculos de la caída óhmica entre el electrodo de referencia y el de trabajo, supuesto que su distancia es de 1 cm, y conocidas las conductividades de las disoluciones. Finalmente se introducen los electrodos en el recipiente con el electrolito y se conectan al potenciostato de la forma adecuada, Figura 3.2.

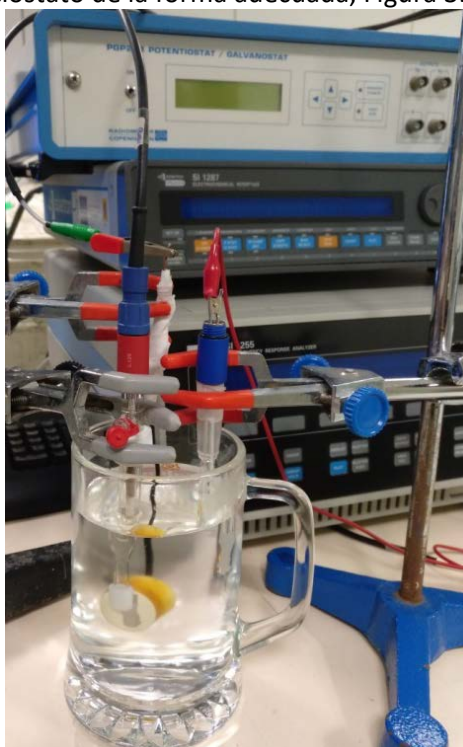


Figura 3.2. Celda y Electrodos montados y conectados al potenciostato VoltaLab 21 PG 201
Tabla 3.1. Conductividades ($1/\Omega\text{cm}$) de las soluciones y caídas óhmicas ($k\Omega$) en 0,5 cm de solución

	Ácido Sulfúrico	Ácido Clorhídrico	Ácido Nítrico	Agua Potable	Agua Salada
Conductividad	0,21	0,18	0,11	0,002	0,05
Caída Óhmica	0,005	0,005	0,01	0,5	0,02

3.5. Equipo de medida VoltaLab (Potenciostato) y programa VoltaMaster 1

El equipo de corrosión empleado es el Voltalab 21 PGP 201, de Radiometer (Copenhague), y que se muestra en la Figura 3.3. Es un potenciostato/galvanostato que puede ser conectado a un ordenador, y que puede ser utilizado con un programa de control, el VoltaMaster 1.



Figura 3.3. Equipo de medidas de corrosión VoltaLab, del área de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica (EINA, Universidad de Zaragoza). A l derecha se ven las conexiones de los electrodos.

Este programa permite aplicar a una celda electroquímica de tres electrodos toda una variada serie de ensayos de corrosión, entre ellos los de polarización lineal, polarización cíclica, y resistencia de polarización. Recientemente se ha encontrado el manual de usuario de este programa²⁰, y se ha empleado en las últimas etapas de este TFG.

El programa de control, VoltaMaster 1, solamente puede instalarse en ordenadores con el sistema operativo Windows XP, si se desea controlar con él los ensayos de corrosión. Los ficheros de resultados de este software, sin embargo, se pueden exportar al programa VoltaMaster 4, el más reciente, y que se puede instalar en Windows 7 o Windows 10, aunque con él no se puede controlar el equipo de corrosión. Así que se ha funcionado en la experimentación con un PC con Windows XP, y los datos, o bien se han trabajado en el mismo PC con el VoltaMaster 1, o exportados a otro PC con sistema operativo más actual y tratados con el VoltaMaster 4. En todos los casos los datos de los ensayos se han trasladado también al programa Kaleidagraph.

3.6. Programación de los ensayos electroquímicos con VoltaMaster 1

Para poder realizar los ensayos con el equipo VoltaLab y el programa VoltaMaster 1, se tuvieron que fabricar los electrodos de trabajo, ya que inicialmente eran trozos de probetas anteriores. Se cortaron, con una sierra abrasiva, a un tamaño adecuado, después se soldaron a un cable y, finalmente, se empastillaron. Después se lijaron y, para observar su microestructura con el microscopio óptico, se atacaron químicamente. A la hora de hacer los ensayos, se han de lijar otra vez los electrodos para dejarlos en un estado superficial óptimo.

Con los electrodos ya listos, se preparó la celda electrolítica, una disolución de un ácido en agua destilada, se colocaron los diferentes electrodos, trabajo, auxiliar y de referencia, y se introdujeron en la celda. Se realizaron las conexiones al equipo VoltaLab y se procedió a la programación de los ensayos en VoltaMaster 1. Los distintos ensayos se hicieron con los programas: "Pitting corrosion" (corrosión por picadura), "Polarisation resistance" (resistencia de polarización) y "Voltammetry $i=f(E)$ " (polarización cíclica). Para comenzarlos, se introdujeron los datos pertinentes (fecha, operador, electrolito, electrodos, áreas de los electrodos auxiliar y trabajo, etc.) y se inicializaron. El procedimiento de trabajo se ha descrito en una referencia anterior¹⁸ y ya con mayor detalle en la guía de usuario recientemente localizada.¹⁹

3.6.1. Datos de las probetas

Las probetas se caracterizan con los siguientes parámetros: densidad de la aleación (g/cm^3); peso atómico promedio si es aleación o peso atómico del metal puro o el de base si está aleado débilmente (g/mol), y valencia promedio si es aleación o valencia en caso de metal puro o de aleación débil (sin dimensiones). Los valores para las superaleaciones, de las cuales se han adoptado las composiciones medias mostradas en la tabla 3.2, se han calculado siguiendo las indicaciones del Anexo 5.2. apartado 3. En la tabla 3.3 se muestran los valores calculados para todas las muestras.

Tabla 3.2. Composición química (% en peso) de las tres superaleaciones*

²⁰ VoltaMaster 1, versión 3.04. User's Manual. RadioMeter, Copenhagen (sin fecha).

	Ni	Cr	Mo	Nb	Fe	Co
Inconel 601	60,5	23,0	-	-	16,5	-
Inconel 617	55,0	22,0	9,0	-	1,5	12,5
Inconel 625	62,0	21,5	9,0	3,5	4,0	-

* Se han excluido los elementos de menos del 1-1,5 % en peso y se ajusta la composición al 100%

Tabla 3.3. Datos para los programas y cálculos de corrosión

	601	617 ohm	617 sm	625	Fundición	Aceros
Densidad, g/cm ³	8,1	8,4	8,4	8,4	7,1	7,8
Peso Atómico, g/mol	58,6	60,6	60,5	55,9	55,9	55,9
Valencia	2,3	2,4	2,3	2	2	2
Área Expuesta, cm ²	1,33	0,97	1,40	1,14		

3.6.2. Ensayos de Polarización para la Extrapolación deTafel

El ensayo empleado para el estudio de la velocidad de corrosión por la extrapolación de Tafel es el que el programa VoltaMaster 1 denomina "Pitting Corrosion".²¹ La ventana principal de este ensayo es la mostrada en la Figura 3.4. Los ensayos consisten en un barrido del potencial aplicado al electrodo de trabajo, desde un potencial inferior al de corrosión (el llamado potencial inicial), forzando la reacción catódica, hasta un potencial superior al de corrosión (potencial final), forzando la reacción anódica o de corrosión del metal. Se establecen la velocidad de barrido del potencial (en mV/min) así como determinadas condiciones de control sobre la intensidad de corriente circulante (para evitar detenciones o inversiones del ensayo conviene tener unidades de mA en lugar de las unidades que vienen por defecto).

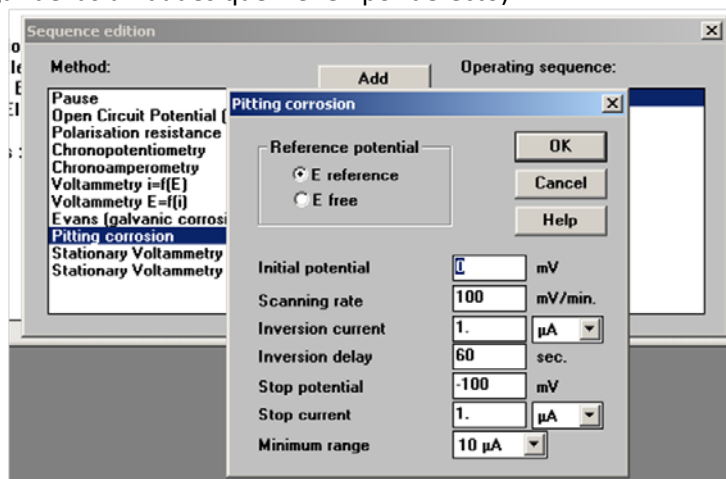


Figura 3.4. Ventana de las condiciones del ensayo de "Pitting Corrosion"

Una vez finalizado el ensayo, el programa muestra la curva del potencial frente a la intensidad, en escala doble lineal. A continuación, el programa permite un procesamiento inicial ("General...") que lo que hace es presentar los datos de la forma más habitual; es decir, el potencial frente al logaritmo de la densidad de corriente, y pudiéndose intercambiar los ejes. Un segundo procesamiento es que aplica las pendientes de Tafel y determina los parámetros principales del ensayo ("First Stern Method..."). Para un caso de los ensayados, la ventana de resultados es la de la figura 3.5.

²¹ Tradicionalmente se ha empleado en este área este programa ("Pitting Corrosion") para obtener las curvas de polarización y la velocidad de corrosión. Sin embargo, el manual de usuario del VoltaMaster 1 indica que para la extrapolación de Tafel es más apropiado el programa "Voltammetry i=f(E)", ya que el programa "Pitting Corrosion" está pensado para trazar la curva de polarización anódica desde el potencial de corrosión o desde el de referencia, en la que se muestra la zona de pasivación con todos sus parámetros de interés.

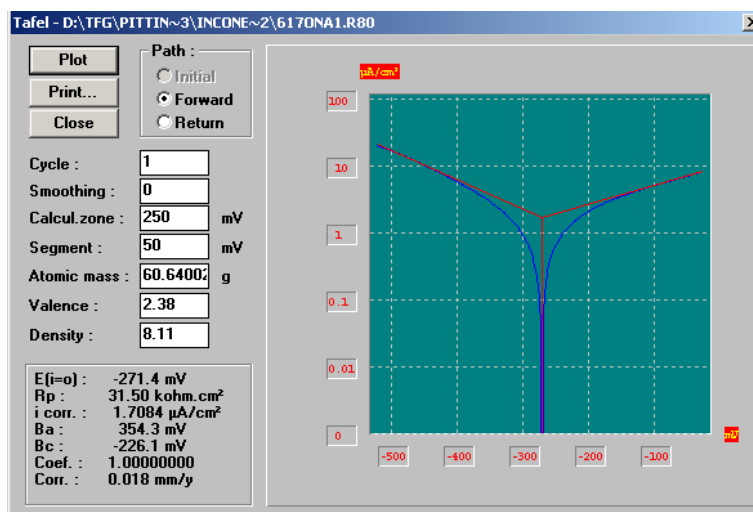


Figura 3.5. Ventana de resultados de un ensayo de "Pitting Corrosion" por el primer método de Stern.

Con los datos del material ajustando una recta de Tafel a un tramo recto de una de las ramas (normalmente la catódica), calcula la primera pendiente de Tafel, y el programa determina el valor de la otra pendiente de Tafel, el potencial y la densidad de corriente de corrosión, la resistencia de polarización, y la velocidad de corrosión en mm de pérdida de espesor por año. Otro procesamiento de la curva de resultados es el segundo método de Stern ("Second Stern Method..."), con el que se calcula la resistencia de polarización. En este caso, ventana de datos en la figura 3.6., elegido el pequeño intervalo de potencial alrededor del de corrosión, el programa ajusta una parábola a esos puntos y le calcula la pendiente en el punto $i=0$ ($E=E_{corr}$). Ese valor es la resistencia de polarización, figura 3.7. Este procedimiento es el mismo que emplea el programa en el proceso del primer método de Stern (el de la extrapolación de Tafel).

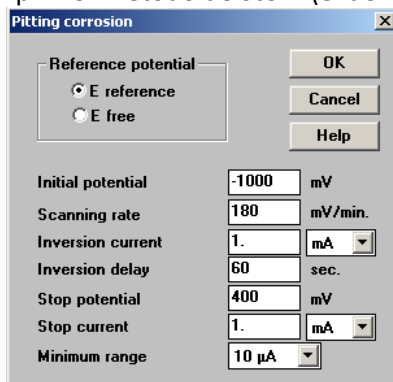


Figura 3.6. Datos del ensayo típico de "Pitting Corrosion"

En los ensayos con "Pitting Corrosion", el valor elegido para el potencial inicial es el de -1000 mV ya que de esta manera se asegura que el programa recorra todos los valores de potencial del ensayo. Las velocidades de barrido con las que se han realizado estos tipos de estudio han sido de 200, 180 y 20 mV/min. En otros ensayos, como el de polarización cíclica, la velocidad ha sido de 50 mV/min, figura 3.6.

Una vez terminado el ensayo, se obtuvieron los resultados, los cuales no solo se guardaron en archivos propios del programa, sino que también se introdujeron en otro programa llamado Kaleidagraph, en donde se graficaron las listas de los resultados numéricos, previamente tratadas para tener los valores en las unidades adecuadas. De esta manera, se tienen, en dos programas diferentes, los resultados de los ensayos. En el ejemplo del Inconel 617 OHM, se obtuvieron los resultados con el procesamiento del primer método de Stern, y se trataron en el programa citado previamente, y éstas son las gráficas tanto del VoltaMaster 1 como del Kaleidagraph, figura 3.7.

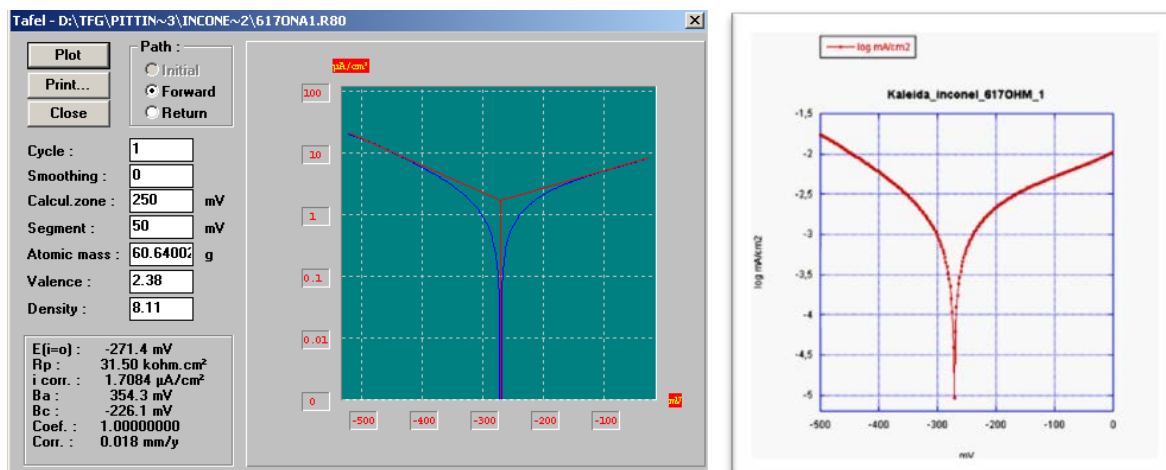


Figura 3.7. Izquierda, resultado ofrecido por VoltaMaster 1; derecha, resultado pasado al KaleidaGraph

El tener los resultados en KaleidaGraph permite tener una mayor flexibilidad y mejor visualización en el manejo y presentación de los datos. Entre las opciones que se utilizaron están las siguientes:

1. Representar en una misma gráfica varias curvas con objeto de compararlas entre sí.
2. Seleccionar, a gusto del usuario, una serie de puntos alrededor del potencial de corrosión y enmascarando los restantes, determinar la resistencia de polarización.
3. Realizar, si se considera de interés, un ajuste similar al que hace el programa VoltaMaster 1 en los tramos rectos de las ramas catódica y/o anódica, enmascarado el resto de puntos, y así calcular por el operador las pendientes de Tafel de cada caso. Esta posibilidad no se realizó en ningún caso.
4. Ampliar alguna zona de una gráfica para destacar algún aspecto relevante.

3.6.3. Ensayos de Resistencia de Polarización

El ensayo que VoltaMaster 1 emplea expresamente para el cálculo de la Resistencia de Polarización ("Polarisation Resistance") tiene la ventana de datos de la Figura 3.8. Lo importante es dar el intervalo de potencial de barrido por encima y por debajo del de corrosión, y como la velocidad de barrido, en las casillas "Overvoltage" y "Scanning rate". Esta operación puede realizarse varias veces, aunque lo normal es hacerlo una sola vez ("Number of cycles" igual a 1). El programa ajusta una línea recta a los puntos tomados en el barrido de potencial frente a la densidad de corriente, y la pendiente es la resistencia de polarización (por ejemplo, en ohmios por cm). El programa solamente muestra el valor calculado.

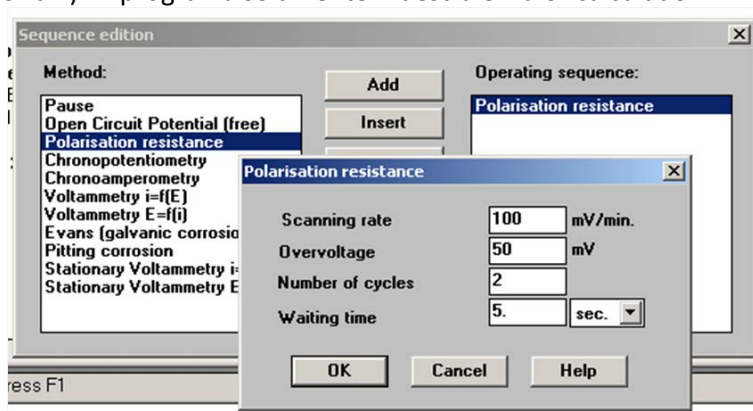


Figura 3.8. Ventana de las condiciones del ensayo de "Polarisation Resistance"

Todos los ensayos de resistencia de polarización se realizaron con un sobrevoltaje de 20 mV y una velocidad de barrido de 10 mV/min. En casi todos los casos se aplicaron dos ciclos, pero en realidad con uno es suficiente. Durante el ensayo, VoltaMaster 1 va graficando la variación de la intensidad con el potencial; al finalizar el barrido, aparece un gráfico con el punto o puntos de resistencia de polarización calculados.

3.6.4. Ensayos de Polarización Cíclica

Los ensayos de Polarización Cíclica se han realizado con la función "Voltammetry $i=f(E)$ ", y su ventana de datos del programa de control se muestra en la Figura 3.9.

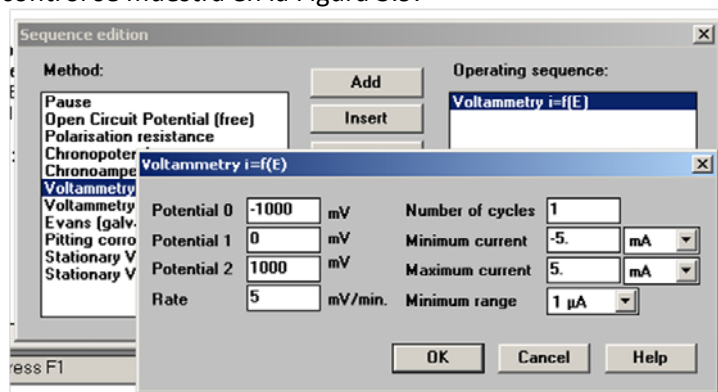


Figura 3.9. Ventana de las condiciones del ensayo de "Voltammetry $i=f(E)$ " para la Polarización Cíclica

Se realiza un barrido de potencial partiendo de la rama catódica (Potencial 0), se marca el potencial intermedio que debe ser antes de la llegada al potencial de corrosión (Potencial 1); es útil que dicho potencial sea intermedio entre el Potencial 0 y el de corrosión. El Potencial 2 está en la rama anódica y debe ser lo suficientemente alejado del potencial de corrosión para que se detecten las zonas de pasividad y de repasivación de las aleaciones que tengan ese comportamiento. Este Potencial 2 es el que revierte el barrido y se vuelve al Potencial 1, fin del ensayo. Hay condiciones de control del ensayo fijando límites a las corrientes, que también actúan como límites en el barrido del potencial.

Las curvas obtenidas son como la mostrada en la figura 3.10 para una de las superaleaciones ensayadas. Al haber dos pasadas por el cero de intensidad, el programa permite calcular los que se calcula con el programa "Pitting Corrosion", tanto en el ciclo de ida ("Initial") como en el de regreso ("Return"). Aparte del estudio de los efectos cualitativos observables con la forma de la curva de polarización, la cuantificación de la velocidad de corrosión en ambos puntos permite deducir aspectos relevantes de dicha polarización, que se aplica a las aleaciones que pasivan.

3.6.5. Modificaciones a la programación de los ensayos

El programa VoltaMaster 1 permite encadenar ensayos en secuencia. Empezamos a hacer los ensayos de forma independiente, pero es posible hacerlos seguidos, con una reducción significativa de la intervención del operador.

Si se realizan secuencialmente y de forma independiente (sin encadenarlos), el primer ensayo de la lista debe ser el de Resistencia de Polarización, ya que es no destructivo; a continuación, y sin volver a preparar la superficie de la probeta, puede realizarse el de "Pitting Corrosion", que, al ser de carácter destructivo, debe ser el último de la secuencia. Ello obliga a preparar de nuevo la superficie para realizar el ensayo de Polarización Cíclica. Sin embargo, dado que la primera parte del ensayo de Polarización Cíclica es igual al de "Pitting Corrosion", es posible reducir el tiempo total de los ensayos realizando secuencialmente solamente dos: el de resistencia de polarización seguido del de polarización cíclica.

4. RESULTADOS Y CONCLUSIONES

4.1. Metalografía

4.1.1. Superalaciones

4.1.2. Aceros y Fundición

4.2. Curvas de Polarización-Tafel y Resistencia de Polarización

4.2.1. Superalación 601

4.2.2. Superalación 617 ohm

4.2.3. Superalación 617 sm

4.2.4. Superalación 625

4.2.5. Comparación de las Superalaciones

4.2.6. Aceros y Fundición. Comparaciones

4.3. Polarización cíclica. Pasivación y repasivación

4.3.1. Superalaciones

4.3.2. Aceros y Fundición

4.4. Discusión de los resultados y conclusiones

4.5. Conclusiones

4.6. Recomendaciones para Trabajos Posteriores

4.1 Metalografía

A continuación, se describen brevemente los aspectos microestructurales observados en los materiales metálicos ensayados.

4.1.1. Superalaciones

Ya se ha comentado en las técnicas experimentales que las cuatro superalaciones estudiadas, procedentes de un trabajo anterior, trabajaron durante algunos meses a temperaturas del orden de los 900-1000 °C, y ese es su estado de suministro y de ensayo de corrosión.

En la figura 4.1 se muestran micrografías a muy bajos aumentos de las cuatro superalaciones preparadas con los dos reactivos, ácidos mixtos y glicerregia. Se observa en las cuatro superalaciones que el tamaño de grano es muy grande, seguramente consecuencia de las largas exposiciones a muy altas temperaturas de estas aleaciones. Además, se observa la presencia de una gran cantidad de fases precipitadas, tanto en los bordes de grano como en el interior de los granos.

Como estas superalaciones no endurecen por precipitación de fase γ' , lo que precipitan de forma abundante y casi exclusivamente a las altas temperaturas de exposición, son carburos del tipo $M_{23}C_6$, siendo M tanto mayoritariamente Cr con algo de Mo. En algún trabajo con algún tipo de estas superalaciones, aunque con calentamientos inferiores a los supuestos con éstas, aparece la fase γ'' y trazas de la fase γ' .

De las micrografías se puede observar que la precipitación es más abundante en el interior de los granos para las aleaciones 601, 625 y 617 OHM, y en forma de bandas o líneas en dos de ellas y más uniformemente distribuidas en la 625, mientras que se observa una importante precipitación en los bordes de grano en la aleación 617 SM, y menor en el interior.

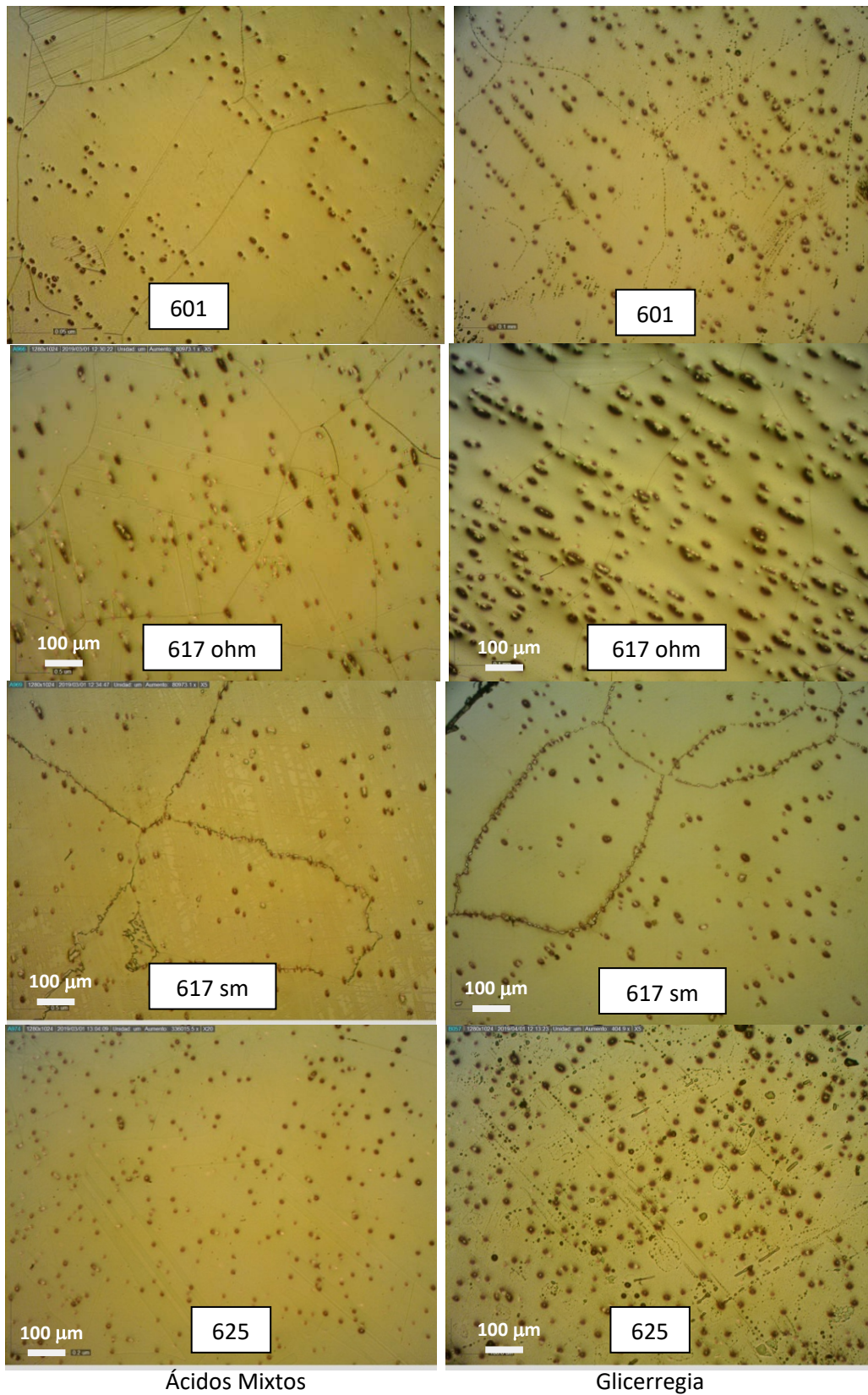


Figura 4.1. Microestructura inicial de las cuatro Supraleaciones.

4.1.2. Aceros y Fundición

Los tres aceros y la fundición tienen composición no conocida, pero sus microestructuras son de clara definición. Unas micrografías características de cada uno se muestran en la figura 4.2, a los mismos aumentos.

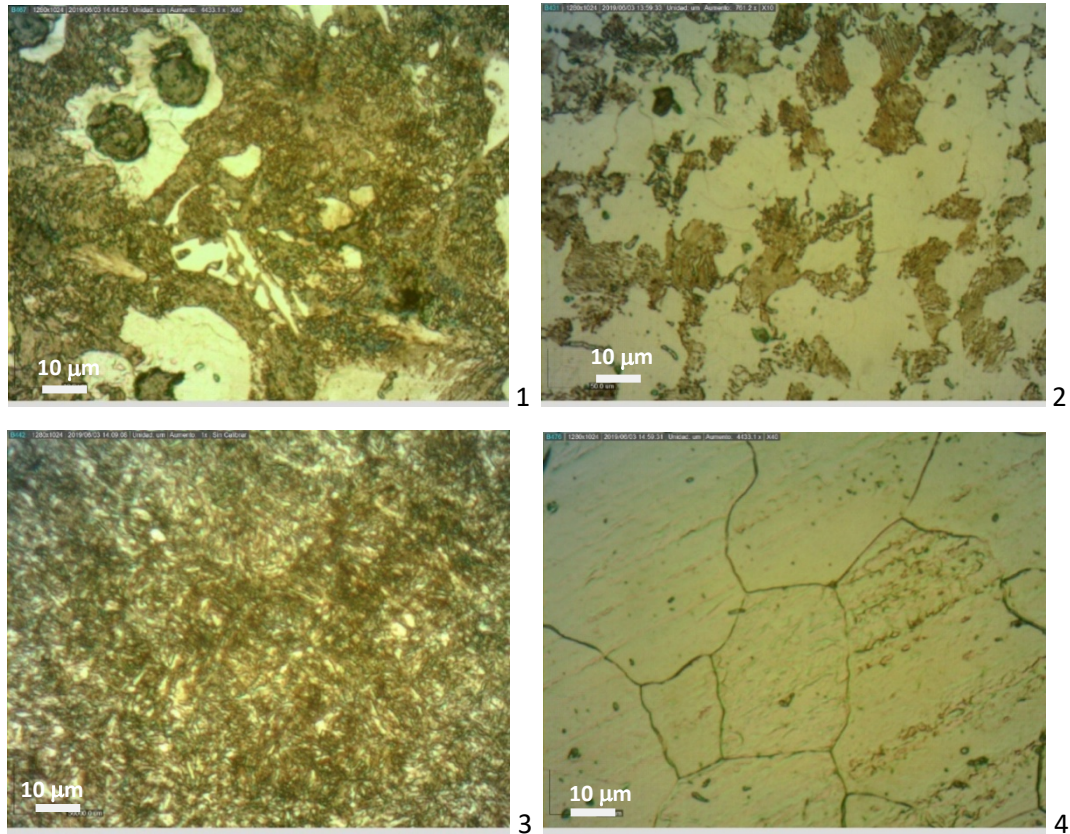


Figura 4.2. Microestructura de las cuatro aleaciones férreas: 1) fundición nodular, 2) acero ferrito-perlítico, 3) acero templado y revenido, y 4) acero ferrítico. Mismo aumento en cada una de ellas.

4.2 Ensayos de Polarización-Tafel y Resistencia de Polarización

A continuación, se describen los resultados de la medida de la velocidad de corrosión mediante la extrapolación de Tafel.

4.2.1. Superaleación 601

En la figura 4.2 se muestran las curvas de polarización de forma comparada con los dos ácidos empleados y en la figura 4.3 en agua salada.

Los valores desarrollados por el programa VoltaMaster 1 se muestran en la tabla 4.1. Y las gráficas del programa Kaleidagraph de resistencia de polarización se muestran en la figura 4.4.

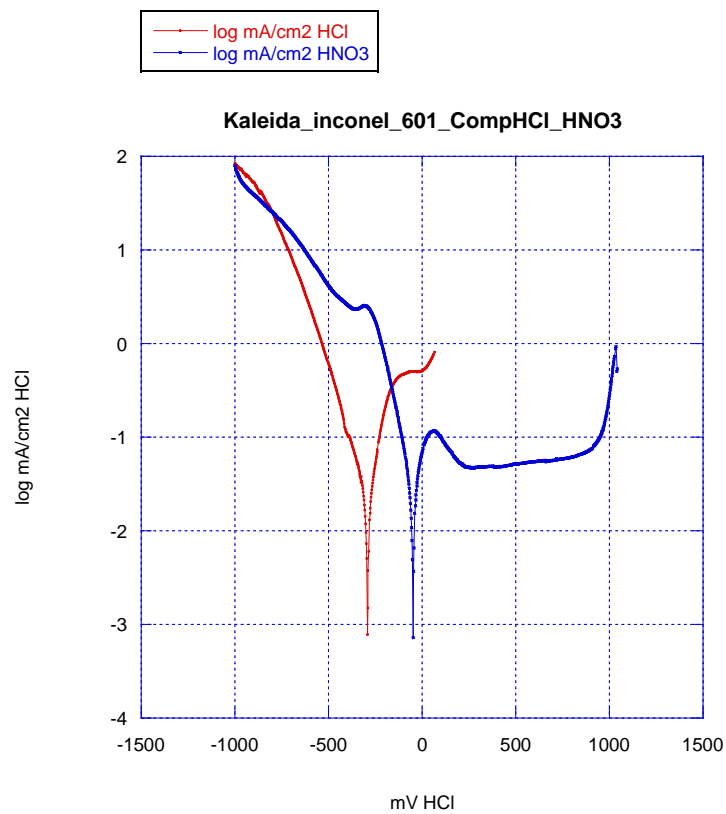


Figura 4.2. Curvas de polarización del 601 en HCl (rojo) y en HNO₃ (azul).

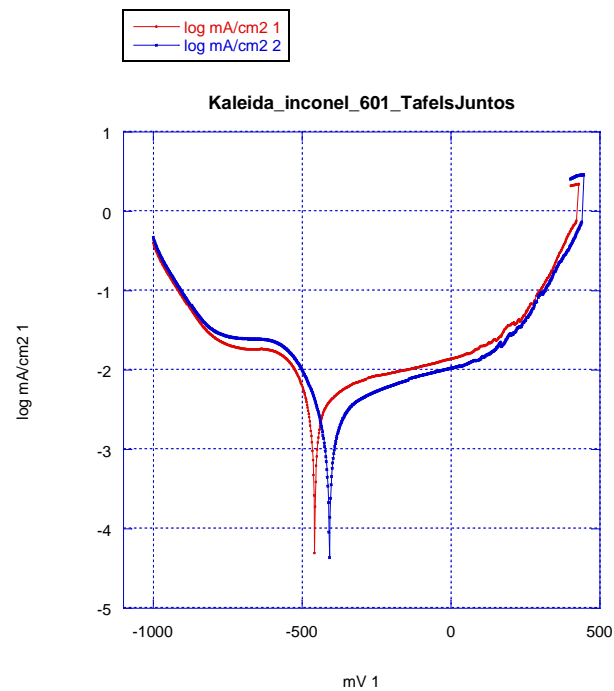


Figura 4.3. Curvas de polarización del 601 en NaCl, primer y segundo ensayo.

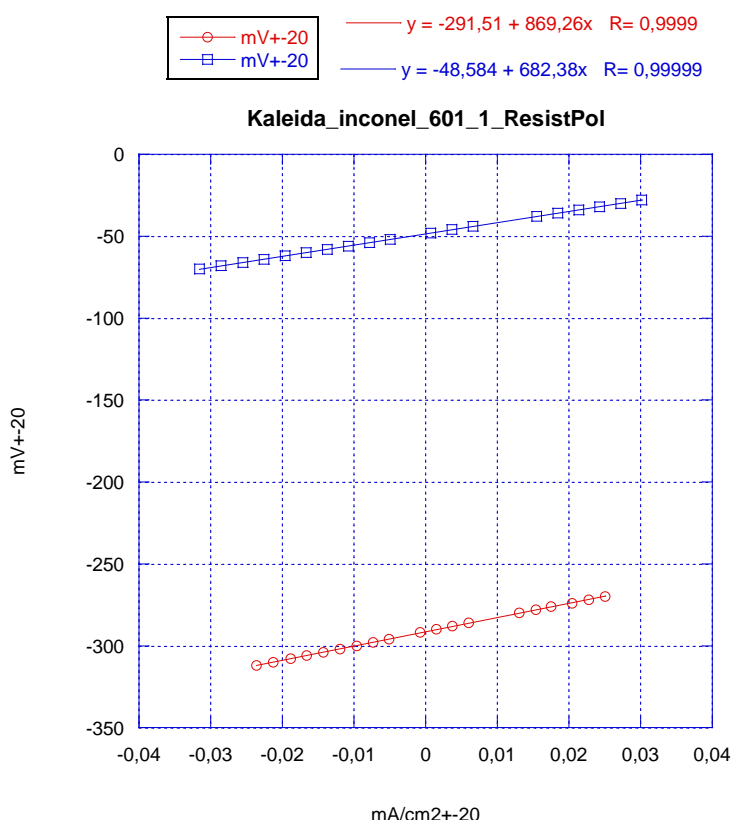


Figura 4.4. Curvas de resistencia de polarización del 601 en HCl (rojo) y HNO3 (azul).

Tabla 4.1. Resultados de los ensayos del Inconel 601 con el programa VoltaMaster 1.

Pitting HNO3	E corrosion	i corrosion	Rp	Ba	Bc	Corrosion
Inconel 601	-33,6 mV	0,02 mA/cm2	912,4 ohm*cm2	127,9 mV	-93,1 mV	0,209 mm/año
Inconel 601	-48,6 mV	0,019 mA/cm2	682,07 ohm*cm2	85,2 mV	-92,8 mV	0,199 mm/año
Inconel 601	-13,4 mV	0,0202 mA/cm2	594,72 ohm*cm2	90,4 mV	-72,5 mV	0,211 mm/año
Pitting HCl	E corrosion	i corrosion	Rp	Ba	Bc	Corrosion
Inconel 601	-291,4 mV	0,0151 mA/cm2	869,83 ohm*cm2	77,7 mV	-124,6mV	0,158 mm/año
Inconel 601	-280,9 mV	0,0094 mA/cm2	1,41 kohm*cm2	63,5 mV	-114,7 mV	0,098 mm/año
Inconel 601	-260,7 mV	0,0122 mA/cm2	1,28 kohm*cm2	58,8 mV	-139,8 mV	0,127 mm/año
Pitting NaCl	E corrosion	i corrosion	Rp	Ba	Bc	Corrosion
Inconel 601	-457,9 mV	3,5683 μA/cm2	8,24 kohm*cm2	468,4 mV	-151,6 mV	0,037 mm/año
Inconel 601	-408,2 mV	2,695 μA/cm2	15,51 kohm*cm2	493,7 mV	-159,5 mV	0,028 mm/año

4.2.2. Superaelección 617 OHM

En la figura 4.5. se muestran las curvas de polarización de forma comparada con los dos ácidos empleados y en la figura 4.6. en agua salada.

Los valores desarrollados por el programa VoltaMaster 1 se muestran en la tabla 4.2. Y las gráficas del programa Kaleidagraph de resistencia de polarización se muestran en la figura 4.7.

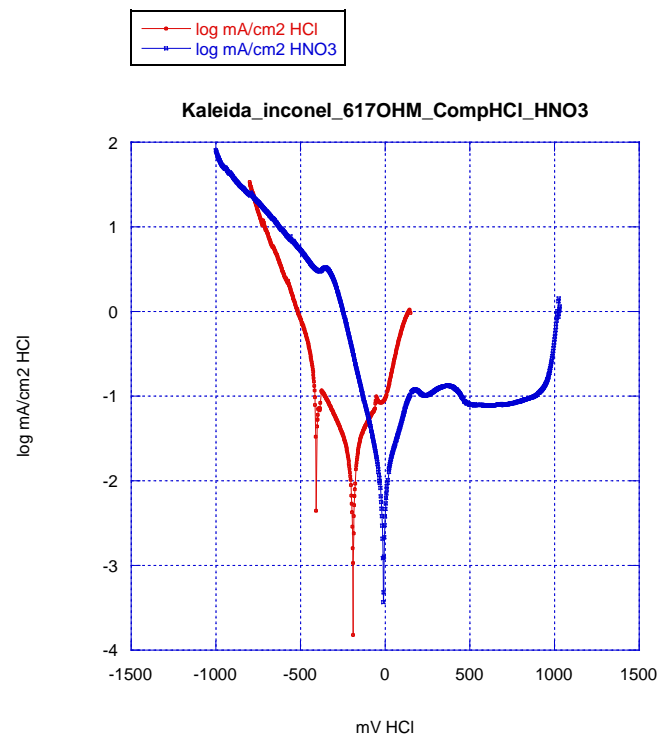


Figura 4.5. Curvas de polarización del 617 OHM en HCl (rojo) y HNO3 (azul).

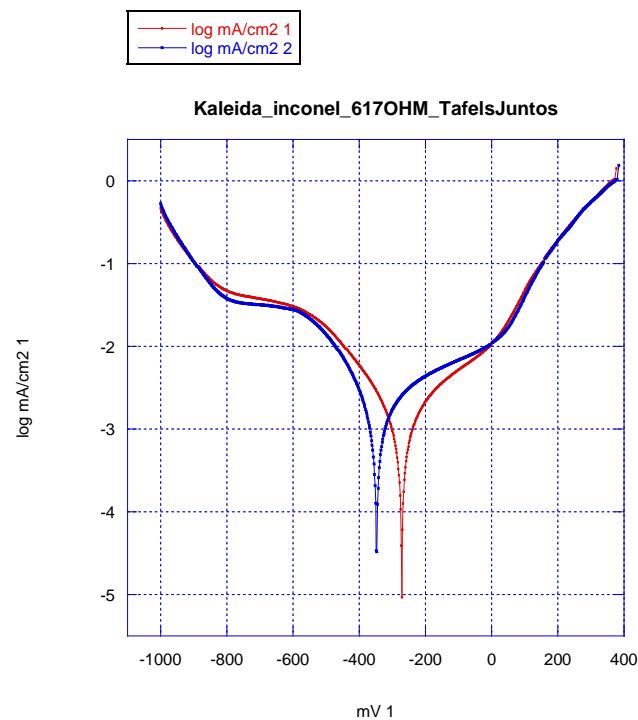


Figura 4.6. Curvas de polarización del 617 OHM en NaCl, primer y segundo ensayo.

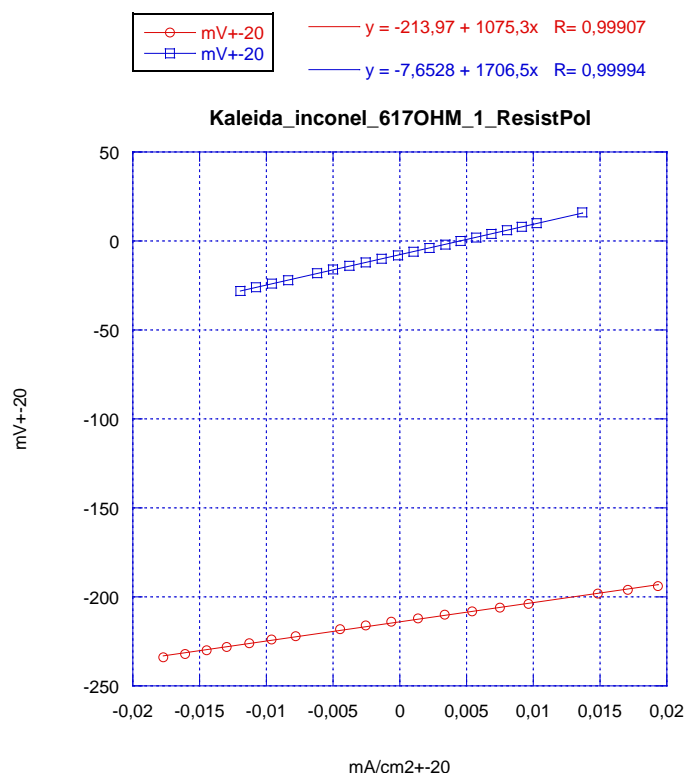


Figura 4.7. Curvas de resistencia de polarización del 617 OHM en HCl (rojo) y en HNO3 (azul).

Tabla 4.2. Resultados de los ensayos del Inconel 617 OHM con el programa VoltaMaster 1.

Pitting HCl	E corrosion	i corrosion	Rp	Ba	Bc	Corrosion
Inconel 617OHM	-213,3 mV	29,1786 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	1,08 kohm*cm ²	200,1 mV	-211,8mV	0,299 mm/año
Inconel 617OHM	-189,6 mV	17,3567 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	1,91 kohm*cm ²	268,8 mV	-239,7 mV	0,178 mm/año
Inconel 617OHM	-76,1 mV	0,0037 mA/cm ²	4,99 kohm*cm ²	60,9 mV	-163,5 mV	0,038 mm/año
Pitting HNO3	E corrosion	i corrosion	Rp	Ba	Bc	Corrosion
Inconel 617OHM	-8,9 mV	0,0081 mA/cm ²	2,38 kohm*cm ²	134,7 mV	-112,3 mV	0,083 mm/año
Inconel 617OHM	-7,7 mV	0,0114 mA/cm ²	1,71 kohm*cm ²	145,4 mV	-131,6 mV	0,117 mm/año
Inconel 617OHM	26,6 mV	11,7041 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	2,52 kohm*cm ²	138,2 mV	-143,3 mV	0,120 mm/año
Pitting NaCl	E corrosion	i corrosion	Rp	Ba	Bc	Corrosion
Inconel 617OHM	-271,4 mV	1,7084 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	31,50 kohm*cm ²	354,3 mV	-226,1 mV	0,018 mm/año
Inconel 617OHM	-347,4 mV	1,8401 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	22,99 kohm*cm ²	394,4 mV	-170,3 mV	0,019 mm/año

4.2.3. Superaelección 617 SM

En la figura 4.8. se muestran las curvas de polarización de forma comparada con los dos ácidos empleados y en la figura 4.9. en agua salada.

Los valores desarrollados por el programa VoltaMaster 1 se muestran en la tabla 4.3. Y las gráficas del programa Kaleidagraph de resistencia de polarización se muestran en la figura 4.10.

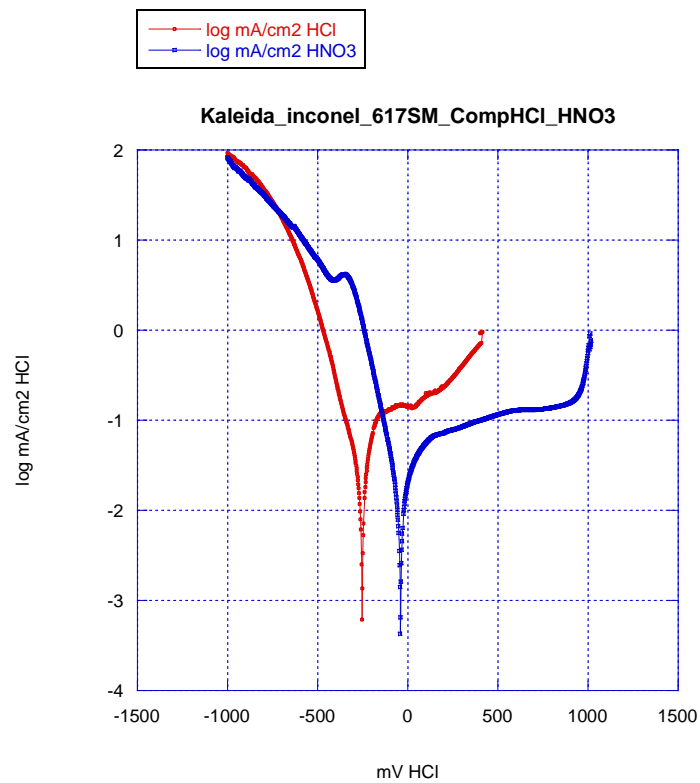


Figura 4.8. Curvas de polarización del 617 SM en HCl (rojo) y HNO3 (azul).

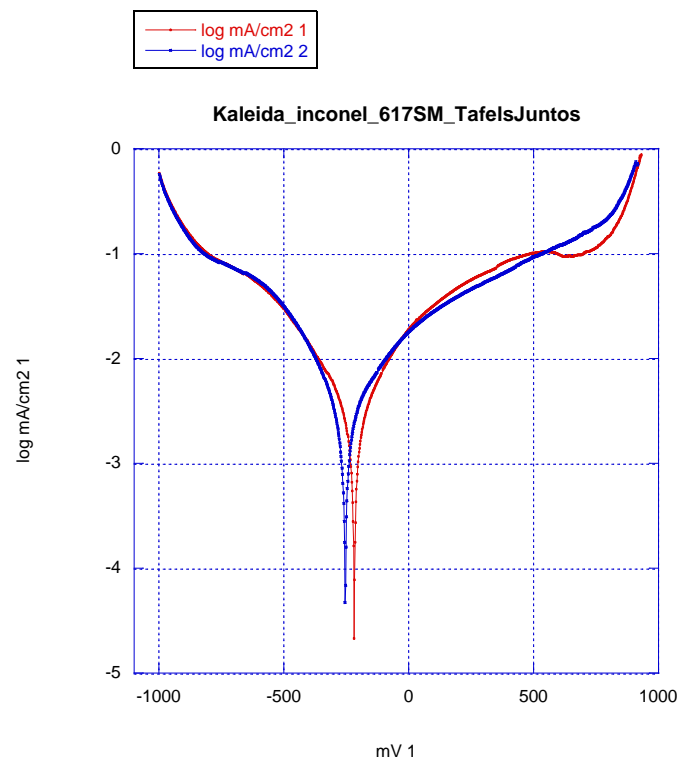


Figura 4.9. Curvas de polarización del 617 SM en NaCl, primer y segundo ensayo.

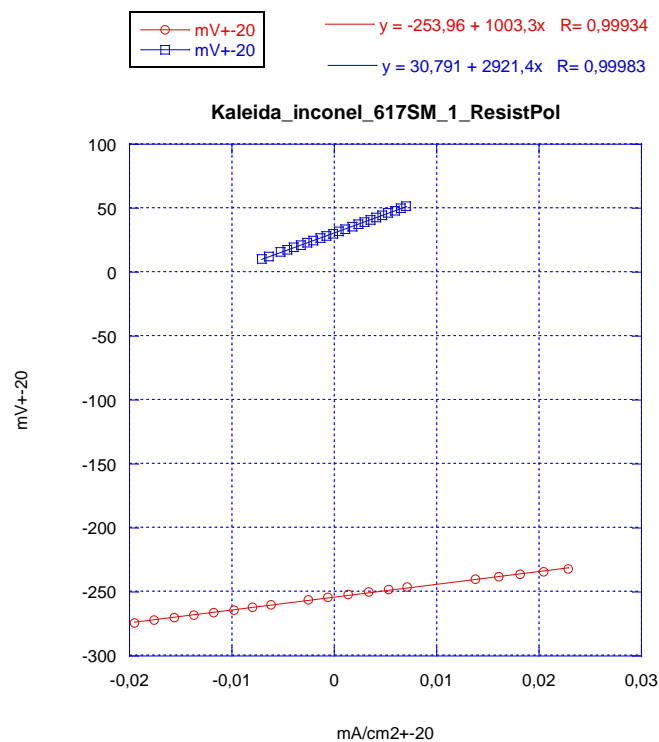


Figura 4.10. Curvas de resistencia de polarización del 617 SM en HCl (rojo) y en HNO3 (azul).

Tabla 4.3. Resultados de los ensayos del Inconel 617 SM con el programa VoltaMaster 1.

Pitting HCl	E corrosion	i corrosion	Rp	Ba	Bc	Corrosion
Inconel 617SM	-253,5 mV	0,0203 mA/cm2	993,96 ohm*cm2	110,6 mV	-129,1 mV	0,208 mm/año
Inconel 617SM	-240,1 mV	0,0185 mA/cm2	829,1 ohm*cm2	175,6 mV	-144,2 mV	0,190 mm/año
Inconel 617SM	-92,9 mV	2,1677 μ A/cm2	5,67 kohm*cm2	79,6 mV	-98,2 mV	0,022 mm/año
Pitting HNO3	E corrosion	i corrosion	Rp	Ba	Bc	Corrosion
Inconel 617SM	-40 mV	0,0123 mA/cm2	1,77 kohm*cm2	175,3 mV	-100 mV	0,127 mm/año
Inconel 617SM	-28,1 mV	0,0222 mA/cm2	1,62 kohm*cm2	386,7 mV	-145,3 mV	0,228 mm/año
Inconel 617SM	30,6 mV	0,0098 mA/cm2	2,92 kohm*cm2	218,9 mV	-144,6 mV	0,100 mm/año
Pitting NaCl	E corrosion	i corrosion	Rp	Ba	Bc	Corrosion
Inconel 617SM	-218,1 mV	2,6133 μ A/cm2	14,71 kohm*cm2	240,4 mV	-246,8 mV	0,027 mm/año
Inconel 617SM	-254,1 mV	2,5537 μ A/cm2	14,97 kohm*cm2	278,7 mV	-201,5 mV	0,026 mm/año

4.2.4. Superaaleación 625

En la figura 4.11. se muestran las curvas de polarización de forma comparada con los dos ácidos empleados y en la figura 4.12. en agua salada.

Los valores desarrollados por el programa VoltaMaster 1 se muestran en la tabla 4.4. Y las gráficas del programa Kaleidagraph de resistencia de polarización se muestran en la figura 4.13.

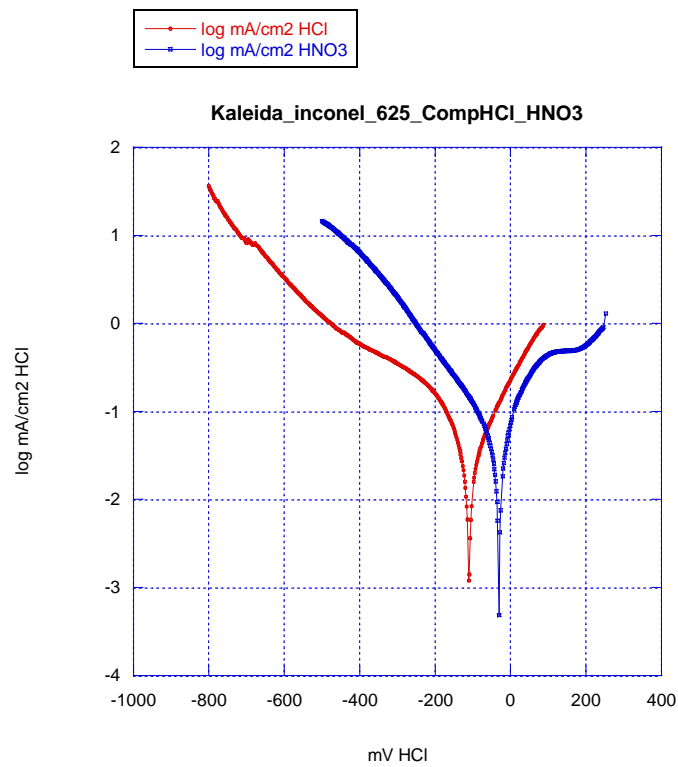


Figura 4.11. Curvas de polarización del 625 en HCl (rojo) y HNO3 (azul).

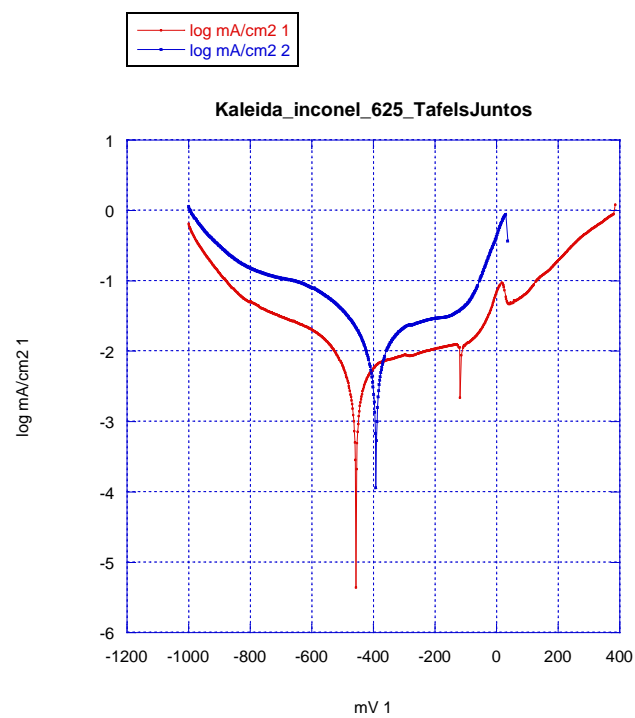


Figura 4.12. Curvas de polarización del 625 en NaCl, primer y segundo ensayo.

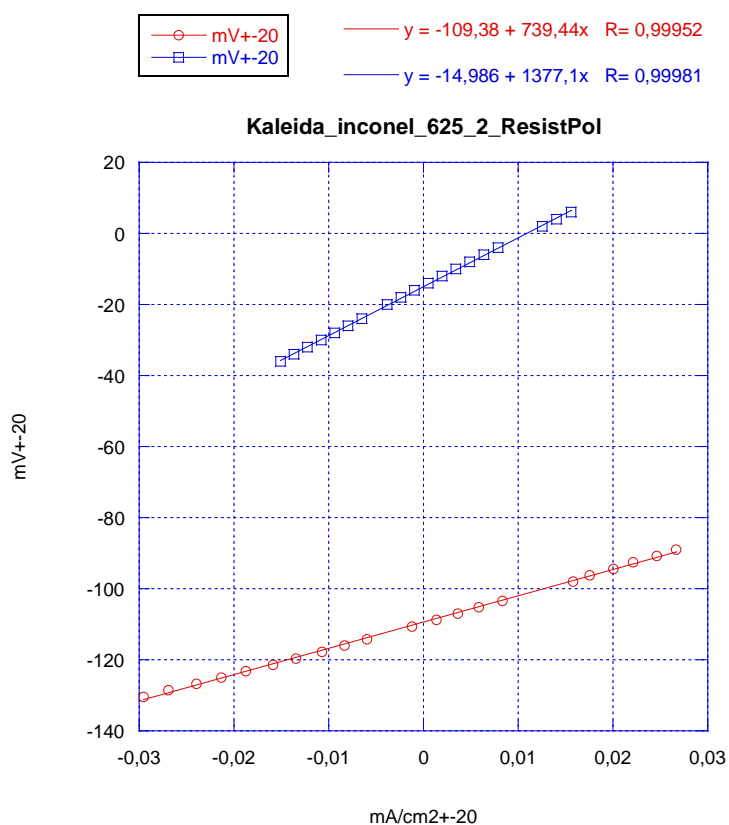


Figura 4.13. Curvas de resistencia de polarización del 625 en HCl (rojo) y en HNO3 (azul).

Tabla 4.4. Resultados de los ensayos del Inconel 625 con el programa VoltaMaster 1.

Pitting HCl	E corrosion	i corrosion	Rp	Ba	Bc	Corrosion
Inconel 625	-174 mV	0,0470 mA/cm2	541,21 ohm*cm2	271,3 mV	-225,9 mV	0,496 mm/año
Inconel 625	-109,9 mV	0,0292 mA/cm2	740,89 ohm*cm2	123,9 mV	-241 mV	0,308 mm/año
Inconel 625	-103,9 mV	0,0284 mA/cm2	452,64 ohm*cm2	57 mV	-144,2 mV	0,299 mm/año
Pitting HNO3	E corrosion	i corrosion	Rp	Ba	Bc	Corrosion
Inconel 625	-14,8 mV	0,0278 mA/cm2	1,39 kohm*cm2	169,8 mV	-157,5 mV	0,294 mm/año
Inconel 625	-30,6 mV	0,0407 mA/cm2	533,07 ohm*cm2	206,1 mV	-158,9 mV	0,429 mm/año
Inconel 625	31,6 mV	0,0369 mA/cm2	519,13 ohm*cm2	107,6 mV	-185 mV	0,390 mm/año
Pitting NaCl	E corrosion	i corrosion	Rp	Ba	Bc	Corrosion
Inconel 625	-456,3 mV	2,7381 μ A/cm2	7,41 kohm*cm2	178,7 mV	-123,1 mV	0,029 mm/año
Inconel 625	-391,2 mV	8,8357 μ A/cm2	3,06 kohm*cm2	224,4 mV	-162,1 mV	0,093 mm/año

4.2.5. Comparación de las Superafecciones

En la figura 4.14. se muestran las curvas de polarización de forma comparada con los dos ácidos empleados y en la figura 4.15. en agua salada.

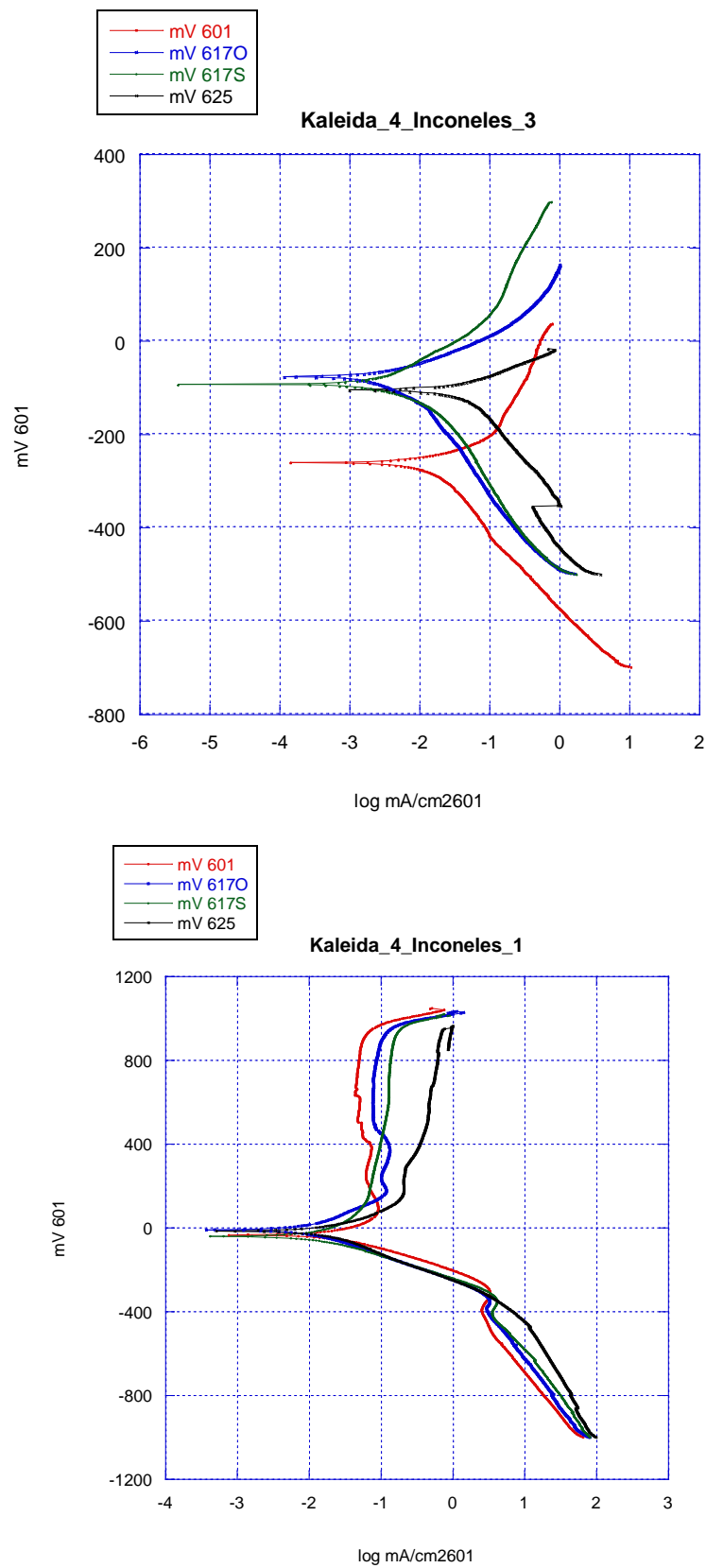


Figura 4.14. Curvas de polarización de todos los Inconeles en HCl (primera) y HNO3 (segunda).

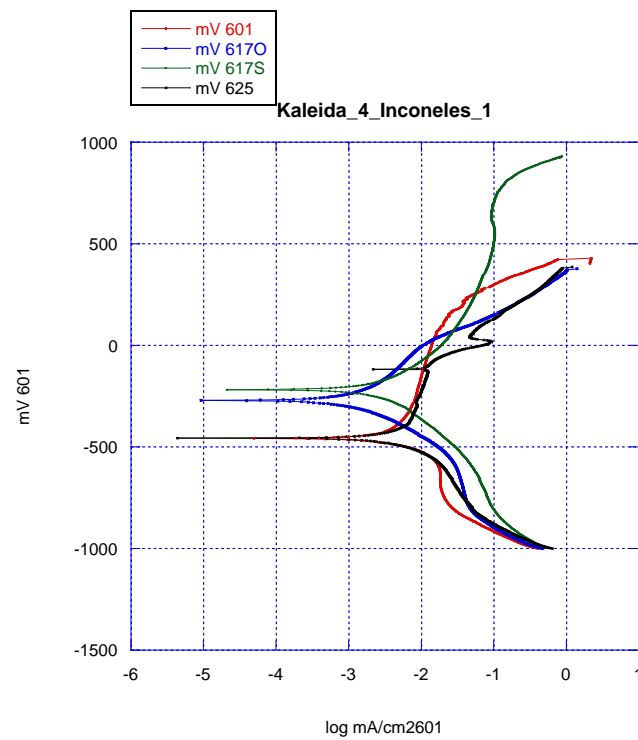


Figura 4.15. Curvas de polarización de los Inconeles en NaCl.

4.2.6. Aceros y fundición y comparaciones

En la figura 4.16. se muestran las curvas de resistencia de polarización en agua potable. Los valores desarrollados por el programa VoltaMaster 1 se muestran en la tabla 4.5.

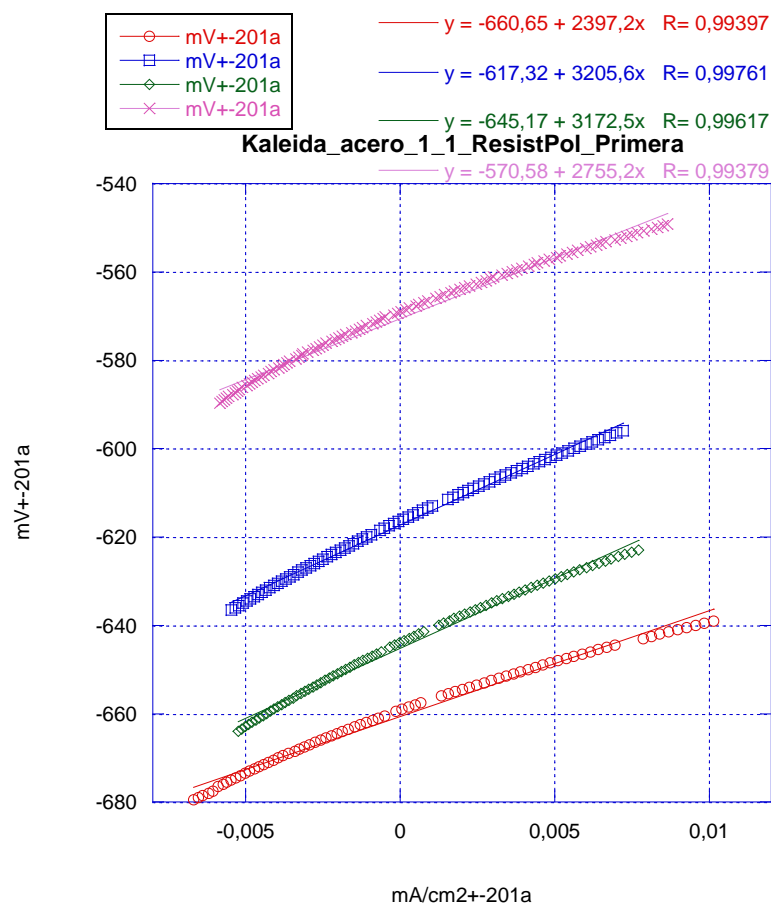


Figura 4.16. Curvas de resistencia de polarización de los aceros en agua potable, acero 1 (rojo), acero 2 (azul), acero 3 (verde) y acero 4 (morado).

Tabla 4.5. Resultados de los ensayos de los aceros en agua potable con el programa VoltaMaster 1.

Ensayos Agua	E corrosion	i corrosion	Rp	Ba	Bc	Corrosion
Acero 1 inicial	-659,2 mV	0,0155 mA/cm2	2,47 kohm*cm2	139,4 mV	-392,7 mV	0,174 mm/año
Acero 2 inicial	-616,3 mV	0,0090 mA/cm2	3,28 kohm*cm2	116,3 mV	-265,5 mV	0,102 mm/año
Acero 3 inicial	-643,9 mV	0,0144 mA/cm2	2,47 kohm*cm2	139,9 mV	-396,1 mV	0,162 mm/año
Acero 4 inicial	-569 mV	0,0157 mA/cm2	2,73 kohm*cm2	161,2 mV	-351,2 mV	0,177 mm/año
Ensayos Agua	E corrosion	i corrosion	Rp	Ba	Bc	Corrosion
Acero 1 return	-652,3 mV	0,0214 mA/cm2	1,28 kohm*cm2	152,4 mV	-1091,7 mV	0,240 mm/año
Acero 2 return	-608,5 mV	0,0216 mA/cm2	1,42 kohm*cm2	122,9 mV	-745,2 mV	0,243 mm/año
Acero 3 return	-615,4 mV	0,0203 mA/cm2	1,35 kohm*cm2	113,4 mV	-1120 mV	0,229 mm/año
Acero 4 return	-625,8 mV	0,0187 mA/cm2	1,74 kohm*cm2	125,3 mV	-755,7 mV	0,210 mm/año

4.3 Ensayos de Polarización Cíclica

4.3.1. Superalesaciones

A continuación, se muestran, en las figuras 4.17. a 4.28., las curvas de polarización cíclicas de las cuatro superalessaciones, en los tres medios electroquímicos, de las que se comentan los aspectos más relevantes. Los valores desarrollados por el programa VoltaMaster 1 se muestran en la tabla 4.6.

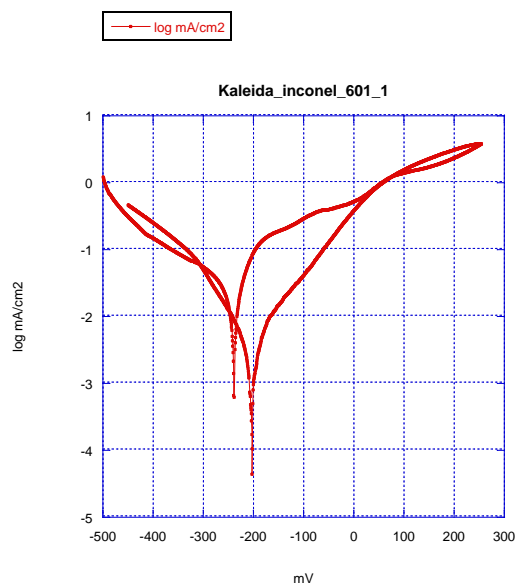


Figura 4.17. Curva de polarización cíclica del 601 en HCl.

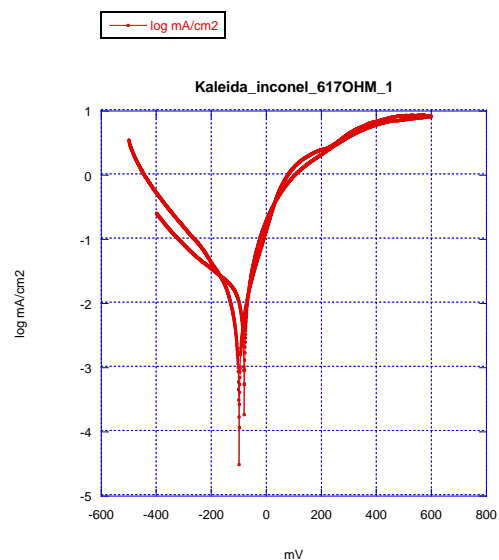


Figura 4.18. Curva de polarización cíclica del 617 OHM en HCl.

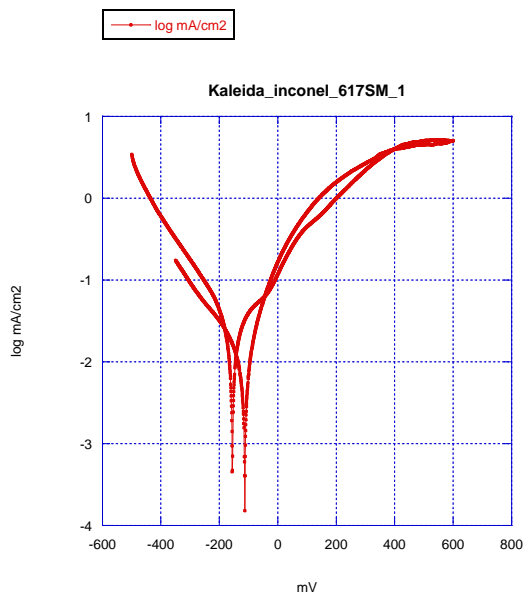


Figura 4.19. Curva de polarización cíclica del 617 SM en HCl.

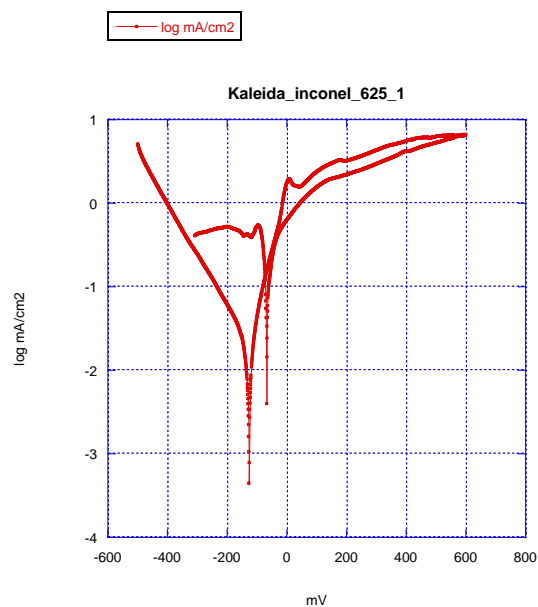


Figura 4.20. Curva de polarización cíclica del 625 en HCl.

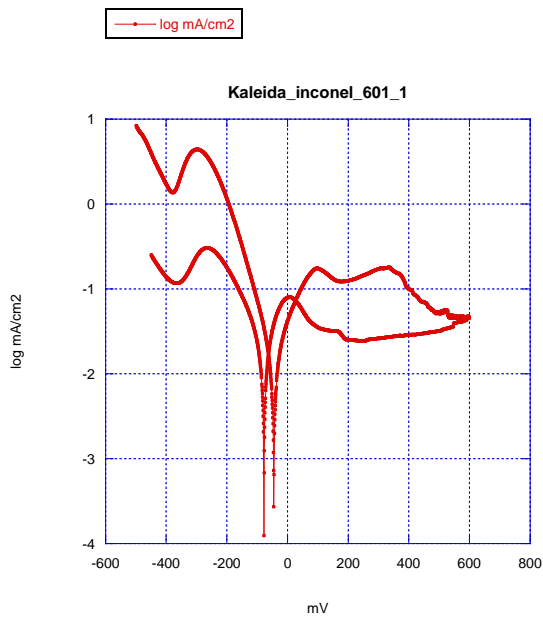


Figura 4.21. Curva de polarización cíclica del 601 en HNO_3 .

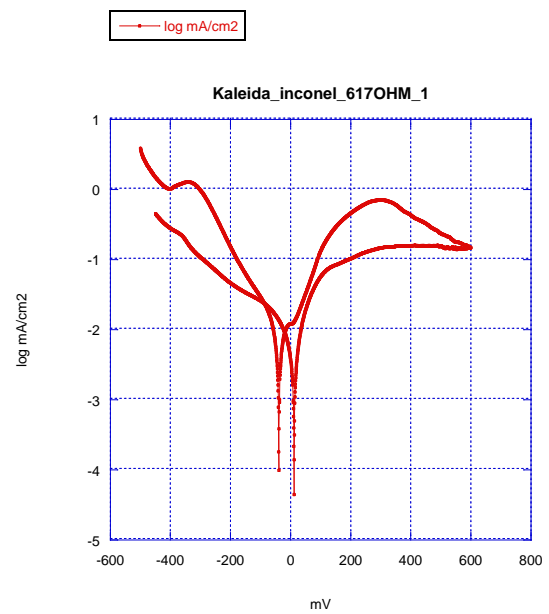


Figura 4.22. Curva de polarización cíclica del 617 OHM en HNO_3 .

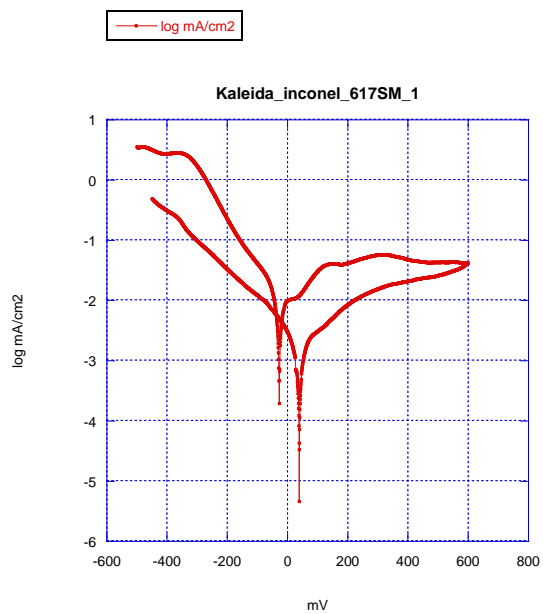


Figura 4.23. Curva de polarización cíclica del 617 SM en HNO_3 .

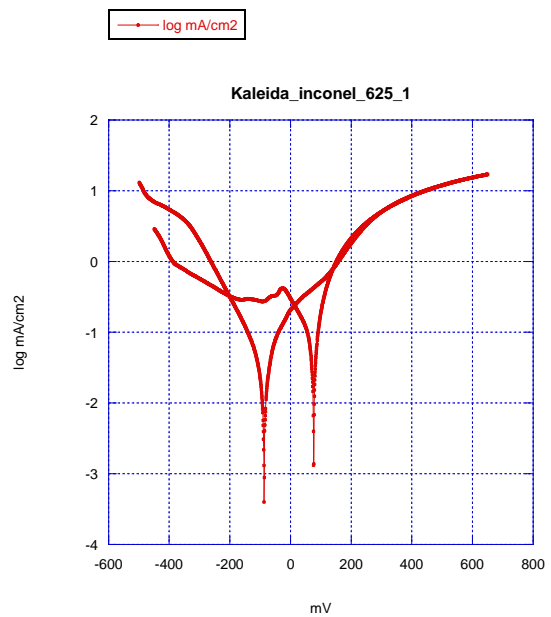


Figura 4.24. Curva de polarización cíclica del 625 en HNO_3 .

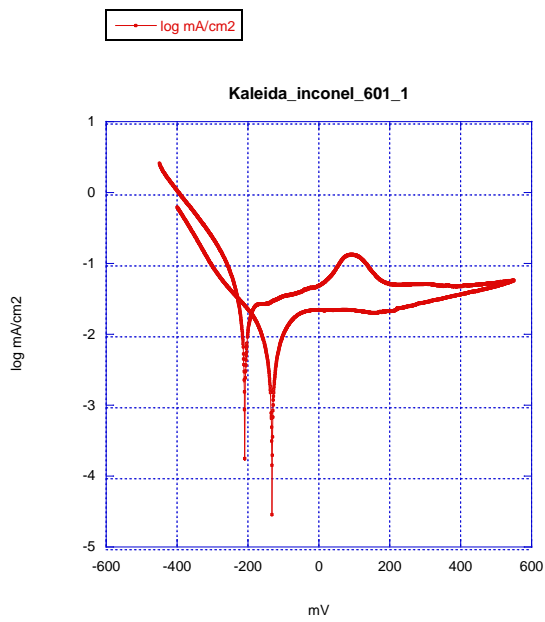


Figura 4.25. Curva de polarización cíclica del 601 en H₂SO₄.

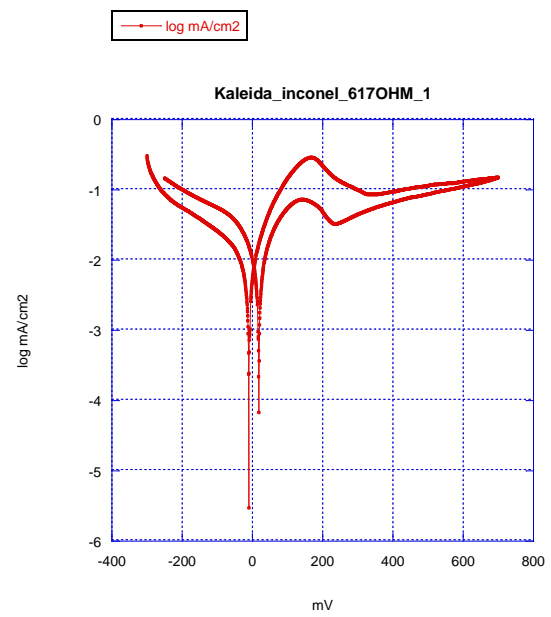


Figura 4.26. Curva de polarización cíclica del 617 OHM en H₂SO₄.

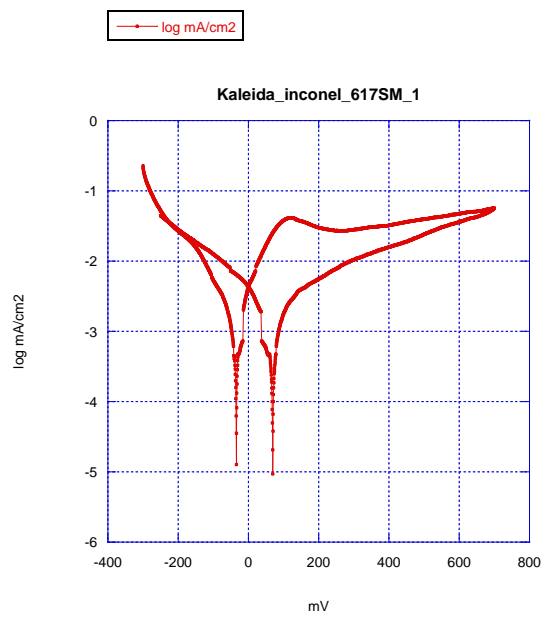


Figura 4.27. Curva de polarización cíclica del 617 SM en H₂SO₄.

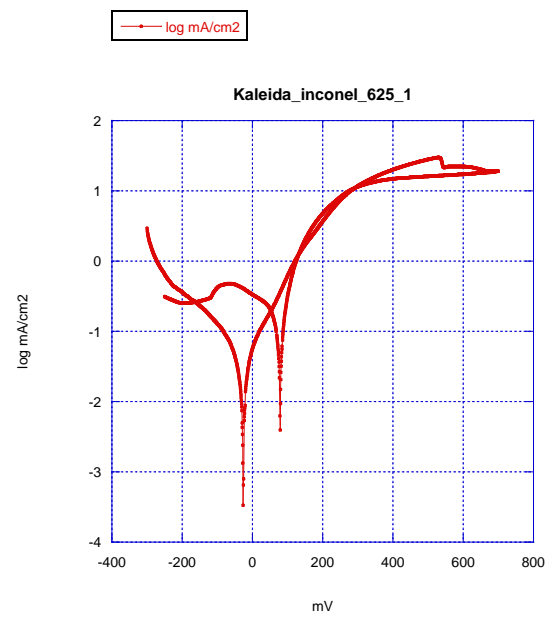


Figura 4.28. Curva de polarización cíclica del 625 en H₂SO₄.

Tabla 4.6. Resultados de los ensayos de polarización cíclica de los Inconeles con el programa VoltaMaster 1.

Pol Ciclic HCl	E corrosion	i corrosion	Rp	Ba	Bc	Corrosion
Inconel 601 init	-238,6 mV	0,0255 mA/cm ²	664,28 ohm*cm ²	90,5 mV	-136,2 mV	0,266 mm/año
Inconel 601 retu	-203,8 mV	3,735 μ A/cm ²	6,4 kohm*cm ²	94,7 mV	-85,2 mV	0,039 mm/año
Pol Ciclic HNO ₃	E corrosion	i corrosion	Rp	Ba	Bc	Corrosion
Inconel 601 init	-45,2 mV	0,0248 mA/cm ²	825,74 ohm*cm ²	121,7 mV	-84,7 mV	0,259 mm/año
Inconel 601 retu	-77,6 mV	0,0232 mA/cm ²	674,99 ohm*cm ²	97,6 mV	-109,6 mV	0,242 mm/año
Pol Ciclic H ₂ SO ₄	E corrosion	i corrosion	Rp	Ba	Bc	Corrosion
Inconel 601 init	-208,8 mV	0,0274 mA/cm ²	740,36 ohm*cm ²	1052,4 mV	-91 mV	0,286 mm/año
Inconel 601 retu	-132 mV	8,903 μ A/cm ²	3,38 kohm*cm ²	193,7 mV	-175,1 mV	0,093 mm/año
Pol Ciclic HCl	E corrosion	i corrosion	Rp	Ba	Bc	Corrosion
Inconel 617OHM	-98,9 mV	0,0053 mA/cm ²	3,65 kohm*cm ²	70,6 mV	-155 mV	0,055 mm/año
Inconel 617OHM	-80,3 mV	0,0134 mA/cm ²	1,42 kohm*cm ²	67,4 mV	-291,2 mV	0,138 mm/año
Pol Ciclic HNO ₃	E corrosion	i corrosion	Rp	Ba	Bc	Corrosion
Inconel 617OHM	-39,1 mV	0,0028 mA/cm ²	1,92 kohm*cm ²	84,1 mV	-113,7 mV	0,029 mm/año
Inconel 617OHM	11,6 mV	0,0074 mA/cm ²	2,87 kohm*cm ²	155,1 mV	-268,4 mV	0,076 mm/año
Pol Ciclic H ₂ SO ₄	E corrosion	i corrosion	Rp	Ba	Bc	Corrosion
Inconel 617OHM	-9,9 mV	0,0162 mm/cm ²	2,82 kohm*cm ²	114,7 mV	-272,3 mV	0,166 mm/año
Inconel 617OHM	18,4 mV	16,3653 mm/cm ²	1,90 kohm*cm ²	153,3 mV	-196 mV	0,168 mm/año
Pol Ciclic HCl	E corrosion	i corrosion	Rp	Ba	Bc	Corrosion
Inconel 617SM	-155,5 mV	0,0294 mA/cm ²	748,29 ohm*cm ²	220,7 mV	-158,4 mV	0,302 mm/año
Inconel 617SM	-112,8 mV	0,0166 mA/cm ²	1,47 kohm*cm ²	106,2 mV	-208,2 mV	0,170 mm/año
Pol Ciclic HNO ₃	E corrosion	i corrosion	Rp	Ba	Bc	Corrosion
Inconel 617SM	-27,7 mV	0,0077 mA/cm ²	1,33 kohm*cm ²	175,8 mV	-141,9 mV	0,079 mm/año
Inconel 617SM	39 mV	2,4512 μ A/cm ²	9,11 kohm*cm ²	248,6 mV	-146,3 mV	0,025 mm/año
Pol Ciclic H ₂ SO ₄	E corrosion	i corrosion	Rp	Ba	Bc	Corrosion
Inconel 617SM	-33,9 mV	2,3692 μ A/cm ²	12,48 kohm*cm ²	99,4 mV	-121,1 mV	0,024 mm/año
Inconel 617SM	69,3 mV	2,4816 μ A/cm ²	17,75 kohm*cm ²	371 mV	-238,1 mV	0,025 mm/año
Pol Ciclic HCl	E corrosion	i corrosion	Rp	Ba	Bc	Corrosion
Inconel 625	-126,7 mV	0,0286 mA/cm ²	708,09 ohm*cm ²	73,9 mV	-170,5 mV	0,302 mm/año
Inconel 625	-67,1 mV	0,2432 mA/cm ²	49,11 ohm*cm ²	129,4 mV	-267 mV	2,566 mm/año
Pol Ciclic HNO ₃	E corrosion	i corrosion	Rp	Ba	Bc	Corrosion
Inconel 625	-87,2 mV	0,0498 mA/cm ²	502 ohm*cm ²	129,3 mV	-131,3 mV	0,525 mm/año
Inconel 625	76,3 mV	0,0917 mA/cm ²	159,49 ohm*cm ²	65,1 mV	-133,3 mV	0,967 mm/año
Pol Ciclic H ₂ SO ₄	E corrosion	i corrosion	Rp	Ba	Bc	Corrosion
Inconel 625	-26,2 mV	0,0364 mA/cm ²	575,33 ohm*cm ²	107,3 mV	-145,3 mV	0,384 mm/año
Inconel 625	79,1 mV	0,1891 mA/cm ²	95,35 ohm*cm ²	63,8 mV	-317,3 mV	1,994 mm/año

4.3.2. Aceros y fundición

A continuación, se muestran, en las figuras 4.29. a 4.32., las curvas de polarización cíclicas de los cuatro aceros y la fundición, en el agua potable, de las que se comentan los aspectos más relevantes. Los valores desarrollados por el programa VoltaMaster 1 se han mostrado previamente en la tabla 4.5.

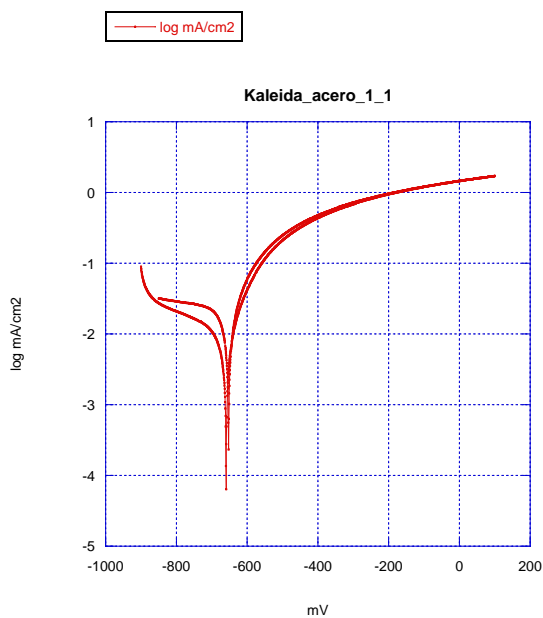


Figura 4.29. Curva de polarización cíclica del acero 1 en agua potable.

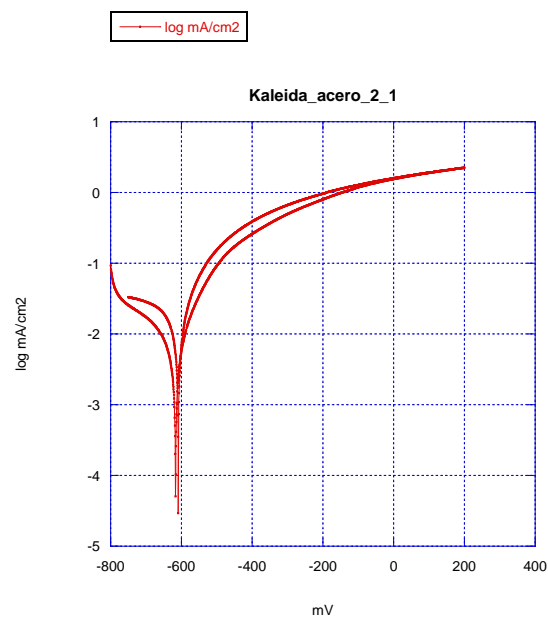


Figura 4.30. Curva de polarización cíclica del acero 2 en agua potable.

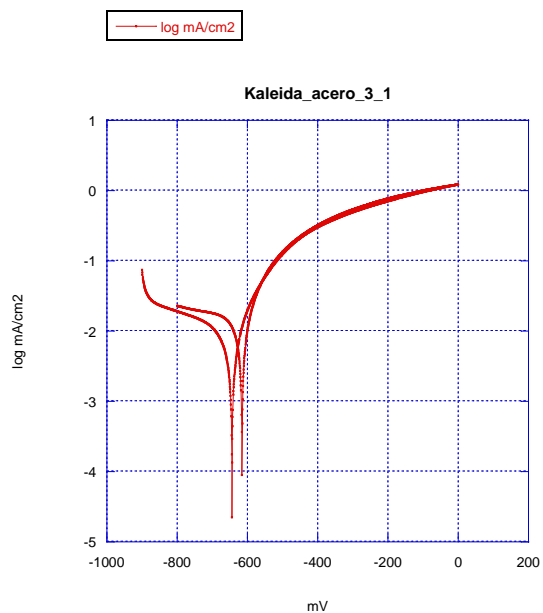


Figura 4.31. Curva de polarización cíclica del acero 3 en agua potable.

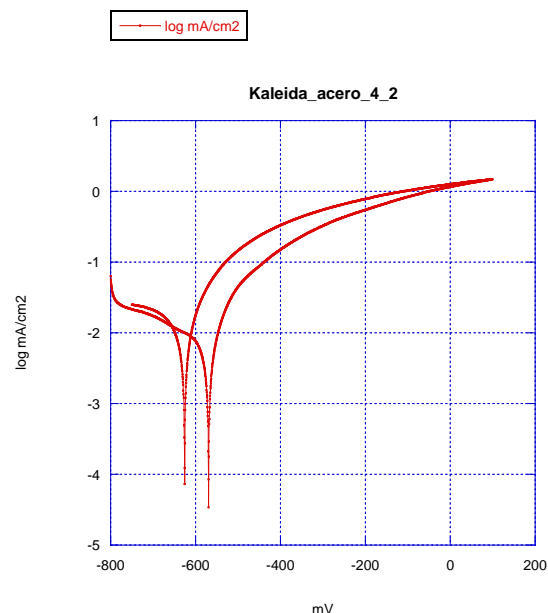


Figura 4.32. Curva de polarización cíclica del acero 4 en agua potable.

4.4 Discusión de los Resultados

A continuación, se describen los resultados de la medida de la velocidad de corrosión mediante la extrapolación de Tafel y las resistencias de polarización.

- ✓ En los ensayos de corrosión (Tafel) en agua salada de las superaleaciones, los resultados han sido parecidos; en todo momento son valores bajos de velocidad de corrosión, alrededor de los 0.020-0.030 mm/año, salvo en un caso, en el segundo ensayo con el Inconel 625, el valor de la velocidad de corrosión es de 0.093 mm/año. Observando los resultados, el mejor comportamiento ante la corrosión en agua salada es el del Inconel 617 OHM, ya que sus valores de velocidad de corrosión son los menores.
- ✓ A la vista de los resultados de los ensayos en ácido clorhídrico (y en general con todas las disoluciones ácidas), tanto de Tafel como los de polarización cíclica, los peores valores de velocidad de corrosión son los del Inconel 625, seguido, aunque no muy de cerca, por el Inconel 617 SM. Es extraño que el Inconel 625, considerado el mejor y más indicado contra la corrosión frente a los Inconeles 601 y 617, es el que peor ha actuado frente a la corrosión. Esto podría ser debido a que su microestructura, pensada para ser muy resistente a la corrosión a altas temperaturas y a la termofluencia, no sea la más adecuada para la corrosión a temperatura ambiente.
- ✓ El comportamiento del Inconel 617 OHM ha sido bastante parecido en todo momento, entre 0.100-0.200 mm/año, salvo en el primer ensayo de corrosión en ácido clorhídrico, en donde el valor es de 0.299 mm/año.
- ✓ En algunos casos, en el tercer ensayo de corrosión por picaduras en las disoluciones de ácido clorhídrico y ácido nítrico, que se realizó a una velocidad de barrido diez veces menor (los otros ensayos se hicieron a 200 mV/min mientras que este tercero a 20 mV/min), los valores de velocidad de corrosión son bastante menores en comparación con los otros ensayos anteriores. Por ejemplo, en el Inconel 617 SM, de 0.200 mm/año pasa a 0.020 mm/año. Esto indica que la velocidad de barrido influye en el resultado final de velocidad de corrosión. También hay que indicar que parece afectar más cuando se trabaja con clorhídrico.
- ✓ El Inconel 601 tiene buena repetibilidad en los ensayos, ya que la mayoría de sus resultados son bastante parecidos.
- ✓ Un caso destacable es que el Inconel 617 SM, ensayado en la disolución de ácido sulfúrico, tiene una velocidad de corrosión bastante baja. Es curioso porque en este tipo de disolución, se suelen dar los mayores valores de velocidad de corrosión.
- ✓ Con los resultados de la fundición y los aceros, se puede observar que su resistencia a la corrosión es muy baja, ya que, habiendo sido ensayados únicamente en agua del grifo, presentan unos valores muy altos de velocidad de corrosión.
- ✓ Los valores de las pendientes de Tafel determinados en los ensayos de polarización tienen valores, en todos los casos, muy razonables.
- ✓ Se ve una clara correlación inversa entre las velocidades de corrosión y las resistencias de polarización medidas con el programa VoltaMaster 1. en todos los casos.

A continuación, se comentan los resultados de la polarización cíclica.

- ✓ Los aceros y la fundición nodular presentan curvas de polarización lineal y cíclica muy similares en los ensayos en agua del grifo. Los valores de la velocidad de corrosión en el primer ciclo (Initial) son prácticamente iguales. La polarización de vuelta es igual, va por el mismo camino de ida y el segundo potencial de corrosión es algo mayor, la velocidad de corrosión final es algo superior. Se observa también que las resistencias de polarización son una indicación de las diferencias en la velocidad de corrosión.
- ✓ Las superaleaciones presentan ciclos de polarización más complejos. Como es posible calcular por la extrapolación de Tafel los valores de la velocidad de corrosión como de la resistencia de polarización tanto el ciclo inicial (Initial) como en el de vuelta (Return), se observa de forma muy clara la relación

inversa entre los valores de la resistencia de polarización y la velocidad de corrosión en cada uno de los medios

- ✓ Las cuatro superaleaciones en la disolución de ácido clorhídrico no se pasivan claramente, al no tener en la rama anódica tendencia a tener una zona plana. La velocidad de corrosión en la vuelta es mayor o menor que la de ida; la que por comportamiento presenta ante este medio es el Inconel 625.
- ✓ En la disolución de ácido nítrico, las superaleaciones muestran un comportamiento similar en cuanto a velocidad de corrosión tanto en la ida como en la vuelta. La que mejor comportamiento presenta es la 617, que apenas modifica su velocidad de corrosión.
- ✓ En la disolución de ácido sulfúrico, algunas de las superaleaciones muestran una cierta capa pasiva, como la 601y la 617. La 625 no lo presenta. La que mejor se comporta es la 617 SM, y la que peor, al volver, es la 625.

4.5 Conclusiones

Programa VoltaMaster 1 y KaleidaGraph

- ✓ El programa VoltaMaster 1, que solamente puede ser ejecutado en Windows XP, funciona muy bien en los ensayos realizados. Las indicaciones de su guía de usuario son claras en la mayoría de los casos, aunque en determinados parámetros modificables por el usuario, como la zona de cálculo de las pendientes de Tafel con el segmento asociado, mueven a alguna confusión.
- ✓ Dicha confusión puede llegar a comprenderse con la ayuda del tratamiento manual de los datos mediante el KaleidaGraph, ya que es muy potente y mucho más intuitivo, y que los cálculos los programa el usuario para entender los parámetros de VoltaMaster 1. Sin embargo, no se han realizado dichas comprobaciones en este trabajo. Una posibilidad de mejora del VoltaMaster 1 es la exportación de los datos al VoltaMaster 4, que no puede controlar el ensayo, pero las gráficas son algo mejores.
- ✓ Los gráficos de VoltaMaster 1, aunque se pueden mejorar algo con las opciones que tiene, no son lo actuales que hoy día se manejan, sobre todo al estar limitado al Windows XP y ser un programa de confección antigua, y por tanto muy limitado en la impresión de las gráficas; en nuestro caso, las gráficas originales deben capturarse por pantalla. Es por ello que la utilización del programa de representación gráfica KaleidaGraph puede ser una solución muy adecuada para todo ello.

Resultados de la Metalografía

- ✓ La metalografía de los aceros y la fundición da excelentes resultados.
- ✓ La metalografía de las Superaleaciones ha sido algo más compleja, ya que los reactivos empleados, de inmersión, deben ser muy agresivos y debe prepararse al momento. Su envejecimiento es muy corto.
- ✓ Las microestructuras de las cuatro superaleaciones han sido explicadas con muy poca información de la bibliografía, que indican una matriz y una gran cantidad de carburos precipitados tanto en borde de grano como en el interior del grano, y es lo que suponemos ha ocurrido.

Resultados de la Polarización

- ✓ No todas las superaleaciones se comportan igual ante los distintos medios ácido.
- ✓ El cálculo de la resistencia de polarización mediante el programa KaleidaGraph ha arrojado valores dispares con los obtenidos con el programa VoltaMaster 1. Por ello no se han incluido en este trabajo.

4.6 Recomendaciones para Trabajos Posteriores

A continuación, se enumeran algunas recomendaciones para nuevos trabajos de corrosión con el equipo VoltaLab y el programa VoltaMaster 1 y de los ensayos de polarización.

1. Convendría con urgencia diseñar una celda electroquímica como las estándar, con tapa y accesos para la instalación de los electrodos y que siempre estén a la misma mínima distancia entre ellos. Esta celda debería tener también la posibilidad de acoplarle un termómetro y algún otro acceso para otros sensores o acometidas.
2. Escribir el procedimiento rápido de trasladar los ficheros obtenidos con el programa VoltaMaster 1 para ser tratados con el más moderno programa VoltaMaster 4, que permite una mejor visualización de las gráficas y los resultados numéricos calculados con su programa, trabajando con sistemas operativos Windows actuales.
3. Se han realizado hasta la fecha un gran número de ensayos sobre distintos metales y aleaciones, empleando electrolitos ácidos fuertes y soluciones salinas de NaCl. Sería conveniente diversificar los electrolitos, y emplear otros de tipo alcalino, o de ácidos débiles, etc.
4. El haber profundizado un poco más en las técnicas de ensayo en corrosión, se ha llegado a la conclusión de que es necesario establecer las condiciones de barrido del potencial y su velocidad a valores bastante inferiores a los empleados en este trabajo. En el caso de los ensayos de resistencia de polarización, deben elegirse amplitudes inferiores a $10 \pm \text{mV}$ y velocidades de barrido muy bajas, para asegurar que la superficie del electrodo no se modifica de ninguna manera.
5. La bibliografía especializada en corrosión habla de la necesidad de legir el electrodo de referencia adecuado para cada tipo de ensayo, función sobre todo del electrolito empleado. Los electrodos de referencia, además, deben tener un protocolo de almacenamiento y de mantenimiento de obligado cumplimiento.
6. Dado que el programa VoltaMaster 1 tienen algunas funcionalidades no probadas todavía, convendría explorarlas para ver su utilidad. Estamos hablando sobre todo de las técnicas galvanostáticas (control de la intensidad y respuesta de potencial). Todos los ensayos realizados hasta el momento han sido potencioestáticos.
7. Dado que el programa VoltaMaster 1 tienen algunas funcionalidades no probadas todavía, convendría explorarlas para ver su utilidad. Estamos hablando sobre todo de las técnicas galvanostáticas (control de la intensidad y respuesta de potencial). Todos los ensayos realizados hasta el momento han sido potencioestáticos.
8. Sería interesante completar la metalografía de las superaleaciones con la ayuda del Microscopio Electrónico de Barrido con el sistema de microanálisis. El tamaño de grano de las cuatro es muy grande debido a su uso anterior a muy altas temperaturas.
9. Hay que explorar la influencia de la velocidad de barrido en la polarización sobre los resultados de la velocidad de corrosión. En este trabajo se han empleado barridos altos, y algun caso en el que se utilizado un barrido bajo, la velocidad de corrosión se ha visto notablemente disminuida.