



12-14 de Noviembre del 2012  
Facultad de Ingeniería Mochis, Universidad Autónoma de Sinaloa

## COMPORTAMIENTO DE CORROSIÓN A DIFERENTES TEMPERATURAS DE PRUEBA DE PIEZAS SINTERIZADAS DE ACERO INOXIDABLE

J. A. Cabral Miramontes<sup>1\*</sup>, F. F. Curiel López<sup>1</sup>, G.K. Pedraza Basulto<sup>2</sup>, P. Zambrano Robledo<sup>1</sup>, F. Almeraya Calderón<sup>1,2</sup>, J. D. O. Barceinas Sánchez<sup>3</sup>.

<sup>1</sup>UANL-CIIIA. Aeropuerto Internacional del Norte. Carr. Salinas Victoria Km. 2.3, Apodaca, N.L. México.

<sup>2</sup>CIMAV S.C. Miguel de Cervantes 120, Complejo Industrial Chihuahua. Chihuahua, Chih., México.

<sup>3</sup>CICATA (I.P.N.). *Cerro Blanco 141, Colinas del Cimatario 76090, Querétaro, Qro., México.*  
jocamira@hotmail.com

### RESUMEN

En la producción de piezas de acero inoxidable, actualmente las industrias relacionadas con la metalurgia de polvos (PM) han crecido con mayor rapidez que las industrias que emplean procesos convencionales. Lo anterior se debe a las grandes ventajas del proceso de PM, tales como ahorro de energía y costos de producción más bajos. Sin embargo, sus aplicaciones podrían ser limitadas cuando estos materiales son expuestos a medio ambientes corrosivos. Las propiedades de los productos sinterizados pueden ser superiores cuando la sinterización se realiza en fase líquida, lo cual permite alcanzar una alta densificación, esto puede conseguirse adicionando Boro a los polvos de acero inoxidable. El objetivo de este trabajo fue evaluar el comportamiento a la corrosión de piezas sinterizadas de acero inoxidable 409Nb con diferente contenido de Boro (0.0, 0.8, 1.0 y 1.2 % en peso), en solución 0.5M NaCl a 60 °C. Con este propósito se emplearon técnicas electroquímicas de curvas de polarización potenciodinámicas (CPP) y ruido electroquímico (Rn) en potencial y corriente. Un incremento en la temperatura de prueba produce un aumento en la velocidad de corrosión.

**Palabras Claves:** Boro, Metalurgia de polvos, Ruido electroquímico, Sinterización

### ABSTRACT

In the production of stainless steel parts, currently related industries of powder metallurgy (PM) have grown faster than the industries employing conventional processes. This is due to the great advantages of the process of PM, such as energy savings and lower production costs. However, its application may be limited when these materials are exposed to corrosive environments. The properties of the sintered products may be higher when the sintering is carried out in liquid phase, allowing achieving high densification, this can be achieved by adding boron to stainless steel powders. The aim of this study was to evaluate the corrosion

behavior of stainless steel sintered parts 409Nb with different boron content (0.0, 0.8, 1.0 and 1.2% by weight) in 0.5M NaCl solution at 60 °C. For this purpose we used electrochemical techniques of potentiodynamic polarization curves (PPC) and electrochemical noise (EN) in potential and current. An increase in test temperature produces an increase in corrosion rate.

**Key woks:** Boron, Powder Metallurgy, electrochemical noise, sintering.

## INTRODUCCIÓN

La metalurgia de polvos o pulvimetalurgia (PM) es la tecnología que permite fabricar piezas complejas con tolerancias dimensionales estrictas y alta calidad de manera económica [1-3]. Comparando los costos de fabricación mediante procesos convencionales de PM contra uno de maquinado en piezas fundidas, pueden obtenerse ahorros de entre 40 y 60 % en materiales y de entre 30 y 50 % en energía [2]. Además presenta algunas otras ventajas como son: bajas temperaturas de procesamiento, excelente utilización del material (> 95%), microestructuras más refinadas y en ciertos casos porosidad controlada para ser utilizada en componentes con autolubricación y filtración [2,3].

Una propiedad importante de utilizar aceros inoxidable ferríticos fabricados por PM en los sistemas de escapes de automóviles y sensores es su elevada resistencia a la corrosión y a la oxidación [4, 5]. En los últimos años se ha dado mucho énfasis a la sinterización en fase líquida, la cual permite la densificación rápida de polvos prealeados por debajo de la temperatura de fusión del componente principal [6]. La utilización de boro como aditivo incrementa la densidad debido a la formación de una fase líquida (eutéctico Fe-Fe<sub>2</sub>B), la que incrementa en la cinética de difusión [3]. El Fe<sub>2</sub>B se relaciona con la formación de la fase líquida que promueve el rearrreglo y disolución de las partículas, disminución de la porosidad y precipitación de nuevas fases. Por otro lado, la formación de boruros de cromo podría producir un empobrecimiento de cromo, lo que resultaría en la disminución de la resistencia a la corrosión de dichas piezas.

De esta manera se espera que piezas sinterizadas de acero inoxidable tengan una resistencia a la corrosión al menos similar a la de aceros inoxidable forjados de la misma composición [7]. Así, el presente estudio evaluó en solución 0.5M de NaCl a temperatura ambiente ( $25 \pm 2$  °C) y  $60 \pm 2$  °C el comportamiento de corrosión del acero inoxidable ferrítico 409Nb fabricado por PM con diferentes contenidos de Boro para conseguir la formación de fase líquida, ya que este tipo de aceros se emplea en la fabricación de piezas que trabajan a dicha temperatura. Las técnicas electroquímicas que se emplearon fueron curvas de polarización potenciodinámicas (CPP) [8], para observar el comportamiento activo-pasivo y ruido electroquímico (Rn) [9] para conocer el tipo de corrosión que se está presentando en este tipo de materiales.

## METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

### 2.1 Material base

Para la obtención de las piezas sinterizadas se empleo el procedimiento mencionado en la Ref. [10].

### 2.2. Preparación de muestras

Las muestras de PM se prepararon conforme a lo reportado en Ref. [10].

### 2.3. Pruebas electroquímicas

Para realizar las pruebas electroquímicas a todas las muestras se les colocó un conductor eléctrico de cobre, posteriormente se encapsularon en resina y se pulieron con papel abrasivo hasta el grado 1200. Las pruebas electroquímicas se realizaron con un potenciostato/galvanostato/ZRA Gill-8 AC, empleando solución 0.5M NaCL como solución de prueba.

A las muestras pulidas se les realizaron pruebas de ruido electroquímico en potencial y en corriente los cuales se basaron en la norma ASTM G199 [9]. Para esta prueba se utilizó un arreglo de electrodos de trabajo 1 muestra de PM, electrodo de trabajo 2 de Platino y electrodo de referencia de calomel saturado (ECS). Las mediciones de corriente y potencial de ruido se monitorearon simultáneamente con un intervalo de 1 dato por segundo, obteniendo 2048 puntos. De las mediciones de ruido electroquímico se determinó la resistencia de ruido electroquímico ( $R_n$ ) [11], La cual resulta de la división de la desviación estándar del potencial multiplicado por el área del espécimen, entre la desviación estándar de la corriente para obtener un parámetro con las unidades de resistencia área, esta relación se presenta en la ecuación 1.

$$R_n = \frac{\sigma_E A}{\sigma_I} \quad (1)$$

Donde  $R_n$  es la resistencia en ruido,  $\sigma_v$  es la desviación estándar del potencial y  $\sigma_i$  es la desviación estándar de la corriente [11].

Las curvas de polarización potenciodinámica se realizaron utilizando un arreglo de tres electrodos, empleando un electrodo de calomel saturado (ECS) como referencia, electrodo de trabajo (muestras de PM y 409Nb fundido) y alambre de Platino como contra electrodo. Las curvas de polarización potenciodinámicas se iniciaron con un potencial de -500 mV con respecto al potencial de corrosión, una velocidad de barrido de 60 mV/min y potencial final de 1500 mV, de acuerdo a la norma ASTM G5 [8].

De la obtención de las pendientes de Tafel de las curvas de polarización potenciodinámicas, se determinó la densidad de corriente de corrosión. La velocidad de corrosión se calculó de acuerdo a Stern-Geary [12] y conforme a la norma ASTM G102 [13] el cual se presenta a continuación en las ecuaciones 2 y 3.

$$I_{corr} = \frac{\beta}{R_p} \quad (2)$$

$$\text{Velocidad de corrosión} = \frac{C \omega I_{corr}}{\rho} \quad (3)$$

Donde C es un factor de conversión ( $3.27E-3$  mm g/  $\mu A$  cm año);  $\omega$  es el peso equivalente (g);  $\rho$  es la densidad del material ( $g/cm^3$ ); e  $I_{corr}$  es la densidad de corriente de corrosión ( $\mu A/cm^2$ ). Estas pruebas electroquímicas se realizaron a temperatura ambiente de  $25 \pm 2$  °C y se aumento la temperatura de la prueba por medio de una bomba centrifuga sumergible y una parrilla de calentamiento a  $60 \pm 3$  °C, cuidando que dentro de la cámara de exposición siempre se tuviera esa temperatura en todas las prueba, este arreglo se muestra en la Figura 1.



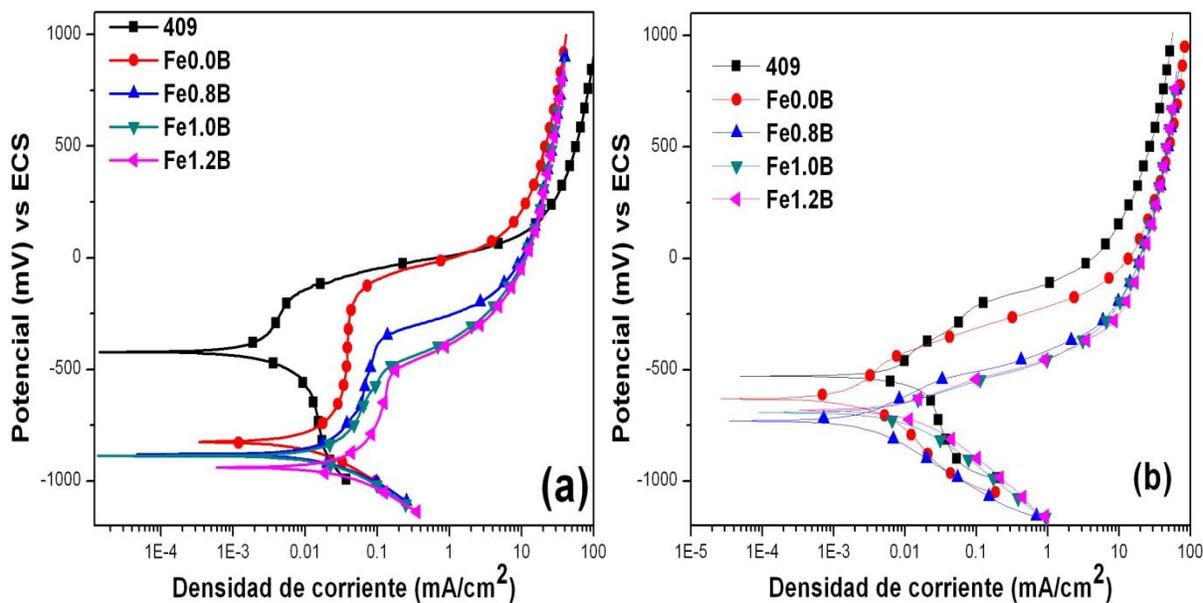
**Figura 1.** Arreglo experimental utilizado en las pruebas electroquímicas a diferentes temperaturas.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Curvas de polarización potenciodinámicas (CPP)

La Figura 2 muestra las curvas de polarización potenciodinámicas en las soluciones 0.5M de NaCl a temperatura ambiente y a 60 °C, para las muestras sinterizadas con diferentes contenidos de boro y la muestra fundida. Se observa a temperatura ambiente que la densidad de corriente de pasivación ( $I_{pass}$ ), se presenta solamente en la muestra Fe0.0B, no observándose este comportamiento en ninguna de las otras muestras inmersas en esta solución. La densidad de corriente crítica ( $I_{crit}$ ), no es apreciable para ninguna de las muestras sometidas a esta prueba, solo para la muestra Fe0.0B aparece esta corriente crítica (Tabla II). En general todas las muestras presentan disolución del metal a esta temperatura. Para el caso de aceros inoxidable tipo duplex y martensíticos, las picaduras se forman en la porosidad abierta y tienden a propagarse hacia el interior del poro [17]. Este mecanismo puede ser válido para las diversas muestras sinterizadas y analizadas en el presente trabajo. En estos materiales, la corrosión por hendidura puede resultar del consumo del oxígeno disuelto en el poro. La deficiencia de oxígeno deteriora la pasividad y resulta en una acumulación de cationes de metal dentro del poro. Un incremento en la concentración de cationes resulta en una afluencia de iones cloro hacia el poro para equilibrar cargas. Altas concentraciones de cloruros y reacciones de hidrólisis ácidas dentro del poro puede conducir a una disolución localizada del metal [18].

Para las pruebas electroquímicas a 60 °C en la solución de 0.5M de NaCl (Figura 2), es interesante notar que las ramas anódicas no presentan un comportamiento activo-pasivo para ninguna de las muestras, ya que todas ellas siguen presentando una demanda de corriente en la rama anódica de la curva, lo cual indica que en esta solución se presentan fenómenos de activación para todas las muestras en estudio. Este efecto se debe a que al aumentar la temperatura se producen una mayor cantidad de sitios que son susceptibles a la nucleación de picaduras. Además, un incremento en la temperatura acelera el transporte de reactivos y de productos de reacciones desde o hacia el electrodo. Sin embargo, el efecto de la temperatura en la velocidad de transporte es considerablemente menor que su efecto sobre la adsorción química de los iones cloruro y sobre la ionización del metal.



**Figura 2.** Curvas de polarización potenciodinámicas de las muestras con diferente contenido de boro y la muestra fundida en la solución 0.5M de NaCl, a) temperatura ambiente y b) 60 °C.

En la Figura 3 se presenta un comparativo de las densidades de corriente de corrosión a temperatura ambiente y a 60 °C. Es evidente que la densidad de corriente de corrosión aumenta al incrementarse la temperatura para todas las muestras, no teniendo un efecto significativo el contenido de boro. Este efecto es el resultado de una disolución preferencial de la película de óxido en sitios débiles y/o susceptibles en la película pasiva, en este caso poros y límites de partícula que no alcanzaron a unirse durante el proceso de sinterización [16].

Por último, cabe mencionar que las velocidades de corrosión en la solución 0.5M NaCl son un orden de magnitud mayores empleando la técnica de curvas de polarización que por la ruidosa electroquímica. Esto puede asociarse al hecho de que la primera es una técnica perturbativa (de alto campo) debido al intervalo de barrido de potencial aplicado y la solución empleada, provoca una mayor reactividad y tiempo de ataque en la superficie de las muestras, obteniendo así, velocidades de corrosión más altas.

**Tabla II.** Valores obtenidos a partir de las curvas de polarización potenciodinámicas a temperatura ambiente de las muestras en solución 0.5M NaCl.

Muestra	$E_{\text{Corr}}$ (mV)	RP ( $\Omega/\text{cm}^2$ )	B (mV)	$I_{\text{crit}}$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	$I_{\text{pass}}$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	$I_{\text{corr}}$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )
409	-583.9	71.1	28.84	----	----	0.405
Fe0.0B	-499.7	47.72	24.31	0.0381	0.0381	0.509
Fe0.8B	-590.9	50.66	22.47	----	----	0.443
Fe1.0B	-603.2	52.86	26.06	----	----	0.493
Fe1.2B	-634.8	52.74	24.93	----	----	0.472
409	-611	36.71	26.05	----	----	0.709
Fe0.0B	-545	30.22	24.06	----	----	0.796
Fe0.8B	-681	35.36	19.72	----	----	0.587

Fe1.0B	-655	31.08	23.79	----	----	0.599
Fe1.2B	-665	33.53	26.05	----	----	0.776

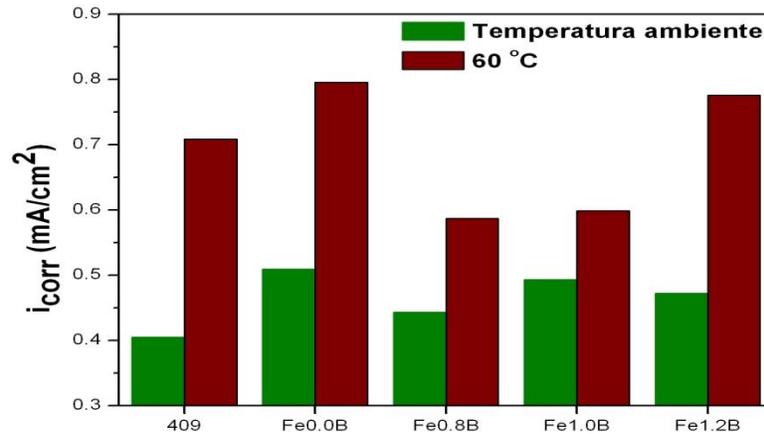
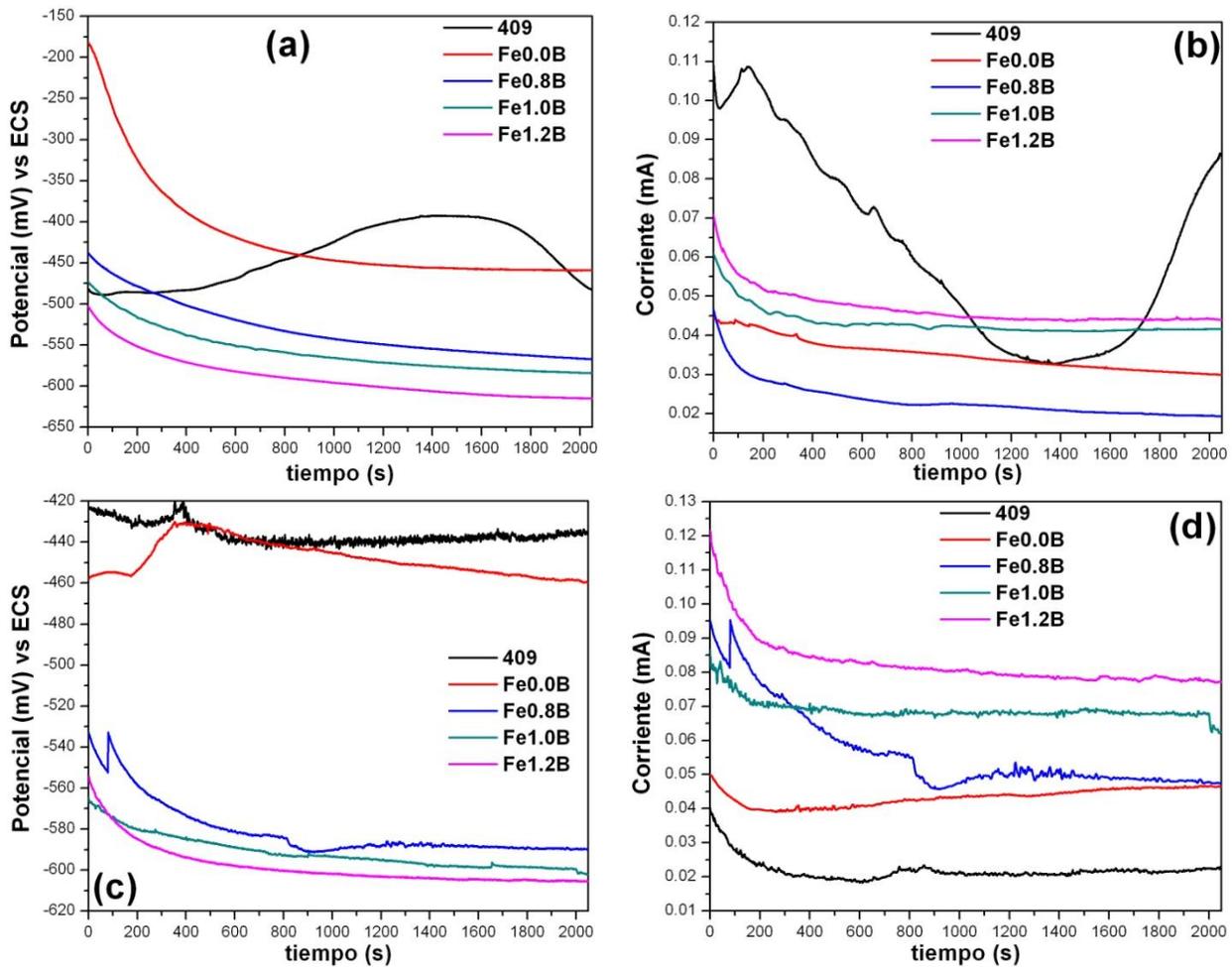


Figura 3. Densidad de corriente de corrosión a diferentes temperaturas en la solución 0.5M NaCl.

### Ruido electroquímico

La Figura 4 presenta las series de tiempo en potencial y corriente sin la remoción de tendencia para las muestras que se estudiaron en la solución 0.5M de NaCl a temperatura ambiente y a 60 °C. Todas las muestras presentan potenciales activos, con tendencia a potenciales más activos para las muestras de PM y con una mayor demanda de corriente la muestra Fe1.2B. Las muestras 409, Fe0.0B y Fe0.8B presentan una menor demanda de corriente que las muestras con mayor contenido de boro. La influencia de los poros en los materiales de PM es predominante en el comportamiento frente a corrosión, con lo que se compensa cualquier efecto debido a diferencias microestructurales entre el material fundido y el de PM. Este tipo de ataque es la consecuencia de la falla en la capa pasiva provocada por los iones cloro; formando regiones activo-pasivas con un cátodo muy amplio y áreas anódicas pequeñas [14]. El comportamiento de las series de potencial y corriente de las muestras de PM puede atribuirse a la penetración del electrolito por la red de poros y al contenido de aire atrapado en éstos.

Las series de tiempo en potencial y corriente sin eliminación de la tendencia de las muestras que se analizaron a 60 °C en la solución 0.5M de NaCl se presentan en la Figura 4. En este caso, todas las muestras presentan potenciales activos, con potenciales más activos para las muestras de PM con boro. Se observan muchos picos pequeños observados en los patrones de corriente de ruido de todas las muestras, los cuales son generados por la formación de picaduras metaestables las cuales podrían crecer o repasivarse en forma estable otra vez. También puede observarse una mayor demanda de corriente para la muestra Fe1.2B, mientras que las muestras 409, Fe0.0B y Fe0.8B presentan una menor demanda de corriente que las muestras con mayor contenido de boro. Estas fluctuaciones están asociadas a la superposición de una multitud de procesos individuales anódicos y catódicos que acontecen cuando tiene lugar un proceso de corrosión uniforme. También a que la corrosión en hendiduras es similar a los registros de ruido de corrosión localizada. Este tipo de corrosión se ve favorecido cuando, en la superficie del metal expuesto, existen cavidades o poros que facilitan la difusión de iones.



**Figura 4.** Series de tiempo con tendencia para todas las muestras que se analizaron en solución 0.5M NaCl a temperatura ambiente: a) potencial, b) corriente; y a 60 °C: c) potencial y d) corriente.

Una relación utilizada comúnmente como índice o grado de corrosión localizada es el coeficiente de variabilidad, que determina el índice de localización (IL), dado por la ecuación 4:

$$IL = \frac{\sigma_i}{I_{rms}} \quad (4)$$

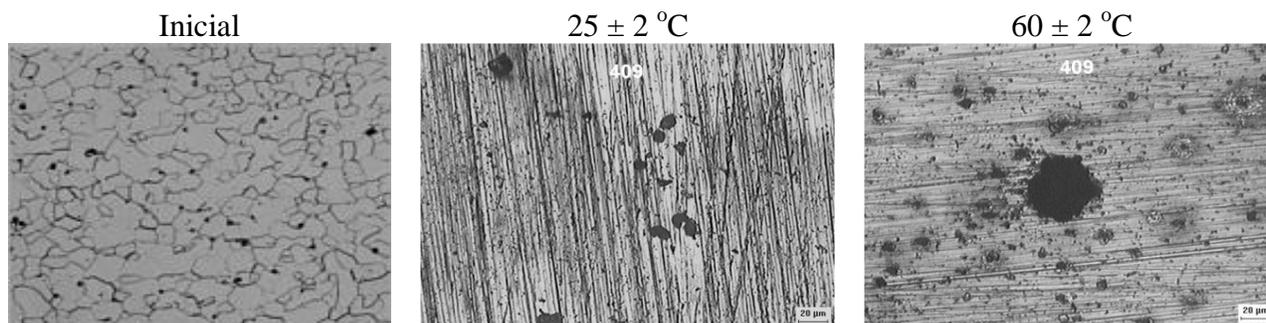
Donde  $\sigma_i$  es la desviación estándar de la corriente, e  $i_{rms}$  es la raíz cuadrada o valor medio de la corriente. Un valor de este índice de localización (IL) entre 0.1 y 1 indica corrosión localizada, mientras valores que se encuentran entre 0.001 y 0.01 indican corrosión generalizada, valores entre 0.01 y 0.1 indican corrosión mixta y valores mayores a 1 indican principio de picado [15]. La Tabla I presentan los resultados estadísticos de la técnica de ruido electroquímico para las diferentes muestras en las dos temperaturas de prueba. La mayoría de las muestras expuestas en la solución de NaCl presentan corrosión localizada a temperatura ambiente, y solo las muestras Fe1.0B y Fe1.2B presentaron corrosión mixta en esta solución. Los resultados a 60 °C se deben al aumento de la temperatura de la prueba lo cual provocó una mayor cantidad de reacciones en la superficie de las muestras dando como resultado un tipo de corrosión mixta, tanto de la muestra fundida como de

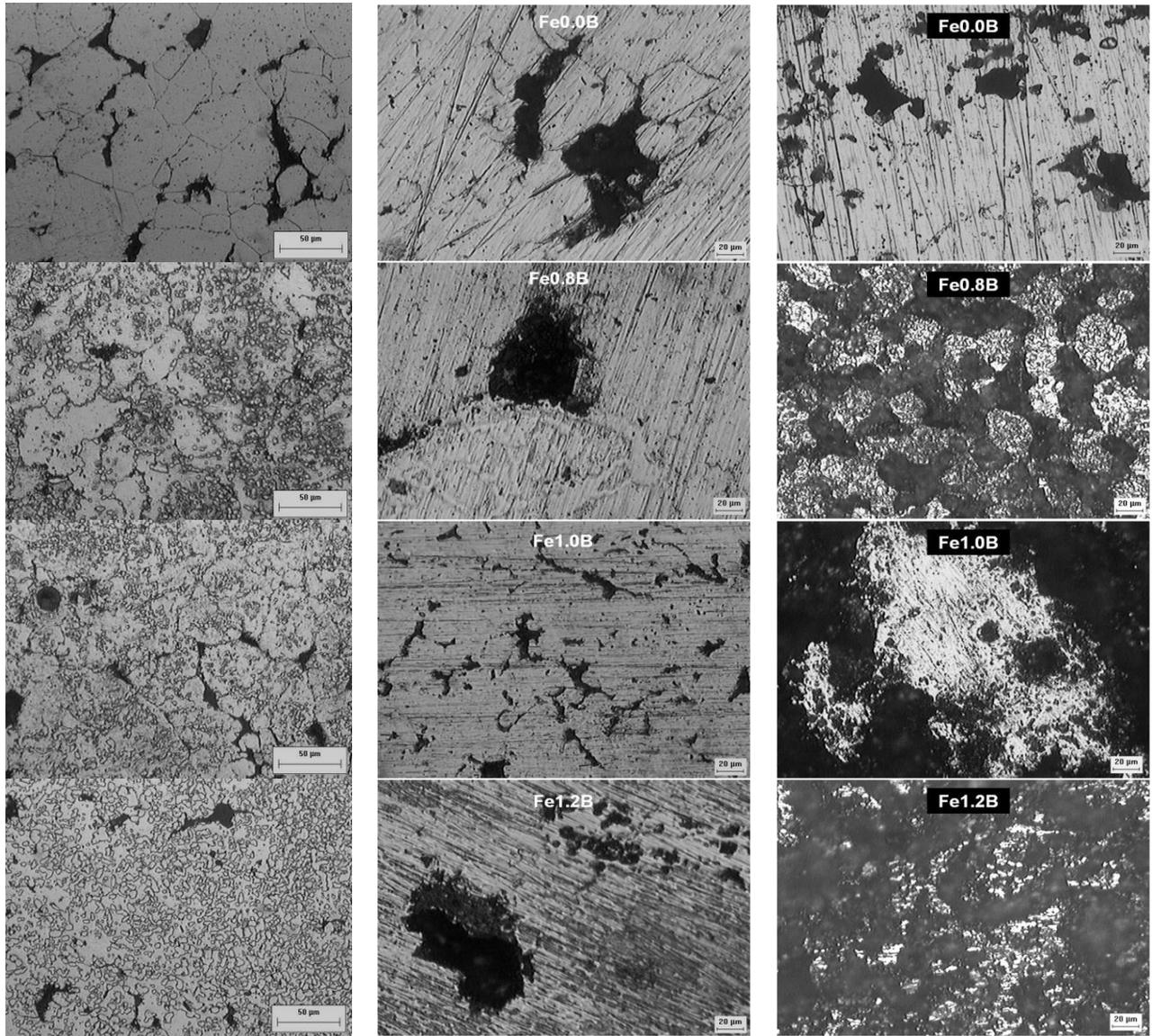
las muestras de metalurgia de polvos. Lo anterior se puede corroborar con las micrografías de las muestras después de las pruebas de ruido electroquímico, Figura 5.

**Tabla I.** Resultados del análisis estadístico de las pruebas de ruido electroquímico en las dos temperaturas de prueba en solución 0.5M NaCl.

Muestra	Solución	$\sigma_v$	$\sigma_I$	Rn, ( $\Omega\text{-cm}^2$ )	Velocidad de corrosión, (mm/año)	IL	Tipo de corrosión
Fe409	$25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$	1.700	2.20E-3	631.61	0.50	0.361	LOCAL
Fe0.0B		1.988	3.13E-4	5196.42	0.05	0.109	LOCAL
Fe0.8B		0.624	7.24E-4	704.08	0.38	0.184	LOCAL
Fe1.0B		0.384	3.67E-4	855.71	0.33	0.074	MIXTA
Fe1.2B		0.725	6.75E-4	877.11	0.31	0.091	MIXTA
Fe409	$60 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$	3.960	5.3E-3	610.66	0.47	0.042	Mixta
Fe0.0B		2.834	4.19E-4	5527.16	0.05	0.055	Mixta
Fe0.8B		5.487	8.90E-3	503.75	0.58	0.335	Local
Fe1.0B		0.634	7.73E-4	670.08	0.38	0.039	Mixta
Fe1.2B		0.590	9.09E-4	530.13	0.52	0.084	Mixta

En las muestras que se sometieron a la solución 0.5M NaCl, se observa que el aumento de la temperatura provoca un aumento en la velocidad de corrosión, esto se debe a que a altas temperaturas, la absorción química de iones cloruro en la superficie del metal es mas fuerte. Por lo tanto, la densidad de picaduras se incrementa y la corriente catódica se distribuye sobre una gran área anódica [16].





**Figura 5.** Micrografías de las muestras antes y después de la prueba de ruido electroquímico a temperatura ambiente y a 60 °C en la solución 0.5M NaCl.

## CONCLUSIONES

- I. En las muestras fabricadas por metalurgia de polvos se propone un mecanismo de corrosión en el cual la porosidad de estos materiales actúa como una hendidura o grieta permite que ocurra la concentración de iones cloruro.
- II. Un incremento en la temperatura de prueba produce un aumento en la velocidad de corrosión.
- III. La adición de boro es perjudicial para la resistencia a la corrosión a 60 °C del acero inoxidable 409NB fabricado por metalurgia de polvos.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la asistencia técnica del M.C. Adán Borunda Terrazas y Dra. Barbara Bermudez Reyes.

### 1. REFERENCIAS

- [1]. Schatt W., Wieters K. P., *Powder Metallurgy*; EPMA; (1997).
- [2]. L. A. Dobrzański, Z. Brytan, M. Actis Grande, M. Rosso. *J Mater Process Tech.* Vol. 191, pp 161-164, (2007).
- [3]. M. Sarasola, T. Gomez-Acebo and F. Castro. *Powder Metall.* Vol. 48. No.1. pp 59-67 (2005).
- [4]. T. R. Rama Mohan, P. Ramakrishnan. Powder metallurgy in automotive applications-II. (1999).
- [5]. A. Bautista, F. Velasco, J. Abenojar. *Corrosion science.* Vol. 45. pp. 1343-1354, (2003).
- [6]. P. Lu, X. Xu, W. Yi, R. M. German. *Materials Science and Engineering.* Vol. A318. pp. 111-121, (2001).
- [7]. American Society for Metals, Powder Metallurgy Science, ASM Metals Handbook, American Society for Metals, 10th Ed., Vol. 7, 1998, pp. 1325-1348.
- [8]. ASTM G5-94 “Standard reference test method for making potentiostatic and potentiodynamic anodic polarization measurements” (1999).
- [9]. ASTM G199-09 “Standard guide for electrochemical noise measurement” (2009).
- [10]. J.A. Cabral Miramontes, J.D. O. Barceinas Sanchez, F. Almeraya Calderón, A. Martinez Villafañe y J. G. Chacón Nava. *Memorias en extenso del XXV Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica*, p. 560-572, Zacatecas, Zac, Mex, (2010).
- [11]. R. A. Cottis. Interpretation of electrochemical noise data. *Corrosion*, Vol. 57, pp 265-285, (2001).
- [12]. M. Stern, A. L. Geary. *J. Electrochem. Soc.* Vol. 104 (1), pp 56-63, (1957).
- [13]. 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).
- [14]. E. Otero, A. Pardo, M. V. Utrilla, E. Sáenz and F. J. Perez. *Materials Characterization*, Vol. 35, p.p 145-151, (1995).
- [15]. S. Balaji, G. Joshi and A. Upadhyaya. *Scripta Materialia.* Vol. 56. pp. 149-151. (2007).
- [16]. Z. Szklarska-Smialowska. Pitting corrosión of metals. National Association of Corrosion Engineers. ISBN 0-915567-19-9. (1986).
- [17]. L. A. Dobrzański, Z. Brytan, M. Actis Grande and M. Rosso. *Journal of materials Processing Technology.* Vol 191. pp. 161-164, (2007).
- [18]. M. C. Baran, B. A. Shaw. NACE. Paper 548. pp.1-11, (1998).