ESTUDIO DEL ACERO INOXIDABLE PULVIMETALÚRGICO AISI 316 CON ADICIONES DE 3% MOLIBDENO Y 0,4%TITANIO

MARÍA ALEJANDRA CIFUENTES RIAÑO

UNIVERSIDAD PEDAGOGICA Y TECNOLOGICA DE COLOMBIA FACULTAD DE INGENIERIA ESCUELA DE METALURGIA TUNJA 2017

ESTUDIO DEL ACERO INOXIDABLE PULVIMETALÚRGICO AISI 316 CON ADICIONES DE 3% MOLIBDENO Y 0,4%TITANIO

MARÍA ALEJANDRA CIFUENTES RIAÑO

Trabajo de investigación como modalidad de grado para obtener el título de ingeniería metalúrgica.

Ing. Guillermo Leonardo Vargas Bello

UNIVERSIDAD PEDAGOGICA Y TECNOLOGICA DE COLOMBIA FACULTAD DE INGENIERIA ESCUELA DE METALURGIA TUNJA 2017

NOTA DE ACEPTACIÓN

Firma director

Firma del jurado

Firma del jurado

DEDICATORIA

A:

Dios por haberme permitido llegar hasta este punto y por estar conmigo en cada paso que doy, cuidándome y dándome fortaleza para continuar. Por haberme puesto en mi camino a aquellas personas que han sido mi soporte y compañía durante todos estos años de estudio.

Mis padres quienes a lo largo de mi vida han velado por mi bienestar y educación. Especialmente a mi madre quien me ha apoyado en todo momento, por sus consejos, sus valores, por la motivación constante que me ha permitido ser una persona de bien y por su amor.

Mi hermana que desde donde esta me ha dado la fuerza necesaria para salir a adelante, que es por ella y para ella cada uno de mis logros.

Mi hermano por estar conmigo y apoyarme siempre, lo quiero mucho.

A todas aquellas personas que de una u otra manera contribuyeron en la etapa del mi camino universitario y me ayudaron de alguna manera.

AGRADECIMIENTOS

Quiero empezar agradeciéndole a mi director de tesis el Ing Guillermo Vargas por asesorarme durante el desarrollo del proyecto de grado.

Al Instituto para la Investigación e Innovación en Ciencia y Tecnología de Materiales (INCITEMA) por permitirme realizar mi proyecto de grado.

A mis amigas Yesika Gutiérrez y Milena Martínez por su apoyo incondicional, ya que sin ellas no hubiera sido posible la culminación de este proyecto de grado.

CONTENIDO

	Pág
RESUMEN	10
INTRODUCCION	11
1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA DE ESTUDIO	12
2. JUSTIFICACIÓN	13
3. OBJETIVOS	14
3.1 GENERAL	14
3.2 ESPECÍFICOS	14
4. MARCO CONCEPTUAL	15
4.1 Metalurgia de polvos	15
4.2 Principales operaciones en la metalurgia de polvos	15
4.2.1 Producción de los polvos metálicos	15
4.2.2 Mezclado de los metales obtenidos	16
4.3.3 Compactado de las piezas por medio de prensas	17
4.3.4. Sinterizado de las piezas	19
4.4 Acero inoxidable austenítico	20
4.5 PRINCIPALES CARACTERÍSTICAS DEL AISI 316	22
4.6 Efecto de la adición de molibdeno (Mo) en aceros inoxidables austeníti	icos. 23
4.7 Efecto de la adición de titanio (Ti) en aceros inoxidables austeníticos	24
4.8. Resistencia al desgaste de los aceros:	27
4.8.1 Degaste abrasivo:	27
4.8.2 Desgaste adhesivo	28
4.8.3 Desgaste corrosivo	28
4 8 4 Desgaste oxidativo	29
4 9 Corrosión	29
4.9 1Técnicas electroquímicas para medición de la corrosión	20
4 10 Oxidación a altas temperatura	عرار
4 10 1 Formación de la película de óxido	0 4 35
	00 عد

5. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	39
5.1 Caracterización de materias primas	40
5.1.1 Composición química	40
5.2 obtención y compactación de las muestras	41
5.2.1 Pesado y mezclado de los polvos	41
5.3 Caracterización de las muestras en verde	44
5.3.1 Metalografía y Morfología	44
5.3.2 Porosidad	45
5.3.3 Densidad en verde	45
5. 4 Sinterización	46
5.5 Caracterización de muestras sinterizadas	48
5.6 Pruebas muestras sinterizadas	48
5.6.1 Desgaste	48
5.6.2. Pruebas gravimétricas y electroquímicas	49
5.6.2 Resistencia a la oxidación a altas temperaturas	51
6. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	52
6.1 caracterizacion de materias primas	52
6.1.1. Composición química	52
6.1.2. Tamaño de partícula	53
6.1.3. Morfología	56
6.2. Caracterización de las muestras compactadas.	60
6.2.1. Morfología y metalografía	60
6.2.2. Porosidad	61
6.2.3. Densidad	63
6.3 caracterización muestras sinterizadas.	64
6.3.1. Morfología	64
6.3.2. Porosidad	66
6.3.3. Densidad	67
6.4. pruebas para las probetas sinterizadas	69
6.4.1 Desgaste	69
6.4.2. Resistencia a la corrosión	75
CONCLUSIONES	92

Lista de figuras

Figura 1. Mezcla de metales	.17
Figura 2. Compactado de las piezas	.18
Figura 3. (a) Efecto de la presión aplicada durante la compactación: (1) polvos	
sueltos iniciales después de llenado, (2) reempacado y (3) deformación de las	
partículas; y (b) densidad de los polvos en función de la presión	.19
Figura 4. Secuencia convencional de producción en Metalurgia de Polvos: (1)	
Mezclado, (2) Compactado y (3) Sinterizado; en (a) se muestra la condición de l	as
partículas, mientras que en (b) se muestran las operaciones y la parte durante la	а
secuencia	.20
Figura 5. Diagrama de fases para aceros inoxidables con 18 %Cr conteniendo):
(a) 4 %Ni; (b) 8 %Ni	.22
Figura 6. Diagramas de fases a) del sistema Ti-C b) del sistema Ti-N	.26
Figura 7. Tipos de abrasión: (a). Abrasión por dos cuerpos (b). Abrasión por	
tres cuerpos	.27
Figura 8. Desgaste adhesivo	.28
Figura 9. Desgaste corrosivo.	.28
Figura 10. Desgaste oxidativo	.29
Figura 11. Gráfica n vs Log i	.31
Figura 12 Gráfica resultante correspondiente a Rp	.33
Figura 13. Grafica típica de una curva de polarización	.34
Figura 14. Formación y crecimiento de una película de óxido a alta temperatura	ı 35
Figura 15. Equipo MASTERSIZER3000	.40
Figura 16. Microscopio electrónico de barrido.	.41
Figura 17. Peso en mg de los polvos de Ti	.41
Figura 18. Mezcla	.42
Figura 19. Pulidora metalográfica dace technologies nano 2000T	.44
Figura 20. Microscopio óptico de alta resolución leica DVM2500	.44
Figura 21. Densidad en verde	.46
Figura 22. Mufla de calentamiento	.47
Figura 23. Diagrama de ciclos térmicos para sinterización de muestras	.47
Figura 24. Tribómetro Microtest MT/60/NI	.49
Figura 25. Branson 3510	.50
Figura 26. Montaje para pruebas electroquímicas	.50
Figura 27. Mufla	.51
Figura 28. Tamaño de partícula de acero 316 de 45 µm	.53
Figura 29. Tamaño de partícula acero 316 de 150 µm	.54
Figura 30. Tamaño de partícula del Ti	.55
Figura 31. Tamaño de partícula del Mo	.56
Figura 32. Morfología de acero 316 de 45 µm	.57
Figura 33. Morfología acero 316 de 150 µm	.57

Figura	34.	Morfología del Ti	.58
Figura	35.	Morfología del Mo	.59
Figura	36.	Microestructura acero 316 comercial.	.59
Figura	37.	. (a)Morfología (b) metalografía del acero inoxidable 316	
pulvime	etalu	urgico	.60
Figura	38.	. (a) Morfología (b) metalografía de acero 316 con adiciones de Ti y M	0.
			.61
Figura	39.	Porosidad de acero 316 pulvimetalurgico en verde	.62
Figura	40.	Porosidad del acero 316 con adiciones de Ti y Mo en verde	.62
Figura	41.	Grafica de densidad en verde	.63
Figura	42.	Morfología acero 316 pulvimetalurgico sinterizado	.64
Figura	43.	(a) Morfología y (b) metalografía acero 316 con adiciones de Ti y Mo	
sinteriz	ado)	.65
Figura	44.	Tamaño de partícula acero 316 con adiciones de Ti y Mo	.65
Figura	45.	Porosidad acero 316 pulvimetalurgico sinterizada	.66
Figura	46.	Porosidad de acero 316 con adiciones de Ti y Mo sinterizado	.67
Figura	47.	Grafica densidad sinterizada	.68
Figura	48.	Grafica de huella de la bola, desgaste del de acero 316	
pulvime	etalı	urgico topografía	.71
Figura	49.	Coeficiente de fricción del acero 316 pulvimetalurgico sin adiciones	.71
Figura	50.	Grafica de huella de la bola, desgaste del de acero 316	
pulvime	etalı	urgico con adiciones de Ti- Mo y topografía	.72
Figura	51.	Coeficiente de fricción del acero 316 pulvimetalurgico con adiciones	de
Ti y Mo)		.73
Figura	52.	Gráfica de huella de la bola, desgaste del de acero 316comercial, y	,
topogra	afía.		.74
Figura	53.	Coeficiente de fricción del acero 316 comercial	.75
Figura	54.	Grafica de velocidad de corrosión	.77
Figura	55.	Probetas de acero 316 pulvimetalurgico en soluciones	.77
Figura	56.	Probetas de acero 316 pulvimetalurgico en soluciones después de 1	5
dias			.78
Figura	57.	Probetas de 316 con adiciones de TI y Mo en soluciones.	.78
Figura	58.	Probetas de 316 con adiciones de Ti y Mo en soluciones después de	е
15 dias	S		.79
Figura	59.	Probetas de 316 comercial en soluciones después de 15 dias.	.80
Figura	60.	Probetas de 316 comercial en soluciones	.80
Figura	61.	Grafica de potenciales de los aceros 316	.81
Figura	62.	Grafica de resistencia a la polarización de los aceros 316	.82
Figura	63.	Graficas tafel de los aceros.	.82
Figura	64.	Graficas de potencial de los aceros (NaCl)	.83
Figura	65.	Graficas de resistencia a la polarización de los aceros (NaCl)	.84
Figura	66.	Graficas de tafel de los aceros (NaCl)	.85
Figura	67.	Graficas de potencial de los aceros (HCI)	.86
Figura	68.	Grafica de resistencia a la polarización de los aceros (HCI)	.86
Figura	69.	Graficas de potencial de los aceros (H3PO4)	.87

Figura	70. Graficas de resistencia a la polarización de los aceros (H ₃ PO ₄)	.88
Figura	71. Graficas tafel de los aceros (H ₃ PO ₄)	.88
Figura	72. Graficas de oxidación altas de temperaturas 450°C	.90
Figura	73. Grafica de oxidación alta de temperaturas 850 ° C	.91

Lista de tablas

Pág

Tabla 1. Puntos de formación de carburos en el sistema Ti-C26Tabla 2. Puntos de formación de nitruros en el sistema Ti-N26Tabla 3. Numero de muestras para cada prueba43Tabla 4. Composición química acero 45 µm52Tabla 5. Composición química acero 150 µm52Tabla 6. Composición química acero 316 comercial53Tabla 7. Densidad de probetas sinterizadas68Tabla 8. Pérdida de masa de los aceros69Tabla 9. Coeficiente de desgaste70Tabla 10. Velocidades de corrosión (gravimetría)76Tabla 11. Velocidades de corrosión89

RESUMEN

En el presente trabajo, se estudia el acero inoxidable pulvimetalurgico AISI 316 con adiciones de 3% de molibdeno y 0,4% de titanio, con lo cual se pretende mejorar la resistencia al desgaste, a la corrosión y a la oxidación a altas temperaturas, durante el desarrollo de esta investigación fue necesario en primer lugar hacer una revisión bibliográfica de estudios similares en materiales pulvimetalurgicos, posteriormente se realizó la caracterización de materias primas utilizadas, seguido de la compactación que se realizó mediante una maquina universal con carga de 800 MPa para garantizar un alto grado en su compactación con el objetivo de disminuir la porosidad, luego se caracteriza las materias primas mediante la determinación de: densidad, porosidad y morfología.

En la siguiente etapa se procede a realizar la sinterización a una temperatura de 1200°C, con atmosfera de nitrógeno. Durante el calentamiento se realizó un tratamiento de presinterización a 450°C que tiene como objetivo la eliminación del lubricante (estearato de zinc); posteriormente al proceso de sinterización, se estabiliza a una temperatura de 900°C durante 20 minutos. Luego se procede a caracterizar las probetas que fueren sinterizadas mediante la: densidad, porosidad y morfología. Por último se realizan las pruebas de las muestras sinterizadas como la resistencia al desgaste, determinación del coeficiente de fricción y desgaste con base en la pérdida de masa; se complementaron las mediciones con el análisis topográfico y del perfil de la huella generada en cada muestra. Posteriormente se realizará pruebas gravimétricas y potencio dinámicas en presencia de 4 electrolitos (NaCl, H₂SO₄, H₃PO₄ y HCL) finalmente se llevo a cabo la prueba de oxidación a altas temperaturas determinando la ganancia de masa a diferentes temperaturas (450°C - 850°C).

La modificación de la composición del acero pulvimetalúrgico 316 por adición de titanio y molibdeno como aleantes mejoro en parte la resistencia al desgaste, resistencia a la corrosión y la oxidación a altas temperaturas con respecto al acero 316 inoxidable ausentico pulvimetalurgico sin adiciones.

INTRODUCCION

La pulvimetalurgia proceso por el cual se obtienen piezas mediante la compactación de metales en forma de polvo muy fino, utilizando moldes adecuados, se generan propiedades de resistencia a la corrosión/oxidación de dichos materiales. En la búsqueda del mejoramiento de materiales resistentes, se tomó la obtención del acero inoxidable austenítico AISI316 ya que los polvos de este son de gran importancia cuando se busca disminuir resistencia a la corrosión.

La investigación se orienta a estudiar el comportamiento del acero inoxidable pulvimetalurgico 316 en condiciones de oxidación en aire a alta temperatura, desgaste y resistencia a la corrosión en presencia de electrolitos ácidos, utilizando adiciones de 0,4% de titanio y 3% de molibdeno con granulometría de acero 45µm y 150 µm, mediante la sinergia de las ventajas del proceso de fabricación junto con la potenciación de su comportamiento frente a la corrosión en distintos medios agresivos.

Es así que dentro del estudio del comportamiento del acero, se analiza la influencia de las adiciones de 0,4% de titanio y 3% de molibdeno en un acero pulvimetalurgico AISI 316 respecto a la resistencia a la corrosión, al desgaste, y a las condiciones de oxidación en aire a alta temperatura, empleando las normas respectivas a cada una de las pruebas que se van a llevar a cabo y los equipos necesarios para realizarlas.

1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA DE ESTUDIO

Los aceros AISI 316 inoxidables pulvimetalúrgico presentan una baja resistencia a la corrosión. Este comportamiento se ve afectado por varios parámetros: la porosidad de las piezas sinterizadas por ruta pulvimetalúrgica convencional, lo que implica un aumento de la superficie expuesta a los ambientes corrosivos. En algunos casos se usan partes de aceros inoxidables P/M exclusivamente por sus propiedades físicas y mecánicas, pero la elevada resistencia a la corrosión de los aceros inoxidables convencionales justifica que las piezas pulvimetalúrgicas no puedan cumplir con criterios de selección en una gran gama de potenciales aplicaciones.

Los aceros inoxidables austeníticos cuando se enfrían o calientan lentamente, en el intervalo de temperaturas de 400 a 900°C, se generan carburos de la forma $M_{23}C_6$ (donde M por lo generalmente es cromo), los cuales se precipitan hacia los límites de grano por estas zonas de alta energía, ocasionando así afectaciones en el comportamiento del material en ambientes agresivos. Ya que durante la formación de los carburos, las zonas cercanas a los límites de grano quedan empobrecidas de Cr, haciéndolo susceptible a la corrosión.

¿Será posible que mediante la adición de Ti y Mo se obtendrá un material con mejor resistencia a la corrosión y a la vez se mejorará su resistencia al desgaste?

2. JUSTIFICACIÓN

El desarrollo de esta investigación pretende obtener un material que amplíe la gama de aplicaciones del acero inoxidable austenítico AISI316 pulvimetalurgico. Dado que los polvos de acero inoxidable son ampliamente utilizados para fabricar componentes pulvimetalúrgicos, cuando se requiere una resistencia a la corrosión mayor que la de los aceros de baja aleación. Las aplicaciones de los aceros inoxidables P/M cubren necesidades de varios campos industriales como el aeroespacial, automovilístico, procesamiento químico, desarrollo de componentes biomédicos, entre otros.

Actualmente el principal mercado del acero inoxidable 316 es la industria automovilística en cuyo consumo se emplea el 70-75% de la producción, y la cuota restante está muy dividida entre diferentes campos, fundamentalmente en tornillería y filtros, se pretende analizar la influencia de las adiciones de 0,4% de titanio y 3% de molibdeno en un acero que amplíe la gama de aplicaciones del acero inoxidable austenítico AISI 316 pulvimetalurgico y la obtención de un material con propiedades mejoradas de resistencia a la corrosión/oxidación, el desarrollo de la misma pretende obtener un material, mediante la sinergia de las ventajas del proceso de fabricación junto con la potenciación de su comportamiento frente a la corrosión en distintos medios agresivos.

3. OBJETIVOS

3.1 GENERAL

 Analizar la influencia de las adiciones de 0,4% de titanio y 3% de molibdeno en un acero pulvimetalurgico AISI 316 respecto a la resistencia a la corrosión, al desgaste, y a las condiciones de oxidación en aire a alta temperatura.

3.2 ESPECÍFICOS

- Caracterizar la morfología y composición química de los polvos de acero inoxidable 316, Titanio y molibdeno que serán la base del material a fabricar.
- Evaluar la resistencia al degaste del acero inoxidable pulvimetalúrgico AISI 316, con adiciones de Ti y Mo.
- Evaluar el comportamiento del acero inoxidable pulvimetalurgico con adiciones de Ti y Mo, en los electrolitos orgánicos.
- Estudiar los efectos del Ti y Mo en el comportamiento del material pulvimetalurgico en ambientes con presencia de aire y temperaturas entre 400°C y 800°C

4. MARCO CONCEPTUAL

4.1 METALURGIA DE POLVOS

La pulvimetalurgia o metalurgia de los polvos es un proceso de obtención de objetos metálicos mediante el prensado de metales en forma de polvo muy fino en moldes adecuados y su posterior calentamiento por debajo de la temperatura de fusión. Las piezas fabricadas con este método se caracterizan por una gran precisión en la forma (obtenible con frecuencia sin necesidad de tratamiento posterior, incluso en el caso de complicadas formas geométricas) y por una gran diversidad de aleaciones específicas, así como por sus muy diferentes grados de densidad, que abarcan desde aleaciones muy porosas hasta muy densas.¹

4.2 PRINCIPALES OPERACIONES EN LA METALURGIA DE POLVOS

El proceso de manera general consiste en:

4.2.1 Producción de los polvos metálicos. Existen diferentes formas de producir polvos metálicos dependiendo de las características físicas y químicas de los metales utilizados. Consta de una relación muy clara entre un método específico de producción de polvo y las propiedades que se obtienen en el proceso final. Se utilizan muchos métodos mecánicos y químicos con el fin de producir polvos para aplicaciones específicas, pero los métodos más importantes son la pulverización, la reducción de óxidos y la deposición electrolítica.²

La pulverización consiste en la aspersión del metal y su enfriamiento en aire o en agua. Es el método más utilizado para metales que tienen bajos puntos de fusión, como estaño, plomo, zinc, cadmio y aluminio. Conforme el metal líquido se fuerza a través de un pequeño orificio, una corriente de aire comprimido hace que el metal se desintegre y solidifique en partículas finamente divididas. Los productos pulverizados suelen estar en la forma de partículas esféricas. Un amplio intervalo de distribuciones de tamaño de la partícula puede obtenerse variando la temperatura del metal, la presión y la temperatura del gas de atomización, la rapidez del flujo del metal a través del orificio, y el diseño del orificio y el inyector. La principal ventaja del método de pulverización es su flexibilidad; puede producir polvos de diferente grado de finura, y en la producción de una finura dada, la

¹ DÍAZ BECERRO, Sebastián. Diferentes aspectos de la metalurgia de los polvos 1. [En línea].2009.

Disponible en internet:<URL: https://www.feandalucia.ccoo.es/docu/p5sd5104.pdf>. P.1.

² Ibíd. P. 2.

uniformidad de la distribución de tamaño de la partícula puede mantenerse estrechamente.³

Otros métodos para la obtención de los polvos de metal son:

-Molido: Es un procedimiento mecánico. Se realiza solamente con los metales frágiles, como el manganeso o el cromo, pues los metales dúctiles se aglutinan. Se emplean molinos de martillos de o de bolas, y aun mejor especiales, como el compuesto de dos hélices opuestas que provocan el choque de las dos corrientes gaseosas que transportan las partículas a moler. De todas formas, la molienda es un procedimiento de bajo rendimiento y sólo se emplea como método complementario de otros procedimientos.

- Atomización. Es un procedimiento mecánico. Se realiza dirigiendo un chorro fundido del metal sobre un disco, que gira a gran velocidad, provisto en su superficie de cuchillas metálicas, que fragmentan el chorro de metal.

- Descomposición térmica. Es un procedimiento físico-químico. La descomposición térmica de los carbonilos obtenidos haciendo pasar óxidos de carbono sobre un metal esponjoso a la presión y la temperatura adecuada produce polvos muy puros, esféricos y de gran finura. Pero por el elevado precio a que resulta este procedimiento, sólo se aplica a fabricaciones muy especiales, como la de imanes de hierro y níquel.

- Corrosión intercristalina. La corrosión intercristalina se emplea con los aceros austeníticos del tipo 18-8, cargados voluntariamente de carbono, para que a la temperatura de recocido de 500 a 750 °C se produzca una importante precipitación de carburos en los bordes de los granos. Después se ataca el acero con una solución de sulfato de cobre y ácido sulfúrico, que disuelve los carburos formados. Y finalmente se elimina el cobre depositado sobre los granos, con un lavado de ácido nítrico. Este procedimiento se utiliza para la producción de piezas sinterizadas de acero inoxidable.⁴

4.2.2 Mezclado de los metales obtenidos. Para lograr buenos resultados en la compactación y en el sinterizado, los polvos metálicos necesitan homogeneizarse perfectamente antes del proceso. Para ello, se deben mezclar y combinar los polvos. El mezclado se refiere a la mezcla de polvos de la misma composición química, pero posiblemente con diferentes tamaños de partículas, mientras que la combinación se refiere a la mezcla de polvos con diferente composición química.⁵

³ lbíd. P. 2

⁴ Ibíd. P. 3.

⁵ GROOVER, M. Fundamentos de Manufactura Moderna: Materiales, Procesos y Sistemas (Primera ed.). México: Prentice Hall.1997. P. 402.

Varios metales en aleaciones que serían difícil o imposible producir por otros medios. La distinción entre mezclado y combinación no siempre es precisa en la práctica industrial. El mezclado y la combinación se realizan por medios mecánicos. Algunas alternativas se ilustran en la figura 1, éstas son: (a) por rotación en tambor, (b) por rotación en un recipiente de cono doble, (c) por agitación en un mezclador de tornillo y (d) por agitación en un mezclador de paletas. En estos dispositivos hay más ciencia de la que se puede sospechar. Los mejores resultados se obtienen cuando se llenan entre un 20% y un 40%. Los recipientes se diseñan generalmente con bafles internos u otras formas para impedir la caída libre durante el mezclado de polvos de diferentes tamaños, debido a que en las variaciones de asentamiento de los diferentes tamaños genera segregación ,precisamente lo contrario de lo busca en el mezclado. No es conveniente que los polvos se sometan a vibración, ya que esto también produce segregación. Generalmente se añaden otros ingredientes a los polvos metálicos durante el paso de mezclado o combinación.⁶

Figura 1. Mezcla de metales



Fuente: GROOVER, M. Fundamentos de Manufactura Moderna: Materiales, Procesos y Sistemas (Primera ed.). México: Prentice Hall.1997. P. 402

4.3.3 Compactado de las piezas por medio de prensas. Esta es la operación más importante dentro de la metalurgia de los polvos. La densidad obtenida condiciona la viabilidad de la pieza resultante. La mayor parte del compactado se hace en frío, aunque hay algunas aplicaciones para las cuales los comprimidos se compactan en caliente. El propósito del compactado es consolidar el polvo en la forma deseada y tan cerca como sea posible de las dimensiones finales, teniendo en cuenta cualquier cambio dimensional que resulte del sinterizado; el compactado se

⁶ Ibid. P. 403.

ha diseñado también para impartir el nivel y tipo de porosidad deseado y proporcionar una adecuada resistencia para la manipulación.⁷

Después de prensada la probeta se le llama compacto verde, este término verde significa que no está completamente procesada. Como resultado del prensado, la densidad de esta es llamada en verde, es mucho más grande que la densidad volumétrica inicial. La resistencia verde de la probeta cuando es prensada es adecuada para el manejo, pero mucho menor que la que se logra después del sinterizado. La presión que se aplica en la compactación produce inicialmente un re empacado de los polvos en un arreglo más eficiente, elimina los puentes que se forman durante el llenado, reduce el espacio de los poros e incrementa el número de puntos de contacto entre las partículas, como se ilustra en la figura 2 y 3.⁸

Figura 2. Compactado de las piezas



Fuente: GROOVER, M. Fundamentos de Manufactura Moderna: Materiales, Procesos y Sistemas (Primera ed.). México: Prentice Hall.1997. P. 402

⁷ DÍAZ BECERRO. Op. Cit., p. 4.

⁸ GROOVER. Op. Cit ., p. 404.

Figura 3. (a) Efecto de la presión aplicada durante la compactación: (1) polvos sueltos iniciales después de llenado, (2) reempacado y (3) deformación de las partículas; y (b) densidad de los polvos en función de la presión.



Fuente: Groover.

4.3.4. Sinterizado de las piezas. Después de prensado, la preforma en verde carece de fuerza y resistencia, se desmorona fácilmente al menor esfuerzo. El sinterizado, o la sinterización, es el proceso de calentar los preformas en verde en un horno con atmósfera controlada, hasta una temperatura menor al punto de fusión, pero lo suficientemente alta (0,7 a 0,9 del punto de fusión) como para permitir la adhesión (fusión) de las partículas individuales, incrementando así su resistencia y su fuerza, se cree que la fuerza básica que mueve al sinterizado es la reducción de la energía superficial.⁹

Los principales cambios que tienen lugar se pueden dividir en cinco etapas, que consiste en:

1a Etapa: acercamiento y unión inicial entre partículas. Esta etapa inicial se produce en aquellos lugares donde existe un contacto íntimo entre partículas adyacentes, estando favorecida por la temperatura de sinterización que acelera los procesos de difusión.¹⁰

2 a Etapa: crecimiento de los puentes de enlace entre partículas. Crecimiento del cuello de unión en los puntos de contacto, acentuándose la primera etapa, y no se produce aún una disminución de la porosidad de sinterizado.¹¹

3a Etapa: cierre de los conductos entre poros, redondeo de poros. Los poros del material compactado suelen ser irregulares, y en esta etapa tienden a redondearse por ser la forma esférica la de menor energía superficial. Como

⁹ Ibid. p.406.

¹⁰ SÁENZ MORE, J. Estudio comparativo de la resistencia a la corrosión de aceros inoxidables austeníticos clásicos, de muy bajo contenido de Níquel y pulvimetalúrgicos. Madrid, España: Universidad Complutense de Madrid. 1994.p.57

¹¹ Ibid. p 57

consecuencia de esto el material se contrae, provocando una disminución en el volumen de la pieza y por lo tanto densificación. ¹²

4a Etapa: densificación, los poros tienden a ser más pequeños, existiendo una tendencia a la contracción y crecimiento de los mismos debido al transporte de materia.

5a Etapa: engrosamiento del poro, en esta última etapa puede ocurrir una coalescencia de las partículas con la desaparición de los poros pequeños y tendencia al crecimiento de los grandes. No se consigue una mayor densificación. Como se observa en la figura 4.¹³

Figura 4. Secuencia convencional de producción en Metalurgia de Polvos: (1) Mezclado, (2) Compactado y (3) Sinterizado; en (a) se muestra la condición de las partículas, mientras que en (b) se muestran las operaciones y la parte durante la secuencia



Fuente: GROOVER, M. Fundamentos de Manufactura Moderna: Materiales, Procesos y Sistemas (Primera ed.). México: Prentice Hall.1997.

4.4 ACERO INOXIDABLE AUSTENÍTICO.

El acero inoxidable es una aleación de hierro y carbono que contiene por definición un mínimo de 10,5% de cromo. Algunos tipos de acero inoxidable contienen además otros elementos aleantes. Los principales son el níquel y el molibdeno. Es un tipo de acero resistente a la corrosión, el cromo que contiene posee gran afinidad por el oxígeno y reacciona con él formando una capa

¹² Ibid. p 58

¹³ Ibid. p 58

pasivadora que evita la corrosión del hierro contenido en la aleación. Sin embargo, esta película puede ser afectada por algunos ácidos dando lugar a un ataque y oxidación del hierro por mecanismos ínter granulares o picaduras generalizadas.¹⁴

Los aceros inoxidables austeníticos proporcionan una buena combinación de resistencia a la corrosión y de las propiedades de fabricación. Los aceros inoxidables dúplex tienen una resistencia elevada y también una alta resistencia al desgaste, con una muy buena resistencia a la corrosión bajo tensión.¹⁵

En la figura 5, se puede apreciar la influencia del carbono como elemento aleantes minoritario en los aceros inoxidables austeníticos, observándose que la solubilidad del carbono, por ejemplo para un acero con 0,2% C, disminuye a temperaturas por debajo de 1273 K, temperaturas a las cuales el contenido de carbono excederá el límite de solubilidad. Por lo que si se produce un calentamiento o un enfriamiento hasta esas temperaturas se puede producir la presencia de carburos, motivo por el cual estas aleaciones al someterse a un tratamiento térmico o un calentamiento localizado pueden quedar sensibilizados a un tipo de corrosión denominado intergranular, considerándose ésto una de los mayores obstáculos para su uso, al traer consigo la pérdida de sus características físicas y mecánicas.¹⁶

¹⁴propiedades del acero inoxidable. [En línea] disponible en internet :<URL: https://upcommons.upc.edu/bitstream/handle/2099.1/3319/55868-4.pdf.>. p.1

¹⁵ lbíd. p.1.

¹⁶ SÁENZ MORE. Op. Cit., p.10.

Figura 5. Diagrama de fases para aceros inoxidables con 18 %Cr conteniendo: (a) 4 %Ni; (b) 8 %Ni



Fuente: (Sáenz More, 1994, pág. 12)

Los diagramas de fase, sirven para comprender la metalurgia de las aleaciones Fe-Cr-Ni, pero son métodos incompletos, por dos razones: la primera, es que los aceros inoxidables no son aleaciones ternarias, ya que si solo se considera la influencia de los aleantes mayoritarios se subestima la influencia de elementos minoritarios que pueden ejercer un gran efecto sobre la estabilidad de las fases. La segunda, que las aleaciones son meta estables, por lo que con la temperatura y el tiempo se pueden producir cambios en los mismos.¹⁷

La importancia y el interés en las estructuras austeníticas se debe a que son paramagnéticas (no magnéticas), y poseen una elevada resistencia, tenacidad y confortabilidad. Son aleaciones que se endurecen por deformación y no por un tratamiento térmico. Además se tiene la posibilidad, al variar la cantidad de elementos aleantes, de aplicarlos en un gran número de solicitaciones.¹⁸

4.5 PRINCIPALES CARACTERÍSTICAS DEL AISI 316

El material 316 resiste a la corrosión más que el 304, no da una manera general, si no especialmente cuando se trata de una corrosión por picaduras. Los elementos que producen este tipo de corrosión son: flúor, cloro, bromo, y yodo, los cuales se denominan en términos químicos halógenos. El elemento más conocido de ellos es el cloro, presente en el mar, en ambientes marinos y en agua potable.

¹⁷ lbíd. p.10

¹⁸ Ibíd. p.13

Para proteger al acero inoxidable de las acciones del cloro (cloruros, ion cl.) se introduce en la aleación el elemento molibdeno (Mo) en una proporción del 2% al 3 %. El molibdeno dentro del acero inoxidable forma compuestos químicos que protegen al material de la corrosión por picaduras.¹⁹

Las normas especifican que el contenido de titanio debe ser:

Mínimo: diez veces el contenido real de carbono sumado al contenido real de nitrógeno de dicha colada (este último a veces no viene en los certificados, por lo cual no se tiene en cuenta) se expresa así: 10(%C+N). Máximo: 0,7 % es pequeña si se compara con la de cromo 18% - 20% o la de níquel 8 – 11%. Pero es grande si se compara con la de carbono: 0,04 - 0,08%.²⁰

-DECAPADO: Es un procedimiento químico para eliminar la cascarilla y las oxidaciones producidas en caliente (Soldadura, tratamientos térmicos, etc.).Es un proceso para limpiar el acero inoxidable. El acero inoxidable es de un color cromoníquel, metálico-brillante, cuyo magnifico aspecto se pierde en las zonas soldadas y cuando se realiza un tratamiento térmico en atmosfera normal.²¹

-PASIVADO: Es un procedimiento de limpieza que restaura la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidables el objetivo principal es restaurar y proteger. Aunque el acero inoxidable se auto pasiva es decir que forma espontáneamente sus óxidos de cromo protectores mediante el pasivado se acelera la formación de esta película protectora y se asegura, mediante inmersión además los baños de pasivado también son capaces de disolver pequeñas manchas de óxido de hierro y por eso hay quienes lo utilizan como procedimiento de limpieza.²²

4.6 EFECTO DE LA ADICIÓN DE MOLIBDENO (Mo) EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

Es bien sabido que el molibdeno influye sobre la pasividad y la resistencia química de los aceros inoxidables cuando éstos se encuentran bajo la acción de ácidos reductores y cloruros, además de favorecer la resistencia en caliente de los aceros austeníticos.²³

¹⁹ GAMBOA POVEDA, Edwin. y Álvarez Martínez, Robinson Acero inoxidable 316 y 316 l propiedades y características físicoquímicas. [En línea] disponible en internet: <URL:

https://materialesfull.wikispaces.com/file/view/ACERO.pdf.> 2011. p.13.

²⁰ Ibíd. p.13

²¹ lbíd. p.14

²² lbíd. p.14

²³ VALENCIA GIRALDO, A. Tecnología del tratamiento térmico de los metales. Medellín: Editorial Universidad de Antioquia 1992. p.

El incremento en el contenido de molibdeno (1, 4, 6% en peso de Mo) a un acero inoxidable austenítico (316L) aumenta los potenciales de picadura y reduce la densidad de corriente anódica crítica para la pasivación en soluciones 0.1N H₂SO₄ con iones Cl⁻. La adición de Mo facilita la pasivación, produce una película pasiva más estable, causa la repasivación más rápida por la reducción del pico de densidad de corriente transitoria, y finalmente promueve la resistencia a la corrosión por el incremento de la resistencia a la transferencia de carga. Adicionalmente, el Mo juega un papel importante no solo promoviendo el incremento del contenido de Cr en la película pasiva, sino también promoviendo la formación de una película estable y homogénea debido al incremento en la actividad de puntos superficiales.²⁴

La adición de este elemento tiende a reducir la velocidad de corrosión cuando se encuentra en una solución con 30% (peso) de H₂SO₄, cambiando las curvas de polarización hacia potenciales más nobles y reduciendo la densidad de corriente de corrosión (Pardo A., Merino , Coy , & Viejo , 2008). Estos resultados coinciden con los reportados por Hashimoto (Hashimoto, Asami, Kawashima, & Habazaki, 2007) quien encontró que en la región activa del acero inoxidable, donde ocurrió disolución preferencial de hierro y cromo, la formación de una capa pasiva de óxido de Mo fue la responsable de una marcada disminución de la densidad de corriente. Resultados similares fueron encontrados por Bojinov et al. en estudios del comportamiento electroquímico de películas anódicas sobre Cr puro, aleaciones de Fe/Cr y aleaciones de Fe/Cr/Mo en solución 1 M de ácido sulfúrico.²⁵

4.7 EFECTO DE LA ADICIÓN DE TITANIO (Ti) EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

Los aceros inoxidables austeníticos presentan mayor resistencia a la corrosión que los ferríticos y martensíticos, debido a que los carburos de cromo se descomponen y los elementos permanecen en solución sólida por enfriamiento rápido desde alta temperatura. Sin embargo, son susceptibles al fenómeno de "sensitización", el cual se refiere a la pérdida de la resistencia a la corrosión, la

²⁴ LEE, J.-B. Effects of alloying elements, Cr, Mo and N on repassivation characteristics o stainless steels using the abrading electrode technique. Materials Chemistry and Physics(99). Recuperado el Julio de 2015, de www.sciencedirect.com 2016.p.233.

²⁵ BOJINOV, M., FABRICIUS, G., LAITINEN, T., & MA"KELA", K. Influence of molybdenum on the conduction mechanism in passive films on iron–chromium alloys in sulphuric acid solution. Electrochemical (46) 2001.p. 1339–1358.

cual puede ocurrir si los aceros son enfriados lentamente desde la temperatura de disolución (1100°C) o recalentados en el rango de temperaturas 550 – 850 °C.²⁶

La sensitización está asociada con la precipitación de carburos en los límites de grano. El carbono se combina con el cromo para formar carburos de cromo en el borde de los granos, como el M₂₃C₆. El área adyacente a los carburos tiene menor cantidad de cromo (menor al 11%), evitando que se forme la película protectora de óxido de cromo, perdiendo la resistencia a la corrosión. Cuando la red de carburos de cromo es continua, la envoltura empobrecida en cromo alrededor de los granos puede ser atacada selectivamente. En el peor de los casos, la capa empobrecida en cromo se corroe completamente y los granos se separan del metal base, ocasionando corrosión intergranular.²⁷

Uno de los métodos utilizados para contrarrestar el fenómeno de sensitización, es la adición de elementos "estabilizantes" como el titanio (Ti), el cual tiene mayor afinidad con el carbono que el cromo, presentando además la ventaja de que el carburo de titanio se disuelve muy difícilmente en el hierro. Cuando un acero austenítico con adición de titanio se calienta dentro del rango de temperaturas críticas de formación (700-900°C), comienzan a precipitarse carburos de titanio en lugar de los de cromo, evitándose con ello la disminución del porcentaje de cromo en los cristales de austenita próximos al carburo. A los aceros inoxidables de este tipo se los denomina "Estabilizados". El Titanio también forma nitruros y las adiciones realizadas para estabilizar el acero son levemente mayores (o en exceso) de las requeridas estequiométricamente para completar la precipitación del carbono y el nitrógeno, es decir, %Ti = 5 x (%C + %N).²⁸

En la figura 6 se presentan los diagramas de fases del titanio con el carbono y el nitrógeno, en los cuales se observa que para el caso del sistema Ti-C, la formación de carburos se da a las condiciones presentadas en la siguiente tabla 1:

²⁶ANÓNIMO. Capítulo 2: Metalurgia de la soldadura en los aceros inoxidables austeníticos. En Anónimo. Piura: Universidad de Piura. Recuperado el 25 de Agosto de 2015, tomado de www.biblioteca.udep.edu.pe/bibvirudep/tesis/pdf/1_49_187_14_372.pdf. 2015. p.44.
²⁷ Ibíd. p. 10.

²⁸ Ibíd. p.10.

Figura 6. Diagramas de fases a) del sistema Ti-C b) del sistema Ti-N



Fuente: (Restrepo Parra, Arango Arango, & Casanova Trujillo, 2009)

Tabla 1. Puntos de formación de carburos en el sistema Ti-C

Punto No.	Reacción	(%C peso)	Temp. (°C)	Tipo de reacción
3	$L \leftrightarrow \beta - Ti + Ti_2C$	0.6	1648	Eutéctica
4	$L \leftrightarrow TiC$	44	3067	Congruente
5	$TiC \leftrightarrow Ti_2C$	33	Aprox. 1900	Congruente
6	$L \leftrightarrow TCi + C$	63	2776	Eutéctica

Fuente: Restrepo Parra, Arango Arango, & Casanova Trujillo, 2009

De manera análoga, para el sistema Ti-N, los nitruros de titanio se forman en los siguientes puntos de la figura 6 (b) presentes en la tabla 2:

|--|

Punto No.	Reacción	(%N peso)	Temp. (°C)	Tipo de reacción
5	δ-Ti↔α-Ti+Ti ₂ N	30	1050	Eutectoide
6	δ-Ti⇔Ti₂N	33.3	1100	Congruente
8	$L \leftrightarrow \delta$ -TiN	47.4	3290	P. Fusión congruente

Fuente: Restrepo Parra, Arango Arango, & Casanova Trujillo, 200

4.8. RESISTENCIA AL DESGASTE DE LOS ACEROS: el desgaste es definido como el proceso mediante el cual material es desprendido de una o de ambas superficies que se encuentran en contacto, ocurriendo cuando estas se localizan en movimiento relativo una de la otra.²⁹

En un buen diseño tribológico, la perdida de material es un proceso muy lento, pero es estable y continuo. Clasificar los tipos de desgaste que se pueden presentar en un material suele ser difícil. La razón de esta dificultad es que el desgaste o resistencia al desgaste no es una propiedad intrínseca del material, como lo es el esfuerzo o la dureza. La clasificación del desgaste toma dos aspectos en consideración; el primero es basado en como ocurre el desgaste en las piezas o componentes, como pueden ser picaduras, degradación y estriación entre otras. El segundo aspecto, mayormente utilizado, toma en consideración las bases del mecanismo o acción tribológica. Dentro de los principales mecanismos de desgaste se encuentran: abrasión, adhesión, corrosión y oxidación.³⁰

4.8.1 Degaste abrasivo: en este el material es removido o desplazado de una superficie por partículas duras, de una superficie que es deslizada con otra. Existen dos formas básicas de abrasión, la abrasión por desgaste de dos cuerpos y la abrasión por desgaste de tres cuerpos. En la figura 7, se muestran los tipos de abrasión (a) abrasión por desgaste de dos cuerpos y (b) abrasión por desgaste de tres cuerpos. El degaste por abrasión de dos cuerpos ocurre cuando las protuberancias duras de una superficie son deslizadas con otras, un ejemplo de esto es el pulido de una muestra mediante el uso de lijas. Por otra parte el desgaste por abrasión de tres cuerpos se presente en un sistema donde partículas tienen la libertad de deslizarse o girar en dos superficies en contacto.³¹

Figura 7. Tipos de abrasión: (a). Abrasión por dos cuerpos (b). Abrasión por tres cuerpos



Fuente: Capitulo3. Desgaste. Obtenido de

http://cdigital.dgb.uanl.mx/te/1020150052/1020150052 03.pdf.

²⁹HUTCHINGS, I. M. Friction and wear of engineering materials (Primera ed.). U.K.: Edward Arnold U.K 1992. p.18
³⁰Ibid . p.19.
³¹I Ibid . p.22.

4.8.2 Desgaste adhesivo. Ocurre entre dos superficies que se encuentran en contacto, las cuales se adhieren fuertemente formando uniones entre ellas. Un desplazamiento producirá un desprendimiento de material de la superficie suave. Si el material es dúctil, la deformación que se produce antes de la separación de la partícula es mucho mayor, la partícula que ha sido separada de la aspereza puede permanecer unida a la otra dureza como material transferido de una superficie a otra o puede ser liberada como partícula de desgaste. Como se indica en la figura 8.³²

Figura 8. Desgaste adhesivo



Fuente: Capitulo3. Desgaste. Obtenido de http://cdigital.dgb.uanl.mx/te/1020150052/1020150052_03.pdf.

4.8.3 Desgaste corrosivo. Es caracterizado como la degradación de materiales en donde la corrosión y los mecanismos de desgaste se encuentran involucrados. La combinación de efectos de desgaste y corrosión puede resultar en una pérdida total de material mucho más grande que si se presentaran por acción o individualmente. La deformación plástica por altos esfuerzos de contacto causa endurecimiento por deformación y susceptibilidad al ataque químico. Este tipo de desgaste se aprecia en la figura 9.³³

Figura 9. Desgaste corrosivo.



Fuente: Capitulo3. Desgaste. Obtenido de

http://cdigital.dgb.uanl.mx/te/1020150052/1020150052_03.pdf.

³² Ibid . p.23.}

³³ Ibid . p.24.

4.8.4 Desgaste oxidativo. Se presenta en superficies metálicas bajo deslizamiento sin lubricación o poca lubricación, en presencia de aire u oxígeno. El calor generado por fricción en contacto deslizante, en presencia de oxigeno provocan la oxidación acelerada. El desgaste oxidativo también se puede presentar bajo sistemas de desplazamiento lubricadas, en donde el espesor de la película del lubricante se encuentre por debajo de los valores de la rugosidad de las superficies en contacto. Este tipo de desgaste se observa en la figura 10.³⁴



Figura 10. Desgaste oxidativo

Fuente: Capitulo3. Desgaste. Obtenido de http://cdigital.dgb.uanl.mx/te/1020150052/1020150052_03.pdf.

4.9 CORROSIÓN

Se define como el deterioro que sufre un material a consecuencia de un ataque químico por su entorno. Siempre que la corrosión esté originada por reacción química, la velocidad a la que tiene lugar dependerá en alguna medida de la temperatura y de la concentración de los reactivos y de los productos. Otros factores, como el esfuerzo mecánico y la erosión también, pueden contribuir al deterioro. La mayor parte de la corrosión de los materiales concierne al ataque químico de los metales, el cual ocurre principalmente por ataque electroquímico, ya que los metales tienen electrones libres que son capaces de establecer pilas electroquímicas dentro de los mismos.³⁵

Las reacciones electroquímicas exigen un electrolito conductor, cuyo soporte es habitualmente el agua. De aquí que en ocasiones se le denomine "corrosión acuosa". Muchos metales sufren corrosión en mayor o menor grado por el agua y la atmósfera. Los metales también pueden ser corroídos por ataque químico

³⁴ Ibid . p.27.

³⁵ WEST. Ed. Limusa, México. Corrosión y Oxidación. Fundamentos. J.M, 1986. p.

directo procedente de soluciones químicas. Otro tipo de degradación de los metales que sucede por reacción química con el medio, es lo que se conoce como "corrosión seca", que constituye en ocasiones una degradación importante de los metales especialmente cuando va acompañado de altas temperaturas.³⁶

4.9.1Técnicas electroquímicas para medición de la corrosión. Existen diferentes técnicas electroquímicas para la medición de la corrosión, ya que las reacciones electroquímicas son reacciones químicas en las que no sólo se agregan o se quitan elementos de una especie química, sino también por lo menos una especie sufre un cambio en su valencia. La gran mayoría de los materiales de ingeniería se disuelven por reacciones electroquímicas³⁷.

Los procesos químicos son a menudo importantes, pero la disolución de materiales metálicos requiere una oxidación del elemento metálico, con el fin de hacerlo soluble en una fase líquida. De hecho, existen cuatro requisitos de la corrosión: un ánodo, un cátodo, un camino electrolítico para la conducción iónica entre los 2 sitios de reacción y un camino eléctrico para la conducción de electrones entre los sitios de reacción³⁸.

4.9.1.1 Grafica tafel. Existen muchas situaciones en las cuales es necesaria una estimación no-destructiva de la velocidad de corrosión. Sin embargo, los procesos electroquímicos son de tipo no lineal, lo cual dificulta esta tarea. La ecuación de Tafel es una aproximación de la ecuación general de una reacción electroquímica controlada por el proceso de transferencia de carga.³⁹

$$i = i_{\circ} \exp\left[\frac{\alpha n F \eta_{a}}{RT} - \frac{(1-\alpha) n F \eta c}{RT}\right] (1)$$

Para η >120 mV se tiene:

$$i = i_{\circ} \exp\left(\begin{array}{c} (1-\alpha)nF\eta c\\ RT \end{array}\right) \quad (2)$$
$$\eta c = a - b \ logi \quad (3)$$

³⁶ Ibíd. p.

³⁷ VEGA TRIANA, J. P. Tesis de Maestría: Estudio Paramétrico de Variables de Corrosión en Fluidos Acuosos que Contienen CO2. Tunja, Colombia: Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia 2012

³⁸ Kelly, R., Scully, J., Shoesmith, D., & Buchheit, R. Electrochemical Techniques un Corrosion Science and Engineering. New York: Marcel Dekker, inc 2003

³⁹ RODRÍGUEZ RIVERA, Carlos. Extrapolación de tafel y resistencia a la polarización. . [En línea] disponible en internet: <URL: <URL:

http://www.academia.edu/10064694/T%C3%A9cnicas_Electroqu%C3%ADmicas 2007.p 6.

Las rectas de tafel anódica y catódica están descritas por la siguiente ecuación:

$$\eta c = a + b \log i \quad (4)$$
$$\eta c = a - b \log i \quad (5)$$

En donde b es una pendiente de tafel, y cabe mencionar que las ecuaciones anteriores corresponden a la forma general de una recta:

$$y = bX + a \quad (6)$$

Desde luego, una representación gráfica de n Vs Log i, debe ser una línea recta de pendiente b y ordenada en el origen a. las pendientes de tafel, anódica y catódica, ba y bc, pueden determinarse de las ramas anódicas y catódicas de la representación gráfica n vs Log i. en el caso de la extrapolación de tafel, la gráfica resultante es como la que se presenta en la figura 11⁴⁰:

Figura 11. Gráfica n vs Log i.



Fuente: Moore JJ, Chemical Metallurgy, Butter worth-Heinemann.

La extrapolación de las rectas de Tafel anódica y/o catódica correspondientes a una reacción controlada por transferencia de carga, permite determinar la densidad de corriente de corrosión, icorr, en el potencial.⁴¹

⁴⁰ Ibid.p 6.

⁴¹ Ibid.p.7

$$E = Ecorr$$
 (7)

4.9.1.2 Resistencia a la polarización. Está definido como:

$$Rp = \begin{pmatrix} \partial \Delta E \\ \partial t \end{pmatrix} \Delta E = 0 \quad (8)$$

Dónde: E = E - Ecorr s la polarización a partir del potencial de corrosión e i corr es la densidad de corriente correspondiente al valor particular delta E. a partir de la ecuación anterior se tiene que la icorr puede ser calculada mediante la ecuación desarrollada por Stern-Geary⁴²:

$$icorr = \frac{B}{RP}$$
 (9)

Donde B es una constante, derivado de la ecuación relacionado la pendiente de esta región con la velocidad de corrosión y las pendientes de Tafel anódica y catódica⁴³:

$$B = \frac{b_{a}b_{c}}{2.303(b_{a}+b_{c})}$$
(10)

El cálculo de la velocidad de corrosión (Vcorr) es dado por:

$$V_{corr} = 3.27 \left(\frac{i_{corr}}{\rho}\right) \mathsf{PE}$$
 (11)

Donde PE es el peso equivalente del material en estudio en gramos, es la densidad del material en g/cm³. Se tomó 3.27 como factor de conversión para obtener la VC en mm/año.⁴⁴

La medición es simple y rápida, obteniendo la velocidad de corrosión instantánea pudiendo relacionar los cambios con las variables del proceso. Su utilización se confina básicamente a metales inmersos en electrólitos con mediana y baja resistividad, incluyendo la medición con esto, una componente de resistencia eléctrica la cual puede eliminarse. Otras fuentes de error pueden aparecer cuando existen varias reacciones electroquímicas acopladas a la de corrosión, pudiendo en este caso no tener la medición una relación directa con la velocidad de

⁴² lbid.p.7

⁴³ lbid.p. 8

⁴⁴ ASTM Standard G102-89. Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements. Annual Book of Standards. PA: ASTM. USA. (1999).

corrosión. La técnica se limita normalmente a situaciones donde se espera corrosión general o uniforme, y poco útil en casos de corrosión localizada. Los productos de corrosión pueden presentar un problema al aplicar la técnica.⁴⁵

La gráfica resultante correspondiente a Rp, es como la que se ilustra en la figura 12.



Figura 12. . Gráfica resultante correspondiente a Rp

Fuente: Moore JJ, Chemical Metallurgy, Butter worth-Heinemann.

4.9.1.3. Curvas de polarización potencio dinámica (CPP). Este método se realiza para determinar la susceptibilidad relativa a corrosión localizada (picado y hendidura) en cualquier tipo de ambiente. La corrosión por picadura ocurre debido al rompimiento de la película pasiva de la superficie. El picado es caracterizado por un rápido aumento en la corriente con solo un pequeño cambio en el potencial. El potencial donde éste aumento de corriente inicia es llamado potencial de picado. Generalmente, una forma de rompimiento ocurre en la curva de polarización cuando el potencial de pasivación presenta una ruptura. En la Figura 13 se muestra la gráfica típica de una curva de polarización.

⁴⁵ URUCHURTU CHAVARIN J. Técnicas electroquímicas de Ac y DC. XVIII Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y II Jornadas de Técnicas electroquímicas para el control de la corrosión. Chihuahua, Chih. México. (2003).

⁴⁶ THOMPSON, N.G. y PAYER, J.H. Applications of Electrochemical Methods. C. Wynne (Eds.). DC Electrochemical Test Methods. Corrosion Testing Made Easy. Vol. 6. NACE 1998. Houston, TX. USA. pp. 55-73.

Figura 13. Grafica típica de una curva de polarización



Fuente: Thompson, N.G. y Payer, J.H. Applications of Electrochemical Methods. C. Wynne (Eds.). DC Electrochemical Test Methods. Corrosion Testing Made Easy. Vol. 6

4.10 OXIDACIÓN A ALTAS TEMPERATURA.

Importantes procedimientos de ingeniería que trabajan en alta temperatura (500°C-1000°C) involucran el contacto de materiales metálicos con gases que son producto de la combustión u otros gases oxidantes que contienen impurezas inorgánicas, por ejemplo, turbinas a gas, generadores de vapor, incineradores y contenedores de numerosos procesos petroquímicos. Algunos otros métodos tales como las celdas de combustible de carbonato, los tratamientos térmicos, intercambiadores de calor, etc., utilizan temperatura alta para aumentar la cinética de reacción química y electroquímica.⁴⁷

Este tipo de corrosión depende directamente de la temperatura y actúa de la siguiente manera: al estar expuesto el metal a un gas oxidante, se forma una pequeña capa de óxido (sulfuro, cloruro, nitruro, etc.) sobre el metal, producto de la combinación entre el metal y el gas. Esta capa, a su vez actúa como un "electrolito sólido", que permite que se produzca la oxidación de la pieza metálica mediante el movimiento iónico a través de su superficie.⁴⁸

La rapidez a la que tiene lugar la oxidación de un determinado metal no es constante, esta depende, entre otros factores, de la temperatura y la presión del oxígeno en la atmósfera oxidante. A mayor temperatura, la oxidación se produce más rápidamente, ya que la difusión de los iones metálicos o de oxígeno se ve favorecida a temperaturas elevadas. Y mientras mayor sea la presión del oxígeno,

⁴⁷ MONTES RODRIGUEZ, Maria. Tesis de pregrado: estudio teorico termodinamico y cinético de la ocidacion a altas temperaturas de aleaciones binarias. Mexico, 2007. Instituto técnico politécnico, p 20.

⁴⁸ Ibid , p 20
mayor será la velocidad a la que se lleva a cabo la oxidación, puesto que en este caso la difusión de los iones 0 2- se realiza con mayor facilidad.⁴⁹

4.10.1 Formación de la película de óxido. Las etapas habituales de los procesos de corrosión a alta temperatura, se describen a continuación:

- Adsorción: Se produce el equilibrio heterogéneo solido-gas, que suscita fenómenos de adsorción de las especies gaseosas en el substrato metálico (figura 14 a).⁵⁰

- Nucleación: Se produce por la reacción de corrosión directa del metal y el agente agresivo. Cuando el producto de reacción es sólido, se crean puntos de nucleación en la superficie del substrato (figura 14 b).⁵¹

- Crecimiento: La capa de productos de corrosión crece en torno a los puntos de nucleación, formando varios tipos de defectos que condicionan el mecanismo de degradación. Si el agente agresivo puede acceder al sustrato, se produce la corrosión interna de la aleación. Asimismo las especies catiónicas pueden difundir hacia la interfase óxido-gas y oxidarse externamente (figura 14 c).⁵²

Figura 14. Formación y crecimiento de una película de óxido a alta temperatura



Fuente: (Proy Pérez, 2013)

Los procesos de corrosión a elevada temperatura suelen estar controlados por alguna de estas etapas. Especialmente, la tasa de adsorción o la de crecimiento, suelen ser los factores limitantes más habituales que afectan la velocidad de

⁴⁹ Ibid , p 20

⁵⁰PROY PÉREZ, M.Tesis doctoral: Corrosión a alta temperatura de acero al carbono y acero inoxidable austenítico en atmósferas contaminadas por CO2. España: Universidad Rey Juan Carlos. 2013.p 7.

⁵¹ Ibid. p 8.

⁵² Ibid. p 9.

degradación del material. Por lo tanto, es preciso evaluar los fenómenos de adsorción de especies gaseosas en sólidos, la termodinámica de formación de productos de corrosión y los procesos de transporte de especies en estado sólido.⁵³

La película producida tiene propiedades físico-químicas importantes a la hora de determinar la velocidad de oxidación del metal, ya que su estructura y morfología afecta a la película de óxido para que proteja al metal como una barrera. El óxido formado tiene una estructura característica que marca su comportamiento frente a la oxidación, el cual es influenciado por los defectos microestructurales de los materiales.⁵⁴

4.11. ESTADO DEL ARTE

Distribución de tamaño de partícula.

BROUWERS H. J. H. Particle-size distribution and packing fraction of geometric random packings. En: PHYSICAL REVIEW, 2006, Vol. 74, p. 1-4.

- H. J. H. Brouwers, abordó la distribución del tamaño de partícula y la fracción de vacíos de empaquetamiento geométricos de partículas de igual forma, determinando la composición óptima de la mezcla a partir de las condiciones para un máximo empaquetamiento de esferas de dos tamaños (asumiendo un factor de forma esférico para las partículas).
- Se concluye que el mayor empaquetamiento puede ser obtenido con ayuda de un sistema de mezclas binarias, cuyos tamaños de partículas son calculados por medio de una relación de tamaño de 3,33 definida por el autor.
- Compactación y sinterización.

PÉREZ, Sandra. Evaluación de la resistencia al desgaste y a la corrosión de un MMC sinterizado por plasma. Tesis para optar al grado de Doctor en Ingeniería y Ciencia de los Materiales. Tunja. Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Facultad de Ingeniería, 2015.

• Pérez Sandra, realizó la compactación y sinterización (por descarga luminiscente - plasma) de MMCs de matriz austenítica con adiciones de TiC, reportando que la adición de 6% (vol) de TiC, los MMCs presentan el

⁵³ Ibid. p,

⁵⁴ GAO, X., Wu, X., ZHANG, Z., Guan, H., & Han, E. Journal of Supercritical Fluids (Vol. 42). 2007.

menor coeficiente de fricción y de desgaste. Mediante ensayos de resistencia a la polarización (LPR), y la elaboración de curvas potenciodinámicas, concluye que el comportamiento a la corrosión no es sobresaliente, lo cual limita la aplicación de estos materiales en ambientes corrosivos.

- El trabajo incluye el análisis de las variables implicadas en el proceso de fabricación: tiempo de molienda, presión de compactación (800 MPa) y temperatura de sinterización (1200 °C)
- Corrosión en aceros austeníticos

COY, Ana. Evaluación de la modificación de elementos (Mo, Mn, Ti) en el comportamiento frente a la corrosión de aceros inoxidables austeníticos. Tesis para optar al grado de Doctor en Ciencia de los Materiales. Madrid. Universidad Complutense de Madrid, Facultad de Ciencias Químicas, 2006 (ISBN: 978-84-669-2968-4).

- Coy Ana, evaluó la influencia que tiene la modificación de la concentración de Mo, Mn, Ti, en aceros inoxidables austeníticos según su comportamiento frente a la corrosión en H₂SO₄ diluido, H₃PO₄, agua de mar simulada en 3,5% de NaCl y en condiciones de trabajo expuestos a elevadas temperaturas durante largos periodos de tiempo.
- Estudió el efecto conjunto de Mo y Mn en la resistencia tanto a la corrosión generalizada, como localizada por picadura; y la influencia del contenido de Ti y C en la resistencia a la corrosión intergranular de un AISI 316Ti y un AISI 321.
- Estableció posibles mecanismos de actuación de los aleantes, encontrando en el caso del Mo, que su efecto positivo se asocia a la estabilización de la película pasiva y/o a la formación de molibdatos y óxidos de molibdeno, y en el caso del Ti concluyó que éste influye positivamente en la resistencia a la corrosión intergranular.

PARDO, A., et al. Effect of Mo and Mn additions on the corrosion behaviour of AISI 304 and 316 stainless steels in H2SO4. En: Corrosion Science. March, 2008. Vol50, no.3, p. 780-794

• Pardo A., et al, analizaron la influencia de adicionar Mn y Mo en la resistencia a la corrosión de aceros inoxidables AISI 304 y 316 al evaluarlos en una solución al 30% en peso de H2SO4 a 25 y 50°C, mediante ensayos

gravimétricos, medidas de resistencia a la polarización y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).

 Los resultados evidenciaron que los contenidos de Mn, no afectaron de manera significativa la resistencia a la corrosión general debido a su baja habilidad para formar compuestos insolubles en medios ácidos; sin embargo, la formación de óxidos insolubles de Mo mejoró la resistencia a la corrosión.

PARDO, A., et al. Influence of Ti, C and N concentration on the intergranular corrosion behaviour of AISI 316Ti and 321 stainless steels. En: Acta Materialia, 2007. Vol. 55. p. 2239 – 2251.

- Pardo A., et al, evaluaron la tendencia a la corrosión intergranular de aceros inoxidables austeníticos 316Ti y 321, y la influencia de la modificación de los contenidos de Ti, C y N.
- Mediante medidas electroquímicas de reactivación potenciodinámica en doble loop (DL-EPR) se elaboraron los diagramas sensitización/temperatura/tiempo de los materiales evaluados. Los autores concluyen que la adición de Ti mejora la resistencia a la corrosión intergranular y la precipitación de carburos de Ti reduce la formación de carburos ricos en cromo.
- Adicionalmente encontraron que la reducción del porcentaje de carbono por debajo de 0,03% (peso) mejora la resistencia a la sensitización y la presencia de molibdeno en el acero 316Ti, minimiza la precipitación de carburos ricos en cromo debido a que el molibdeno incrementa la estabilidad de los carburos de titanio y tiende a reemplazar al cromo en la formación de carburos y compuestos intermetálicos.

5. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL



5.1 CARACTERIZACIÓN DE MATERIAS PRIMAS

5.1.1 Composición química

La composición química del acero 316 comercial se realizó mediante espectrómetro de emisión óptica con fuente de chispa, siguiendo los parámetros de ASTM E 415.

5.1.2 Tamaño de partícula. Se realizó el tamaño de partícula para el Ti, Mo, aleación de 0.4% Ti y 3%Mo por medio de MASTERSIZER3000(figura15) en el cual se iba adicionando polvo en el dispersante (agua) hasta llegar al nivel de obscuración, luego el equipo lleva a cabo el proceso mediante la espectrometría de difracción por rayo láser. Para este ensayo se tuvieron en cuenta los siguientes parámetros que están bajo norma ASTM B 822:

- Índice de refracción de partícula(depende de la particular que se vaya analizar)
- Índice de absorción de la partícula 1
- Índice de difracción del dispersante 1.330
- Obscuración de laser 6.19%

Figura 15. Equipo MASTERSIZER3000



Fuente: autor

5.1.3 Morfología. El análisis morfológico de las partículas del polvo se ha realizado mediante el microscopio electrónico de barrido (SEM) como se observa en la figura 16, el cual permite determinar la forma que tienen los granos de estos polvos como lo fueron el Ti, Mo y acero inoxidable pulvimetalurgico 316 de 150 y 45 μ m.

Figura 16. Microscopio electrónico de barrido.



Fuente: autor.

5.2 OBTENCIÓN Y COMPACTACIÓN DE LAS MUESTRAS

5.2.1 Pesado y mezclado de los polvos. Cada muestra contiene 2 gramos, para obtener un total de 75 muestras se necesitaron 150 gramos. De los cuales 0.4% es de Ti y el 3% de Mo, la cantidad restante está compuesta por polvos de acero inoxidable 316 con granulometrías de 150 μ m y 45 μ m en relación de 65 / 35 respectivamente.

2g x 75 muestras= 150g, agregándole el 10% de perdidas= 165g.

Polvos de Ti:

Ti = 165g x 0.004=0.66g

Figura 17. Peso en mg de los polvos de Ti



> Polvos de Mo:

Mo= 165g x 0.03=4.95g

Polvos de acero inoxidable 316. Para saber cuánto acero tengo que mezclar del peso total de la mezcla le resto los polvos de Ti y Mo, así:

Matriz de acero =165g-(0.66g+4.95g)= 165g - 5.61g= 159.39g

Para el acero inoxidable 316 de 150 µm se necesitaron:

 $150\mu m = 159.59g \times 0.65 = 103.6035g$

Para el acero inoxidable 316 de 45 µm se necesitaron:

45 μm= 159.59 g x 0.35=55.7886g

Para realizar esta mezcla se utilizó como lubricante el estearato de zinc siendo el 1% del peso total, para permitir una elevada densidad de compactación y un fácil retiro de las piezas de la matriz.

 $165g \times 0.01 = 1.65g$ de estearato de zinc.

Luego de tener los gramos de acero inoxidable 316 (150y 45 μ m.), Ti y Mo se procede hacer la mezcla manual de los polvos durante 30 min.

Figura 18. Mezcla



Fuente: autor.

En la tabla 3 se muestra el número de probetas que van a ser utilizadas para cada una de las pruebas:

Tabla 3.	Numero de	muestras	para cada	prueba
----------	-----------	----------	-----------	--------

Prueba	Muestras	Referencia
Porosidad en verde	3	
Morfología-Metalografía en verde.	3	3
Densidad en verde	3	
Total	9	

Prueba	Muestras	Referencia
Electroquímica	15	15
Gravimétrica	15	15
Desgaste	3	3
Porosidad- Metalografía	3	3
Oxidación altas	12	12
temperaturas		
Adiciones	15	15
Total	63	63

*referencia son las probetas de acero 316 comercial. Fuente: autor

5.2.2 Compactación de las probetas. Para la compactación de las probetas, se aplicó una presión a la masa de polvo introducida en una matriz de Iconel 718, con el objetivo de obtener un producto compacto y manipulable. La compactación se realizó mediante una maquina universal (figura 19), aplicando una carga de 800MPa, con un área de $78.54mm^2$ y con una fuerza de 62.8KN.

Figura 19. Maquina universal.



5.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS EN VERDE.

5.3.1 Metalografía y Morfología

La caracterización metalográfica se realizó mediante microscopía óptica (MO), que permite observar la distribución de las fases que presenta el material pulvimetalurgico. Se procedió a preparar las muestras mediante pulido, empleando una serie de lijas 320, 400, 600,1000, 1200. Finalmente se pasó a paño en el que se utilizó pasta de diamante como material abrasivo, esto se realizó con ayuda de una pulidora metalográfica (figura 19). Una vez pulida la superficie de la probeta, se atacó su área con cloruro férrico (FeCl₃) para revelar la microestructura de los granos y las fases presentes en esta. Luego se procedió a la toma de micrografías con ayuda del microscopio óptico de alta resolución Leica DVM 2500 figura 20.





Fuente: autor.

Figura 20. Microscopio óptico de alta resolución leica DVM2500



El análisis morfológico de las partículas del polvo se ha realizado mediante el microscopio electrónico de barrido (SEM) como se observa en la figura 16, el cual permite observar la forma de los granos de los polvos de Ti, Mo y acero inoxidable pulvimetalurgico 316.

5.3.2 Porosidad

Mediante el microscopio electrónico de barrido SEM (figura 16) también se realizó la prueba de la porosidad superficial de las probetas en verde, tomando una serie de micrografías de cada de las preformas. Teniendo estas imágenes se procede a utilizar el programa fiji en donde se selecciona la micrografía tomada por el SEM, luego se procede a recortar la parte que va hacer analizada, ajustando el límite de porosidad y con una circularidad de 0-1 que permite tomar en cuenta cualquier forma de poro, arrojando así una imagen, donde finalmente se toma el promedio del porcentaje de porosidad.

5.3.3 Densidad en verde

En esta prueba se utilizó el método de Arquímedes, siguiendo el procedimiento que se especifica en la norma ASTM B311 para probetas en verde: se limpia la superficie de la probeta para eliminar cualquier elemento extraño, luego se procede a pesar, en seguida se sumergen las probetas en aceite que tenga una temperatura de 82°C±5 durante cuatro horas, después se dejó enfriar a temperatura ambiente un tiempo de 30 minutos, se procede a retirar el exceso de aceite y finalmente se pesa nuevamente(Figura 21)

Para determinar la densidad de las muestras si, se utiliza la siguiente ecuación:

$$Dg = \frac{A\rho\omega}{B-F} \quad (12)$$

Donde:

A= masa de la pieza en aire (g) B= masa de la pieza impregnada (g) F= masa de la pieza en agua (g) P ω = densidad del agua (g/cm³)

Figura 21. Densidad en verde



Fuente: autor.

5. 4 SINTERIZACIÓN

Para llevar a cabo la sinterización se utilizó una mufla (Figura22), la cual tiene una capacidad de calentamiento hasta 1200 °C. El proceso de sinterización aplicado a las probetas en este horno fue el siguiente: se sometieron las probetas con una rampa de calentamiento de 5 °C/min, hasta alcanzar la temperatura de 450°C, en donde tuvo un tiempo de permanencia de 20 min garantizando la evaporación del estearato de zinc empleado como lubricante durante la compactación, posteriormente con la misma velocidad de calentamiento las muestras se llevaron a 1200 °C durante 30 min para sinterizar las muestras. Para proteger las probetas de una posible oxidación, se mantuvo en el horno una atmósfera de nitrógeno.

Posterior al proceso de sinterización, se llevó a cabo la "estabilización" a una temperatura de 900°C con una duración de 20 minutos, para que a esta temperatura de sinterización la austenita disuelve todos los carburos presentes en la estructura (ya sea los carburos de cromo, de hierro o de titanio), un enfriamiento lento en el rango de precipitación de carburo de Ti (900°C) favorecerá la difusión para la formación del mismo, de manera que cuando se alcance el rango de precipitación de cromo (800°C) ya no quedará carbono libre, debido a que todo el carbono precipitó en forma de carburo de Ti. Como se muestra en la siguiente figura 23.

Figura 22. Mufla de calentamiento.



Fuente: autor.

Figura 23. Diagrama de ciclos térmicos para sinterización de muestras.



5.5 CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS SINTERIZADAS.

5.5.1 Porosidad

Se realizó siguiendo el mismo procedimiento empleado para la caracterización de las probetas en verde.

5.5.2 Morfología

El análisis morfológico de las partículas del polvo se realizó mediante el microscopio electrónico de barrido (SEM) como se observa en la figura 16, el cual permite observar la forma de los granos de los polvos de Ti, Mo y acero inoxidable pulvimetalurgico 316.

5.5.3 Densidad sinterizada

En esta prueba se utilizó el método de Arquímedes, siguiendo el procedimiento que trae en la norma ASTM B311 para probetas en verde: se limpia la superficie de la probeta para eliminar cualquier elemento extraño, luego se procede a pesar, en seguida se sumergen las probetas en aceite que tenga una temperatura de 82°C±5 durante cuatro horas, después se dejó enfriar a temperatura ambiente un tiempo de 30 minutos, se procede a retirar el exceso de aceite y finalmente se pesa nuevamente.

5.6 PRUEBAS MUESTRAS SINTERIZADAS

5.6.1 Desgaste

El ensayo de desgaste consiste en deslizar una bola de acero con una dureza superior a la de los materiales que se estudiaron, deslizándola sobre las probetas con la aleación (3%Mo-0.4%Ti) y las de referencia con un movimiento circular durante una distancia de 500m, sobre un disco a una velocidad de 240rpm de deslizamiento y con una carga aplicada de 5N según la norma ASTM G-99. Para este ensayo se utilizó el equipo de pin-on disk (figura 24)

Figura 24. Tribómetro Microtest MT/60/NI



Fuente: autor.

Luego de haberle realizado la prueba de desgaste se procedió a mirar el perfil de la huella generada en cada muestra y el análisis topográfico de esta con ayuda del microscopio de alta resolución leica y el software Leica maps V2 figura 21.

5.6.2. Pruebas gravimétricas y electroquímicas

Para la prueba gravimétrica se prepararon las siguientes soluciones:

- Solución de ácido fosfórico (H₃PO₄) a 0.25N
- Solución de ácido clorhídrico (HCI) a 0.25N
- Solución de cloruro de sodio (NaCl) a 0.25N
- Solución de ácido sulfúrico (H₂SO₄ + NaCl) a 0.25N

Luego se halló el área expuesta de cada una de las probetas y a continuación fueron pesadas, según como lo indica la norma G31-72, finalmente se introdujeron en las soluciones (H₃PO₄, HCl, NaCl, H₂SO₄ + NaCl) durante 15 dias; pasado este tiempo se sacaron, posteriormente se les hizo una limpieza ultrasónica en un limpiador como el de la figura 25 y finalmente se pesaron para saber la pérdida de masa.

Figura 25. Branson 3510



Fuente: autor.

La prueba electroquímica se realizó en una celda plana como se muestra en la figura 26 usando como electrolito cada una de las soluciones preparadas, como electrodo de referencia plata / cloruro de plata (Ag/AgCl), como contra electrodo un alambre de platino y como electrodo cada uno de los aceros a evaluar (acero 316 pulvimetalurgico, 316 con adiciones de Ti y Mo y el 316 comercial) y se realizaron las pruebas de potencial, LPR y tafel, tomando como referencia las normas ASTM G3, ASTM G5, ASTM G59y ASTM G10.

Figura 26. Montaje para pruebas electroquímicas



5.6.2 Resistencia a la oxidación a altas temperaturas

Para este ensayo se colocaron en una mufla durante 11 días las muestras de acero inoxidable pulvimetalurgico 316, el acero con adiciones de Ti y Mo y acero inoxidable 316 comercial que permanecieran a temperaturas de 450 y 850°C respectivamente. Antes de someterlas se pesaron y durante el trascurso de estos días en lapsos de 24 horas se tomó registro de las variaciones de peso ocurrido a las muestras determinando la ganancia generada por la formación de óxidos. Se observa en la figura 28 la mufla de calentamiento utilizada para la oxidación a altas temperaturas.

Figura 27. Mufla.



6. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.

6.1 CARACTERIZACION DE MATERIAS PRIMAS

- 6.1.1. Composición química
 - > Acero 316 inoxidable de 45 µm

La composición química suministrada por el fabricante se muestra en la tabla 4:

Tabla 4. Composición química acero 45 µm

Elemento	Cr	Mn	Ni	С	Мо	Fe
Porcentaje	16,5 -	<2%	8 -14%	<300	2,5 -	Balance
_	20%				3,5%	de Fe.

Fuente: fabricante.

> Acero 316 inoxidable de 150 µm

La composición química suministrada por el fabricante es:

Tabla 5. Composición química acero 150 µm

Elemento	Cr	Mn	Ni	С	Мо	Fe
Porcentaje	16,5 -	<2%	8 -14%	<300	2,5 -	Balance
	20%				3,5%	de Fe.

Fuente: fabricante.

Polvos de molibdeno.

La composición química suministrada por el fabricante es: \geq 99.9%.

Polvos de titanio.

La composición química suministrada por el fabricante es: 99.98% y el 0.02% son elementos trazas.

> Acero inoxidable 316 comercial.

La composición química se realizó mediante espectrómetro de emisión óptica con fuente de chispa, siguiendo los parámetros de la norma ASTM E 415, obteniendo los resultados que se muestran en la tabla 6.

Tabla 6. Composición química acero 316 comercial.

Elemento	С	Si	Mn	Р	S	Cr	Мо	Ni	Ti
%	0,0375	0,399	1,20	0,0635	0,0289	17,99	0,484	7,89	0,007

Fuente: autor.

Comparando la composición química resultante del ensayo realizado mediante el espectrómetro de emisión óptica con fuente de chispa bajo las especificaciones de ASTM A240, se tiene que el porcentaje de carbón es menor que 0,008, el manganeso es inferior a 2, se encuentra en el rango del cromo y níquel, esto significa que cumple con las especificaciones de ser un acero 316.

6.1.2. Tamaño de partícula.

Acero 316 de 45 μm

En la prueba realizada por el espectrómetro de rayo láser, se obtiene la distribución granulométrica del acero 316 de 45 µm como se observa en la figura 28.





Fuente: autor.

De los resultados obtenidos se tiene que para el acero de 45µm:

- El 10% de la distribución tiene un tamaño inferior a 18,7µm.
- El 50% de la distribución tiene un tamaño inferior a 35,1µm.
- El 90% de la distribución tiene un tamaño inferior a 61,8µm.
- El diámetro medio ponderado en superficie es de 29,2 μm.
- El diámetro medio ponderado en volumen es de 37,9 µm.

Como se observa en la figura 29 la distribución granulométrica, el polvo de acero 316 de 45 µm tiene una distribución muy homogénea, ya que las partículas se

distribuyen de la misma forma y el área abarcada por ambos lados son equivalentes presentando una campana simétrica.

Acero 316 de 150 µm

En la prueba realizada por el espectrómetro de rayo láser, se obtiene la siguiente distribución granulométrica del acero 316 de 45 µm como se observa en la figura 29.





Fuente: autor.

De los resultados obtenidos se tiene que para el acero de 150µm:

- El 10% de la distribución tiene un tamaño inferior a 29,5µm.
- El 50% de la distribución tiene un tamaño inferior a 67,2µm.
- El 90% de la distribución tiene un tamaño inferior a 131µm.
- El diámetro medio ponderado en superficie es de 52,4 µm.
- El diámetro medio ponderado en volumen es de 74,5 µm.

Como se observa en la figura 30 el tamaño de partícula, del polvo de acero 316 de 150 μ m tiene una distribución muy homogénea, ya que la campana se encuentra simétrica. La mayoría de partículas tienen un tamaño comprendido entre 20 y 110 μ m, siendo su tamaño medio 72 μ m.

Polvos de titanio

En la prueba realizada por el espectrómetro de rayo láser, se obtiene la siguiente distribución granulométrica del acero 316 de 45 μ m como se observa en la figura 30.





Fuente: autor.

De los resultados obtenidos se tiene que para el titanio:

- El 10% de la distribución tiene un tamaño inferior a 15,9µm.
- El 50% de la distribución tiene un tamaño inferior a 35,1µm.
- El 90% de la distribución tiene un tamaño inferior a 68,2µm.
- El diámetro medio ponderado en superficie es de 26,7 μm.
- El diámetro medio ponderado en volumen es de 42,7 μm.

Como se observa en la figura 30 el tamaño de partícula del Ti tiene una distribución de tamaños homogénea. La mayoría de partículas tienen un tamaño comprendido entre 15 y 85 μ m, siendo su tamaño medio 42 μ m ya que las partículas se distribuyen de la misma forma y el área abarcada por ambos lados son equivalentes presentando una campana simétrica.

Polvos de molibdeno.

En la prueba realizada por el espectrómetro de rayo láser, se obtiene la siguiente distribución granulométrica del acero 316 de 45 µm como se observa en la figura 31.





De los resultados obtenidos se tiene que para el molibdeno:

- El 10% de la distribución tiene un tamaño inferior a 2,19µm.
- El 50% de la distribución tiene un tamaño inferior a 4,80µm.
- El 90% de la distribución tiene un tamaño inferior a 1,46µm.
- El diámetro medio ponderado en superficie es de 4,56 µm.
- El diámetro medio ponderado en volumen es de 4,554 µm.

En la figura 31 se observa la distribución granulométrica del polvo de molibdeno se evidencia que las partículas se aglomeraron en cuatro partes diferentes ya que las estas tienen a depositarse en grupos pequeños debido a que hay una sobresaturación, para hacer el análisis se toma la que presenta mayor tamaño en la campana, en donde el tamaño de partícula de esta es 4,5 µm.

- 6.1.3. Morfología
 - Acero 316 de 45 μm

En figura 32 se presenta una imagen de la morfología del acero 316 de 45 µm tomada por el microscopio electrónico de barrido.

Figura 32. Morfología de acero 316 de 45 µm



Fuente: autor.

Como se observa en la figura 32 las partículas del polvo de acero 316- 45µm presentan una forma irregular, también se puede observar que las partículas aparecen agrupadas, evidenciándose homogeneidad entre ellas. Las irregularidades y forma de partícula que se observan son producidas por el proceso de fabricación por atomización.

Acero 316 de 150 μm

En figura 33 se presenta una imagen de la morfología del acero 316 de 150 µm tomada por el microscopio electrónico de barrido.



Figura 33. Morfología acero 316 de 150 µm

Como se observa en la figura 33 las partículas del polvo de acero 316- 150µm presentan una forma angular e irregular, un tamaño de partícula mayor que el polvo de acero inoxidable 316 de 45 µm también se puede observar que las partículas aparecen agrupadas, evidenciándose homogeneidad en las estas.

Polvos de Ti

En figura 34 se presenta una imagen de la morfología del Ti tomada por el microscopio electrónico de barrido.

Figura 34. Morfología del Ti



Fuente: autor.

Como se observa en la figura 34 las partículas del polvo de titanio presentan una forma irregular y unas ligeras rugosidades, también se puede observar que las partículas aparecen agrupadas, las pequeñas están unidas a las más grandes observándose una aglomeración, esta es mala ya que pueden formar partículas de mayor tamaño, por ende eso haría que hayan más espacios vacíos. Este tipo de morfología se debe a que este polvo fue fabricado por molienda.

Polvos de Mo

En figura 35 se presenta una imagen de la morfología del Mo tomada por el microscopio electrónico de barrido.

Figura 35. Morfología del Mo.



Como se observa en la figura 35 las partículas del polvo de molibdeno presentan una forma irregular. También se puede observar que las partículas aparecen agrupadas, las pequeñas están unidas a las más grandes observándose una aglomeración, esto es malo ya que pueden formar partículas de mayor tamaño, por ende eso haría que hayan más espacios vacíos.

6.1.4. Microestructura.

> Acero 316 comercial

La microestructura presentada por el acero inoxidable AISI 316 es como se evidencia en la figura 36.

Figura 36. Microestructura acero 316 comercial.



La figura 36 se puede observar los límites de grano claramente, con fase de austenita, carburos de hierro y carbono. Se muestran claramente los granos equiaxiales de austenita de forma diferente debido a su orientación cristalográfica.

6.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS COMPACTADAS.

6.2.1. Morfología y metalografía.

> Acero inoxidable 316 pulvimetalurgico

La morfología y microestructura del acero inoxidable austenítico 316 pulvimetalurgico observada se muestra en la figura 38 a y b.

Figura 37. (a) Morfología (b) metalografía del acero inoxidable 316 pulvimetalurgico.



Fuente: autor.

En la figura 37(a) se observa la morfología en donde los granos tienen una distribución homogénea, concluyendo que se obtuvo una buena compactación, las zonas oscuras que se ven corresponden a estearato de zinc (lubricante usado para obtener una buena compactación). En la parte (b) se tiene la microestructura de este acero observándose dentro de los granos dendritas que se forman debido a la fabricación de los polvos, siendo así una estructura austenítica.

> Acero 316 con adiciones de TI y Mo.

La morfología y microestructura del acero inoxidable austenítico 316 pulvimetalurgico con adiciones de Ti y Mo observada se muestra en la figura 39 a y b.

Figura 38. (a) Morfología (b) metalografía de acero 316 con adiciones de Ti y Mo.



Fuente: autor.

En la 38 (a) se observa la morfología en donde los granos tienen una distribución uniforme concurriendo así a una buena compactación, de igual manera se visualiza que los granos más pequeños son de molibdeno como era de esperarse debido a su distribución granulométrica y las zonas oscuras es estearato de zinc. En la parte (b) se tiene la microestructura dendrítica de este acero con adiciones de Ti y Mo observándose dentro de los granos dendritas, con estructura austenítica los puntos oscuros que se ven son de las adiciones.

6.2.2. Porosidad

Acero 316 pulvimetalurgico.

La imagen de la porosidad del acero inoxidable austenítico 316 pulvimetalurgico se evidencia en la figura 39.

Figura 39. Porosidad de acero 316 pulvimetalurgico en verde



Fuente: autor.

Realizando el procedimiento pertinente para determinar la porosidad, se obtuvo un promedio de 5,958%, debido a la forma, tamaño de los polvos de acero 316 de 45 y 150 µm y la distribución que se logró al momento del compactado.

• Acero 316 con adiciones de Ti y Mo.

La imagen de la porosidad del acero inoxidable austenítico 316 pulvimetalurgico con adiciones de Ti y Mo se evidencia en la figura 40.

Figura 40. Porosidad del acero 316 con adiciones de Ti y Mo en verde.



Fuente: autor.

Realizando el procedimiento pertinente para determinar la porosidad, se obtuvo un promedio de 5,516% siendo esta inferior a la del acero 316 pulvimetalurgico ya que por la adición de titanio y molibdeno, ubicándose en los poros ya que ésta mezcla presentó un mayor empaquetamiento de partículas y dando como resultado una menor porosidad.

6.2.3. Densidad

Para determinar la densidad en verde del acero inoxidable 316 pulvimetalurgico y el la del acero inoxidable 316 pulvimetalurgico con adiciones de Ti y Mo, se utiliza la siguiente ecuación:

$$Dg = \frac{A\rho\omega}{B-F} \quad (13)$$

Donde:

A= masa de la pieza en aire (g) B= masa de la pieza impregnada (g) F= masa de la pieza en agua (g) P ω = densidad del agua (g/cm³)

Los resultados obtenidos se encuentran registrados en la tabla 7 y figura 41:

Muestras	Densidad en verde 316 con adiciones de Ti y Mo (g/cm ³)	Densidad en verde 316 pulvimetalurgico (g/cm ³)
1	7.12	6.95
2	7.09	6.93
3	7.14	6.92
Promedio	7,12	6.93





Fuente: autor.

En la figura 42 se observa que el acero 316 con adiciones de Ti y Mo presenta una mayor densidad que el acero 316 pulvimetalurgico sin adiciones ya que al tener particulas de diferentes tamaños el espacio intersticial entre estas, son ocupados eficientemente por el polvo mas fino y de igual manera al tener una menor porosidad por el buen empaquetamiento de las particulas se evidencia una mayor densidad.

6.3 CARACTERIZACIÓN MUESTRAS SINTERIZADAS.

6.3.1. Morfología

La morfología del acero inoxidable austenítico 316 pulvimetalurgico observada se muestra en la figura 42.



Figura 42. Morfología acero 316 pulvimetalurgico sinterizado.

Fuente: autor.

En la figura 42 se observa la morfología del acero 316 pulvimetalurgico sin adiciones luego de haberlo sinterizado: los granos más grandes son de acero 316 de 150 μ m, los granos pequeños son de acero 316 de 45 μ m. observándose una distribución en los granos debido a que hubo una buena difusión de las partículas durante el sinterizado.

> Acero 316 con adiciones de Ti y Mo.

La morfología y microestructura del acero inoxidable austenítico 316 pulvimetalurgico con adiciones de Ti y Mo luego de la sinterización observada se muestra en la figura 44 a y b.

Figura 43. (a) Morfología y (b) metalografía acero 316 con adiciones de Ti y Mo sinterizado.



Fuente: autor.

En la figura 43 parte a se tiene la morfología del acero 316 con adiciones de Ti y Mo luego de haberse sinterizado se observa que los granos se encuentran agrupados lo que quiere decir que hubo una buena difusión de las partículas durante el sinterizado, los puntos blancos son de molibdeno, las partes oscuras son de estearato de zinc. En la parte b se observa la microestructura austenítica con presencia de maclas debido a las inducciones por el choque térmico y con pequeñas imperfecciones que posiblemente se presentaron por causa del ataque.

Esta aleación presenta una distribución granulométrica como se muestra en la siguiente figura 44:



Figura 44. Tamaño de partícula acero 316 con adiciones de Ti y Mo.

Fuente: autor.

De los resultados obtenidos se tiene que para el acero 316 con adiciones de Ti y Mo:

- El 10% de la distribución tiene un tamaño inferior a 9,33µm.
- El 50% de la distribución tiene un tamaño inferior a 41,0µm.
- El 90% de la distribución tiene un tamaño inferior a 124µm.
- El diámetro medio ponderado en superficie es de 18,8 μm.
- El diámetro medio ponderado en volumen es de 63,5 µm.

Como se observa en la figura 44 el tamaño de partícula, el polvo de acero 316 con adiciones de Ti y Mo tiene una distribución no homogénea ya que se encuentra diversidad en los tamaños de partícula, por ende se observa que la campana más amplia en comparación de las otras. La mayoría de partículas tienen un tamaño comprendido entre 10 y108 μ m, siendo su tamaño promedio 48 μ m.

6.3.2. Porosidad

> Acero 316 pulvimetalurgico.

La imagen de la porosidad del acero inoxidable austenítico 316 pulvimetalurgico sinterizado se evidencia en la figura 45.

Figura 45. Porosidad acero 316 pulvimetalurgico sinterizada



Fuente: autor

Realizando el procedimiento pertinente para determinar la porosidad, se obtuvo un promedio de 4,858%, siendo inferior a la porosidad en verde ya que después de haber sinterizado el tamaño del poro se reduce.

> Acero 316 con adiciones de Ti y Mo.

La imagen de la porosidad del acero inoxidable austenítico 316 pulvimetalurgico con adiciones de Ti y Mo sinterizado se evidencia en la figura 46.

Figura 46. Porosidad de acero 316 con adiciones de Ti y Mo sinterizado.



Fuente: autor.

Realizando el procedimiento pertinente para determinar la porosidad, se obtuvo un promedio de 4,604 %, siendo esta inferior a la del acero 316 pulvimetalurgico sin adiciones; después de sinterizarla y por la adición de titanio - molibdeno, ubicándose aleatoriamente por su forma y tamaño en los poros dando como resultado una menor porosidad. Los puntos blancos observados en figura son los polvos de menor tamaño esto quiere decir que son de Mo.

6.3.3. Densidad

Para determinar la densidad de las muestras sinterizadas, se utiliza la siguiente ecuación:

$$Dg = \frac{A\rho\omega}{B-F}$$

Donde:

A= masa de la pieza en aire (g) B= masa de la pieza impregnada (g) F= masa de la pieza en agua (g) P ω = densidad del agua (g/cm³)

Los resultados obtenidos fueron:

Muestras	Densidad 316 pulvimetalurgico (g/cm ³)	Densidad 316 con adiciones de TI y Mo (g/cm ³)	Densidad 316 comercial (g/cm ³)
1	7.41	7.54	
2	7.45	7.43	7,96
3	7.44	7.48	
Promedio	7.43	7.48	

Figura 47. Grafica densidad sinterizada



Fuente: autor.

En la figura 47 se observa que el acero 316 pulvimetalurgico sin adiciones presenta una menor densidad que el acero 316 con adiciones de Ti y Mo, ya que después de haber sinterizado la porosidad disminuye ya que los poros disminuyen de tamaño, además el proceso de sinterización a altas temperaturas ayuda a que la densidad aumente, el Ti tiende a aumentar la densidad en los aceros inoxidables.

6.4. PRUEBAS PARA LAS PROBETAS SINTERIZADAS.

6.4.1 Desgaste

Para este ensayo se pesan las probetas antes y después de cada ensayo como se evidencian en la tabla 8:

	N° Muestras	Peso probeta antes (mg)	Peso probeta después (mg)	Pérdida de peso (mg)	Promedio (mg)
Acero 316	1	2701,5	2698,6	2,9	
pulvimetalurgico	2	2593,8	2590,3	3,5	2,83
	3	2632,9	2630,8	2,1	
Acero 316 con					
adiciones de 3%	1	1610,2	1605,9	4,3	
Mo y 0,4% TI.	2	1574	1564,2	9,8	5.53
	3	1644	1641,5	2.5	
Acero 316	1	41861,7	41860,8	0,9	
comercial	2	34161,9	34161,2	0,7	1,26
	3	41458,9	41456,7	2,2	

Tabla 8. Pérdida de masa de los aceros.

Fuente: autor.

Teniendo los promedios de las pérdidas de peso del ensayo realizados a las diferentes probetas como lo son: acero 316 pulvimetalurgico, acero 316 con adiciones de Ti y Mo y acero 316 comercial se procede hallar el coeficiente de desgaste, primero se halla el volumen perdido, luego este se divide en la carga y distancia recorrida como se muestra en la siguiente ecuaciones:

$$V = \frac{m}{\rho} \quad (14)$$

V= volumen perdido. m= masa perdida. ρ= densidad del material.

Ahora reemplazamos el volumen:

$$Cd = \frac{v}{c * d} \quad (15)$$

Cd= coeficiente de desgaste. V= volumen perdido. c= carga. d= distancia.

Obteniendo los siguientes resultados que se aprecian en la tabla 10:

Tabla 9. Coeficiente de desgaste.

	Volumen perdido(mm ³)	Coeficiente de desgaste (mm ³ / N.mm)
Acero 316 pulvimetalurgico	369,9346405	0,000147974
Acero 316 con adiciones de 3% Mo y 0,4% TI.	739,3048128	0,000295722
Acero 316 comercial	158,2914573	6,33166E-05

Fuente: autor.

En la tabla anterior se observa que el acero 316 comercial es el que presenta mejor coeficiente de desgaste, seguido del acero 316 con adiciones de 3% Mo y 0,4% Ti ya que el titanio y el aumento de la densidad tienen mejorar las propiedades mecánicas en este caso la resistencia mecánica, lo que hace que tenga una mejor resistencia al desgaste con respecto al acero 316 pulvimetalurgico.

Con ayuda del microscopio óptico se analiza la huella resultante del ensayo de desgaste y la topografía para el acero 316 pulvimetalúrgico como se observa en la figura 48.
Figura 48. Grafica de huella de la bola, desgaste del de acero 316 pulvimetalurgico topografía.



Fuente: autor.

De la figura 48 parte (a) y (b) se observa un desgaste abrasivo en los dos materiales, ya que en la huella obtenida se evidencia desprendimiento de algunas partículas por lo cual se obtiene una mayor profundidad que el acero 316 con adiciones de Ti- Mo y el acero 316 comercial. (c) se evidencia la profundidad y el ancho que produjo la bola de acero sobre la probeta.

Figura 49. Coeficiente de fricción del acero 316 pulvimetalurgico sin adiciones.



Fuente: autor.

Como se observa en la figura 49 los primero 48 m aproximadamente del ensayo, el coeficiente de fricción aumenta hasta alcanzar un valor máximo, a partir del cual se reduce y varía entre una zona entre 0,56 y 0,63 aproximadamente. Siendo el promedio de 0,62 el valor del coeficiente de fricción del acero 316 pulvimetalurgico.

Con ayuda del microscopio óptico se analiza la huella resultante del ensayo de desgaste y la topografía para el acero 316 pulvimetalúrgico como se observa en la figura 50.

Figura 50. Grafica de huella de la bola, desgaste del de acero 316 pulvimetalurgico con adiciones de Ti- Mo y topografía.





Fuente: autor.

De la figura 50 parte (a) y (b) se observa un desgaste abrasivo en los dos materiales, ya que en la huella obtenida se evidencia desprendimiento de algunas partículas por lo cual se obtiene que tiene mayor profundidad que el acero 316 comercial pero una menor con respecto al acero 316 pulvimetalurgico sin

adiciones. (c) la topografía de la profundidad que produjo la bola de acero sobre la probeta.



Figura 51. Coeficiente de fricción del acero 316 pulvimetalurgico con adiciones de Ti y Mo.

Fuente: autor.

Como se observa en la figura 51 los primero 48 m aproximadamente del ensayo, el coeficiente de fricción aumenta hasta alcanzar un valor máximo, a partir del cual se reduce y varía entre una zona entre 0,30y 0,37 aproximadamente. Siendo el promedio de 0,33 el valor del coeficiente de fricción del acero 316 con adiciones de Ti y Mo.

Con ayuda del microscopio óptico se analiza la huella resultante del ensayo de desgaste y la topografía para el acero 316 pulvimetalúrgico como se observa en la figura 52.

Figura 52. Gráfica de huella de la bola, desgaste del de acero 316comercial, y topografía.





Fuente: autor.

De la figura parte (a) y (b) se observa un desgaste abrasivo en los dos materiales, ya que en la huella obtenida se evidencia desprendimiento de algunas partículas por lo cual se obtiene que tiene mayor profundidad que el acero 316 comercial pero una menor con respecto al acero 316 pulvimetalurgico sin adiciones.(c)la profundidad que produjo la bola de acero sobre la probeta.

Figura 53. Coeficiente de fricción del acero 316 comercial.





Como se observa en la figura 53 a partir de los 48 m a 101.76m aproximadamente del ensayo, el coeficiente de fricción aumenta hasta alcanzar un valor máximo, a partir del cual se reduce y oscila entre 0,39 y 0,42 aproximadamente. Siendo el promedio de 0,42 el valor del coeficiente de fricción del acero 316 comercial.

Se logró evidenciar que el acero 316 pulvimetalurgico sin adiciones tiene un mayor coeficiente de fricción, desgaste y una mayor profundidad debido que al presentarse un mayor porcentaje de porosidad de las muestras obtenidas influye significativamente en el aumento del desgaste al material, seguido del acero 316 con adiciones de Ti y Mo y por último el acero 316 comercial ya que este no presenta porosidad.

6.4.2. Resistencia a la corrosión

6.4.2.1. Pruebas gravimétricas

En la siguiente tabla se muestra la velocidad de corrosión de los aceros (316 pulvimetalurgico, acero 316 con adiciones de 3%Mo y 0,4%Ti y acero 316 comercial) en cada una de las soluciones, para hallar su velocidad se empleó la siguiente ecuación.

$$CR = \frac{kw}{AxTxD} \quad (16)$$

Donde:

CR= velocidad de corrosión (mpy) K= constante W= pérdida de masa (mg) A= área expuesta (cm²) T= tiempo (h) D= densidad (g/cm³)

Se obtuvieron los siguientes resultados que se aprecian en la tabla 11 y en la figura 54:

Solución	CR Acero 316 (mpy)	CR acero 316 con adiciones de Ti y Mo.(mpy)	CR acero comercial (mpy)
H ₂ SO ₄	24,74	16,92	1,7
NaCl	0,56	0,48	0,41
HCI	62,54	18,78	14,66
H ₃ PO ₄	5,76	3,26	0,58

Tabla 10. Velocidades de corrosión (gravimetría)

Fuente: autor.

En la tabla 11 la velocidad de corrosión para la solución de H₂SO₄ del acero 316 pulvimetalurgico y acero 316 con adiciones de Ti y Mo presentan una corrosión severa, en cambio el acero comercial muestra una corrosión moderada.

Para la solución de NaCl los aceros 316 pulvimetalurgico, con adiciones de Ti - Mo y comercial presentan una corrosión baja. En la solución de HCl todos los aceros muestran una corrosión severa; por último para la solución de H₃PO₄ el acero 316 pulvimetalurgico tiene una corrosión alta, el acero 316 con adiciones de Ti y Mo moderada y el acero 316 comercial baja.

Figura 54. Grafica de velocidad de corrosión



Fuente: autor.

En la figura 54 se puede observar que para todas las soluciones el acero 316 comercial se corroe menos ya que tiene un mejor proceso de fabricación y no posee porosidad, siguiendo el acero 316 con adiciones de Ti y Mo este se corroe menos que el acero pulvimetalurgico ya que el molibdeno tiene una buena resistencia en los ácidos clorhídricos y sulfúricos, el titanio tiene resistencia a las soluciones salinas con cloruros.

En las figuras 55 y 56 se observa el cambio de tonalidad en cada una de las soluciones:



Figura 55. Probetas de acero 316 pulvimetalurgico en soluciones

Fuente: autor.



Figura 56. Probetas de acero 316 pulvimetalurgico en soluciones después de 15 dias.

Fuente: autor.

En las figuras 55 y 56 se observa el cambio de tonalidad de las soluciones durante los quince dias que permanecieron en contacto con ellas, esta variación de color se debe a las liberaciones de iones - electrones de la solución y el acero 316 pulvimetalurgico sin adiciones.

Figura 57. Probetas de 316 con adiciones de TI y Mo en soluciones.



Fuente: autor.



Figura 58. Probetas de 316 con adiciones de Ti y Mo en soluciones después de 15 dias.

Fuente: autor.

En las figuras 57 y 58 se observa el cambio de tonalidad de las soluciones durante los quince dias que permanecieron en contacto con ellas, se debe a la presencia de cationes, hace que la disolución, inicialmente incolora, comience a adquirir distintas tonalidades dependiendo de los electrolitos va tomando mayor intensidad a medida en que el grado de la solución sea más fuerte y el acero 316 pulvimetalurgico con adiciones.



Figura 59. Probetas de 316 comercial en soluciones después de 15 dias.

Fuente: autor.

Figura 60. Probetas de 316 comercial en soluciones



Fuente: autor.

En las figuras 59 y 60 se observa el cambio de tonalidad de las soluciones durante los quince dias que permanecieron en contacto con ellas, esta variación de color se debe a las liberaciones de iones - electrones de la solución y el acero 316 pulvimetalurgico con adiciones.

6.4.2.2. Pruebas electroquímicas

Para el acero 316 pulvimetalurgico se obtuvieron las siguientes graficas por cada una de las soluciones.

H_2SO_4

A continuación se presentan las gráficas obtenidas de potencial (figura 61), resistencia a la polarización lineal (figura 62) y curva de polarización potenciodinámica (figura 63)



Figura 61. Grafica de potenciales de los aceros 316

Fuente: autor.

La figura 61 presenta un potencial para los aceros 316 inoxidables austeníticos en la solución de H₂SO₄, en la cual se puede observar que se presenta un potencial más activo en el acero 316 comercial seguido del pulvimetalurgico sin adiciones y por último el 316 con adiciones los cuales muestran una estabilidad electroquímica durante este tiempo.

Figura 62. Grafica de resistencia a la polarización de los aceros 316.



Fuente: autor.

En la figura 62 se muestra la resistencia a la polarización de cada uno de los aceros 316 en solución de H₂SO₄, en donde se observa que el acero 316 con adiciones y el acero 316 pulvimetalurgico sin adiciones presentan una pendiente positiva, en cambio el acero 316 presenta una pendiente casi nula. El acero 316 con adiciones presenta una mayor resistencia a la polarización ya que el Mo aumenta esta.



Figura 63. Graficas tafel de los aceros.

Fuente: autor.

En la figura 63 se observan el comportamiento característico de los aceros inoxidables teniendo similitud a las Fig. 3 y Fig. 4 que son curvas hipotéticas que muestran el comportamiento del ánodo activo y pasivo activo e ilustran gráficamente la ubicación de varios puntos usados en la discusión de métodos electroquímicos de prueba de corrosión⁵⁵, respectivamente tres zonas claramente, la primera zona comprendida entre las ramas catódicas y anódicas es la activa, es decir, mientras el potencial aumenta la velocidad también, la siguiente zona es la pasiva en donde la velocidad desciende a un valor pequeño y se mantiene constante durante un tiempo, finalmente la zona de traspasivación donde la velocidad de disolución vuelve a aumentar destruyendo la capa pasiva. De aquí se puede inferir que el acero 316 con adiciones tiene una densidad de corriente en la disolución activa y en regiones de disolución prepasiva disminuye debido a la adición de Mo.

NaCl

A continuación se presentan las gráficas obtenidas de potencial (figura 64), resistencia a la polarización lineal (figura 65) y curva de polarización potenciodinámica (figura 66)





⁵⁵ ASTM G3-89 "Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing

En la figura 64 se observa el potencial para los aceros 316 inoxidables austeníticos en la solución de NaCl, en la cual se puede observar que se presenta un potencial más activo es el acero 316 pulvimetalurgico sin adiciones seguido del acero 316 comercial y por último el 316 con adiciones, los cuales muestran una estabilidad electroquímica durante este tiempo.





En la figura 65 se muestra la resistencia a la polarización de cada uno de los aceros 316 en solución de NaCl, en donde se observa que el acero 316 con adiciones, el acero 316 pulvimetalurgico sin adiciones y el acero 316 presenta una pendiente positiva.

Fuente: autor.

Figura 66. Graficas de tafel de los aceros (NaCl)



Fuente: autor.

En la figura 66 se observan tres zonas claramente, la primera zona comprendida entre las ramas catódicas y anódicas es la activa, es decir, mientras el potencial aumenta la velocidad también, la siguiente zona es la pasiva en donde la velocidad desciende a un valor pequeño y se mantiene constante durante un tiempo mínimo, finalmente la zona de traspasivación donde la velocidad de disolución vuelve a aumentar destruyendo la capa pasiva. De aquí se puede inferir que el acero 316 con adiciones tiende a repasivarse impidiendo su propagación, como lo evidencian las caídas de densidad de corriente en el intervalo de pasivación siendo causa del Mo.

HCI

A continuación se presentan las gráficas obtenidas de potencial (figura 67), resistencia a la polarización lineal (figura 68) y curva de polarización potenciodinámica (figura 69)





Fuente: autor.

En la figura 67 se observa el potencial para los aceros 316 inoxidables austeníticos en la solución de HCl, en la cual se puede observar que se presenta un potencial más activo es el acero 316 pulvimetalurgico sin adiciones seguido del acero 316 comercial y por último el 316 con adiciones, los cuales muestran una estabilidad electroquímica durante este tiempo.



Figura 68. Grafica de resistencia a la polarización de los aceros (HCl)

Fuente: autor.

En la figura 68 se muestra la resistencia a la polarización de cada uno de los aceros 316 en solución de HCI, en donde se observa que el acero 316 con adiciones, el acero 316 pulvimetalurgico sin adiciones y el acero 316 presenta una presentan una pendiente positiva.

H_3PO_4

A continuación se presentan las gráficas obtenidas de potencial (figura 69), resistencia a la polarización lineal (figura 70) y curva de polarización potenciodinámica (figura 71)



Figura 69. Graficas de potencial de los aceros (H3PO4).

Fuente: autor.

La figura 69 presenta la potencial para los aceros 316 inoxidables austeníticos en la solución de H₃PO₄, en la cual se puede observar que se presenta un potencial más activo es el acero 316 comercial seguido del acero 316 pulvimetalurgico sin adiciones y por último el 316 con adiciones, los cuales muestran una estabilidad electroquímica durante este tiempo.



Figura 70. Graficas de resistencia a la polarización de los aceros (H₃PO₄)

Fuente: autor.

En la figura 70 se muestra la resistencia a la polarización de cada uno de los aceros 316 en solución de H₃PO4, en donde se observa que el acero 316 con adiciones y el acero 316 pulvimetalurgico sin adiciones presentan una pendiente positiva, en cambio el acero 316 presenta una pendiente casi nula. El acero 316 con adiciones presenta una mayor resistencia a la polarización ya que el Mo aumenta esta



Figura 71. Graficas tafel de los aceros (H₃PO₄)

Fuente: autor.

En la figura 71 se observan cinco zonas claramente, la primera zona comprendida entre las ramas catódicas y anódicas es la activa, es decir, mientras el potencial aumenta la velocidad también, la siguiente zona es la pasiva en donde la velocidad desciende a un valor pequeño y se mantiene constante durante un tiempo mínimo, luego la zona de traspasivación donde la velocidad de disolución vuelve a aumentar destruyendo la capa pasiva, nuevamente se forma una zona pasiva y finalmente vuelve a transpasivarse. De aquí se puede inferir que el acero 316 con adiciones tiende a repasivarse impidiendo su propagación, como lo evidencian las caídas de densidad de corriente en el intervalo de pasivación siendo causa del Mo.

Para hallar la velocidad de corrosión se obtiene de las curvas tafel las betas anódicas y las betas catódicas que se calculan a partir de las pendientes, estas se reemplazan en la gráfica de lpr arrojándonos la velocidad de corrosión (mpy). Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 12:

Solución	Acero 316	Velocidad de corrosión (mpy)
	Pulvimetalurgico.	41,60
H ₂ SO ₄	Adiciones Ti y Mo.	18,07
	Comercial.	17,07
	Pulvimetalurgico.	3,269
NaCl	Adiciones Ti y Mo.	2,589
	Comercial.	0,000625
	Pulvimetalurgico.	63,01
HCI	Adiciones Ti y Mo.	20,47
	Comercial	36,63
	Pulvimetalurgico.	9,726
H ₃ PO ₄	Adiciones Ti y Mo.	7,829
	Comercial	2,986

Tabla 11. Velocidades de corrosión

Fuente: autor.

En la tabla 12 se observa que el acero 316 pulvimetalurgico presenta una mayor velocidad de corrosión en todas los electrolitos a los que se expuso, seguido del acero 316 con adiciones de Ti y Mo presentado este una menor velocidad de corrosión debido a que el molibdeno aumenta la resistencia a la corrosión especialmente en la localizada y el titanio estabiliza los carburos evitándola corrosión intergranular y por último el acero 316 comercial que tiene una menor corrosión.

En la tesis de Ana Coy⁵⁶ los aceros inoxidables AISI 316 con contenidos variables de Mo a la acción agresiva del ácido fosfórico, revelan que este material presenta una buena resistencia a la corrosión en este medio, como se observa en esta investigación el ácido fosfórico presenta una menor velocidad de corrosión en el acero 316 con adiciones de Ti y Mo con respecto al acero 316 pulvimetalurgico sin adiciones, evidenciando así que el Mo ayuda a que se obtenga una mejor resistencia a la corrosión. Los aceros inoxidables con mayores contenidos en Mo exhiben un alto grado de protección frente al inicio del ataque por picadura en NaCl, esto demuestra que en esta investigación también el Mo ayuda para que tenga una menor velocidad de corrosión.

6.4.3. Oxidación a altas temperaturas

Para la oxidación a altas temperaturas a 450°C se obtuvieron los siguientes resultados



Figura 72. Graficas de oxidación altas de temperaturas 450°C

Fuente: autor.

⁵⁶ COY, Ana. Evaluación de la modificación de elementos (Mo, Mn, Ti) en el comportamiento frente a la corrosión de aceros inoxidables austeníticos. Tesis para optar al grado de Doctor en Ciencia de los Materiales. Madrid. Universidad Complutense de Madrid, Facultad de Ciencias Químicas, 2006 (ISBN: 978-84-669-2968-4).

En la figura 72 se puede observar que el acero que menos está aumentando en masa durante este proceso es el acero 316 comercial, seguido del acero 316 con adiciones de 0,4Ti -3Mo y el que está adhiriendo más masa debido a la formación de óxidos es el 316 pulvimetalurgico.

Para oxidación a altas temperaturas de 850°C se tienen los siguientes resultados:



Figura 73. Grafica de oxidación alta de temperaturas 850 ° C

Fuente: autor.

En la figura 73 se puede observar que el acero que menos está aumentando en masa durante este proceso es el acero 316 comercial, seguido del acero 316 con adiciones de 0,4Ti -3Mo y a al que está adhiriendo más masa debido a la formación de óxidos es el 316 pulvimetalurgico Comparando la oxidación a altas temperaturas de 450°C y 850°C se evidencia que donde se adhiere más masa debido a la formación de óxidos es la de 850°C.

CONCLUSIONES

- La porosidad del acero 316 pulvimetalurgico con adiciones de 3% Mo y 0,4% Ti disminuyo con respecto al acero 316 pulvimetalurgico sin adiciones obteniéndose una reducción en el tamaño de partícula y así mismo una mejora en las propiedades analizadas de este material.
- El acero 316 comercial presenta un mejor coeficiente de desgaste, seguido del acero 316 con adiciones de 3% Mo y 0,4% Ti ya que el titanio da una mejor resistencia al desgaste con respecto al acero 316 pulvimetalúrgico.
- Tanto en las pruebas electroquímicas como en las gravimétricas para todas las soluciones el acero 316 comercial se corroe menos ya que tiene un mejor proceso de fabricación y no posee porosidad, seguido del acero 316 con adiciones de Ti y Mo ya que el molibdeno tiene una buena resistencia en los ácidos clorhídricos y sulfúricos, el titanio a las soluciones salinas con cloruros y por último se encuentra el acero 316 pulvimetalúrgico sin adiciones debido a que tiene una mayor porosidad.
- En la gráfica de oxidación a altas temperaturas se puede observar que el acero que menos está aumentando en masa durante este proceso es el acero 316 comercial, seguido del acero 316 con adiciones de 0,4Ti -3Mo y al que está adhiriendo más masa debido a la formación de óxidos es el 316 pulvimetalurgico, haciendo una comparación entre la oxidación a altas temperaturas de 450°C y 850°C se evidencia que donde se adhiere más masa debido a la formación de óxidos es la de 850°C.
- La modificación de la composición del acero pulvimetalúrgico 316 por adición de titanio y molibdeno como aleantes mejora en parte las propiedades de resistencia al desgaste, resistencia a la corrosión y oxidación a altas temperaturas con respecto al acero 316 inoxidable ausentico pulvimetalurgico sin adiciones.

RECOMENDACIONES

- Se recomienda analizar los productos de corrosión obtenidos por las pruebas gravimétricas, para poder observar mejor la influencia del Ti y Mo.
- Para las pruebas de oxidación a altas temperaturas se recomienda dejarlas mucho más tiempo para observar mejor la ganancia de peso, también hacer un análisis a los óxidos si están beneficiando o no al material.

BIBLIOGRAFIA

ASTM Standard G102-89. Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements. Annual Book of Standards. PA: ASTM. USA. (1999).

ASTM standard E3-01. Standard practice for preparation of metallographic spocimens.

ASTM Standard G102-89. Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements. Annual Book of Standards. PA: ASTM. USA. (1999).

ASTM G5-94. Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements. (2011).

ASTM GRB1-72. Standard practice for laboraty inersion corrosion testing of metals.PA:ASTM. USA. (2004).

ANÓNIMO. Capítulo 2: Metalurgia de la soldadura en los aceros inoxidables austeníticos. En Anónimo. Piura: Universidad de Piura. Recuperado el 25 de Agosto de 2015, tomado de www.biblioteca.udep.edu.pe/bibvirudep/tesis/pdf/1_49_187_14_372.pdf. 2015. 10,44 p.

BOJINOV, M., FABRICIUS, G., LAITINEN, T., & MA"KELA", K. Influence of molybdenum on the conduction mechanism in passive films on iron–chromium alloys in sulphuric acid solution. Electrochemical (46) 2001.p. 1339–1358.

DÍAZ BECERRO, Sebastián. Diferentes aspectos de la metalurgia de los polvos 1. [En línea]. 2009. Disponible en internet:<URL: https://www.feandalucia.ccoo.es/docu/p5sd5104.pdf>. 1-4p.

GAMBOA POVEDA, Edwin. y Álvarez Martínez, Robinson Acero inoxidable 316 y 316 l propiedades y características ffisicoquímicas. [En línea] disponible en internet: <URL: https://materialesfull.wikispaces.com/file/view/ACERO.pdf.> 2011. 13-14 p.

GAO, X., Wu, X., ZHANG, Z., Guan, H., & Han, E. Journal of Supercritical Fluids (Vol. 42). 2007.

GARCÍA, C., Martín, F., de Tiedra, P., Blanco, Y., Ruíz Roman, J. M., & Aparicio, M, Electrochemical reactivation methods applied to PM au-stenitic stainless steels sintered in nitrogen - hydrogen atmosphere. Corrosion Science. (2008). 50, 687 – 697

GIL, Capote, resistencia al desgaste y a la corrosión de recubrimientos de dlc depositados sobre aceros (2015)

GÓMEZ GUEVARA, C. A. Tesis: Análisis de propiedades mecánicas y tribológicas de la aleación pulvimatelúrgica de hierro grafitado. Cali: Universidad Autónoma de Occidente. 2014

GROOVER, M. Fundamentos de Manufactura Moderna: Materiales, Procesos y Sistemas (Primera ed.). México: Prentice Hall.1997. 402-406 p.

HUTCHINGS, I. M. *Friction and wear of engineering materials* (Primera ed.). U.K.: Edward Arnold U.K 1992. p.18-19,22-24,27

Kelly, R., Scully, J., Shoesmith, D., & Buchheit, R. Electrochemical Techniques un Corrosion Science and Engineering. New York: Marcel Dekker, inc 2003

LEE, J.-B. Effects of alloying elements, Cr, Mo and N on repassivation characteristics o stainless steels using the abrading electrode technique. Materials Chemistry and Physics(99). Recuperado el Julio de 2015, de www.sciencedirect.com 2016.p.233.

LÓPEZ, C. A. Análisis de falla por corrosión bajo tensión en la tubería de un intercambiador de calor. Revista Politécnica, 9(17), 39 – 46. (Julio - Diciembre de 2013).

MONTEMOR , M., SIMOES, A., & FERREIRA, M. The role of Mo in the chemical composition and semiconductive behaviour of oxide films formed on stainless steels. Corrosion Science 1979 p. 41, 17-34.

MONTES RODRIGUEZ, Maria. Tesis de pregrado: estudio teorico termodinamico y cinético de la ocidacion a altas temperaturas de aleaciones binarias. Mexico, 2007. Instituto técnico politécnico, p 20.

PARDO, A., MERINO, M., COY, A. E., Viejo, F., Carboneras, M., & Arrabal, R. (2007). Influence of Ti, C and N concentration on the intergranular Ncorrosion behaviour of AISI 316Ti and 321 stainless steels. Acta Materialia, 55, 2239 – 2251. Obtenido de www.actamat-journals.com.

PÉREZ Velásquez, S. P. Tesis doctoral: Evaluación de la resistencia al desgaste y la corrosión de un MMC sinterizado por plasma. Tunja, Colombia: Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia. (2015)

PÉREZ Velásquez, S., Pineda Triana, Y., Vera López, E., & Sarmiento Santos, A. (2016). Influence of compaction pressure in steel composites AISI 316 reinforced with titanium carbide against wear *Ingeniería* Y *Competitividad, 18*(2), 163 - 174. . [En línea] disponible en internet: <URL: http://ingenieria.univalle.edu.co/revistaingenieria/index.php/inycompe/article/view/9 32/618

Propiedades del acero inoxidable. [En línea] disponible en internet :<URL: https://upcommons.upc.edu/bitstream/handle/2099.1/3319/55868-4.pdf.>. p.1

PROY PÉREZ, M.Tesis doctoral: Corrosión a alta temperatura de acero al carbono y acero inoxidable austenítico en atmósferas contaminadas por CO2. España: Universidad Rey Juan Carlos. 2013.p

RODRÍGUEZ RIVERA, Carlos. Extrapolación de tafel y resistencia a la polarización. . [En línea] disponible en internet: <URL: http://www.academia.edu/10064694/T%C3%A9cnicas_Electroqu%C3%ADmicas 2007. 6-7 p.

SÁENZ MORE, J. Estudio comparativo de la resistencia a la corrosión de aceros inoxidables austeníticos clásicos, de muy bajo contenido de Níquel y pulvimetalúrgicos. Madrid, España: Universidad Complutense de Madrid. 1994. 10-13, 57-58 p.

THOMPSON, N.G. y PAYER, J.H. Applications of Electrochemical Methods. C. Wynne (Eds.). DC Electrochemical Test Methods. Corrosion Testing Made Easy. Vol. 6. NACE. Houston, TX. USA. 1998. 55-73 p.

UTRILLA Esteban, M. V. Tesis doctoral: Estudio de la resistencia a la corrosión en distintos medios agresivos de los aceros inoxidables AISI 304L y 316L preparados por vía pulvimetalúrgica. Madrid, España: Universidad Complutense de Madrid. (1995).

URUCHURTU CHAVARIN J. Técnicas electroquímicas de Ac y DC. XVIII Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y II Jornadas de Técnicas electroquímicas para el control de la corrosión. Chihuahua, Chih. México. (2003).

VALENCIA GIRALDO, A. Tecnología del tratamiento térmico de los metales. Medellín: Editorial Universidad de Antioquia 1992. p.

VEGA TRIANA, J. P. Tesis de Maestría: Estudio Paramétrico de Variables de Corrosión en Fluidos Acuosos que Contienen CO2. Tunja, Colombia: Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia 2012

WEST. Ed. Limusa, México. Corrosión y Oxidación. Fundamentos. J.M, 1986. p.