

Efecto de la adición de cobre y estaño en el comportamiento a la corrosión por picadura del acero inoxidable AISI 304

A. Pardo*, M.C. Merino*, J. Botella**, V. Matres**, F. Viejo*, M. Carboneras*
y R. Arrabal*

Resumen Se estudia la influencia de la adición de cobre y estaño en la resistencia a la corrosión por picadura del acero inoxidable AISI 304, en 3,5 % NaCl a 20 °C mediante medidas potenciodinámicas de polarización cíclica, con el fin de determinar el efecto de la adición de aleantes (cobre y estaño) en los potenciales de corrosión, picadura y repasivación. Se ha determinado el efecto del cobre y estaño en la temperatura crítica de picadura mediante el trazado de curvas i_{corr} -tiempo. Asimismo se estudió la influencia de estos aleantes en FeCl_3 , según norma ASTM G48-00. La adición de cobre favorece la nucleación de picaduras. La adición de estaño presenta una tendencia a mejorar la resistencia a la corrosión. El efecto sinérgico Cu-Sn es positivo en bajas concentraciones.

Palabras clave Aceros inoxidables. Corrosión por picadura. Polarización cíclica.

Influence of copper and tin addition on pitting corrosion behaviour of AISI 304 Stainless Steel

Abstract The influence of copper and tin addition on the pitting corrosion resistance of AISI 304 stainless steel in 3.5 % NaCl at 20 °C has been studied using potenciodinamic and cyclic polarization. From that study the effect of alloying elements (Cu and Sn) in the corrosion, pitting and repassivation potentials were determined. The effect of copper and tin on the critical pitting temperature (CPT) was determined by i_{corr} -time-temperature curves. The influence of these alloying elements in FeCl_3 under ASTM G48-00 norm was also studied. The addition of copper favours the nucleation of pits. The addition of tin slightly improves the corrosion resistance. The synergic effect of Cu-Sn was positive at low concentrations.

Keywords Stainless steels. Pitting corrosion. Cyclic polarization.

1. INTRODUCCIÓN

Los aceros inoxidables austeníticos se emplean, normalmente, como materiales estructurales, debido a su excelente resistencia a la corrosión, alta resistencia mecánica, facilidad de fabricación y moderado coste. Después de los aceros al carbono, los aceros inoxidables AISI 304 y 316 son los más utilizados en la industria química^[1 y 2].

La corrosión por picadura representa una limitación importante en cuanto a la seguridad de muchas aleaciones empleadas en la industria, ya que puede causar la perforación del material durante su

uso^[3]. De hecho, el ataque localizado constituye una causa habitual de fallo en servicio en la industria química^[4].

El potencial de picadura (E_{pic}) define la resistencia a la corrosión localizada de los materiales metálicos. La propagación de la picadura se produce a potenciales superiores a E_{pic} , mientras que la repasivación del material tiene lugar al potencial E_{rep} inferior a E_{pic} .

El comportamiento a la corrosión por picadura se suele estudiar mediante técnicas de polarización. El proceso se encuentra asociado a un proceso de nucleación y propagación de la picadura metaestable^[5].

(*) Departamento de Ciencia de Materiales, Facultad de Química, Universidad Complutense, 28040 Madrid, España E-mail: anpardo@quim.ucm.es

(**) Acerinox S.A. Apdo. Correos 83, 11370 Los Barrios, Cádiz, España

Normalmente, la susceptibilidad a este tipo de ataque localizado está fuertemente influenciada por defectos microestructurales y cambios de composición o modificación de la superficie metálica en contacto con el medio agresivo^[6-9].

En el presente trabajo se estudia el efecto de la adición de cobre y estaño y el efecto sinérgico de ambos elementos en la resistencia al ataque por picadura del acero inoxidable AISI 304, cuando opera en agua de mar.

2. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los materiales ensayados fueron aceros inoxidables austeníticos con diferentes concentraciones de cobre y estaño. La composición de estas aleaciones se presenta en la tabla I. Se ensayaron muestras rectangulares de 50×25×2,5 mm preparadas, previamente, por procesos de decapado y pasivación (decapado en una disolución 15 % HNO₃ - 2 % HF durante 2 min a 60 °C, lavado en agua y pasivación en 65 % HNO₃ durante 1 min a 60 °C).

Se trazaron curvas de polarización cíclica con objeto de determinar E_{corr} , E_{pic} y E_{rep} . Se utilizó una celda electroquímica de tres electrodos, donde la aleación objeto de estudio actúa como electrodo de trabajo, Ag/AgCl como electrodo de referencia y grafito como contraelectrodo. Las curvas de polarización cíclica se realizaron en 3,5 % NaCl a 20 ± 2 °C, a una velocidad de barrido de 0,5 mV/s, desde -100 hasta 600 mV con respecto a E_{corr} . Una vez alcanzado ese valor prosiguió el barrido en sentido inverso

hasta alcanzar el E_{corr} . Antes de comenzar los ensayos de polarización se mantuvieron las muestras en el medio agresivo, durante 1 h, hasta alcanzar el estado estacionario asociado a un potencial constante. Después del ensayo las muestras se lavaron y se observaron metalográficamente con objeto de determinar si se había producido ataque localizado.

A partir de la información obtenida de las curvas de polarización cíclica se determinó la influencia de la adición de cobre y estaño en la temperatura crítica de picadura (TCP). Para ello, se empleó el método potencioestático de Brigham^[10], manteniendo las muestras a un potencial constante de 0,25 V con respecto a E_{corr} , mientras se eleva la temperatura a una velocidad constante de 0,16 °C/min. Un aumento brusco de la densidad de corriente registra el inicio del ataque localizado y la TCP se define por aquella en que la densidad de corriente alcanza el valor de 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Así mismo se realizaron ensayos gravimétricos en una solución 6 % FeCl₃, a 22 ± 2 °C según la norma ASTM G 48-00 Práctica A. Posteriormente, se examinaron las muestras para determinar si se había producido ataque localizado y se estableció la velocidad de corrosión, a partir de las variaciones de masa y en función de la concentración de cobre y estaño.

3. RESULTADOS

La figura 1 muestra las curvas de polarización cíclica de todos los materiales ensayados. Como tendencia general, el aumento de la concentración de

Tabla I. Composición química de los materiales (% en masa)

Table I. Chemical composition of the materials (wt.%)

Colada	Cu	Sn	C	Si	Mn	Ni	Cr	P	S	Mo	N
290	0,50	0,009	0,060	0,41	1,07	8,13	18,21	0,028	0,002	0,10	0,0288
291	1,01	0,008	0,052	0,39	1,73	8,02	18,07	0,027	0,001	0,10	0,040
292	1,98	0,009	0,053	0,41	1,42	8,02	17,98	0,027	0,001	0,10	0,0337
293	3,10	0,008	0,050	0,42	1,67	7,98	17,63	0,029	0,001	0,10	0,0423
294	0,56	0,023	0,053	0,43	1,52	8,05	18,11	0,028	0,001	0,1	0,0404
295	0,991	0,073	0,062	0,411	1,75	8,012	17,932	0,028	0,001	0,102	0,0421
296	1,997	0,113	0,043	0,335	1,56	7,8	17,648	0,03	0,001	0,311	0,036
297	0,28	0,012	0,046	0,344	1,599	8,056	18,101	0,03	0,001	0,32	0,0393
298	0,267	0,049	0,042	0,308	1,668	8,035	18,022	0,03	0,001	0,323	0,0424
299	0,268	0,1	0,048	0,33	1,719	8,075	17,986	0,03	0,001	0,323	0,0482
300	0,267	0,142	0,045	0,355	1,64	8,071	18,091	0,029	0,002	0,328	0,0402
301	0,262	0,188	0,044	0,354	1,487	8,094	17,978	0,03	0,002	0,329	0,0381

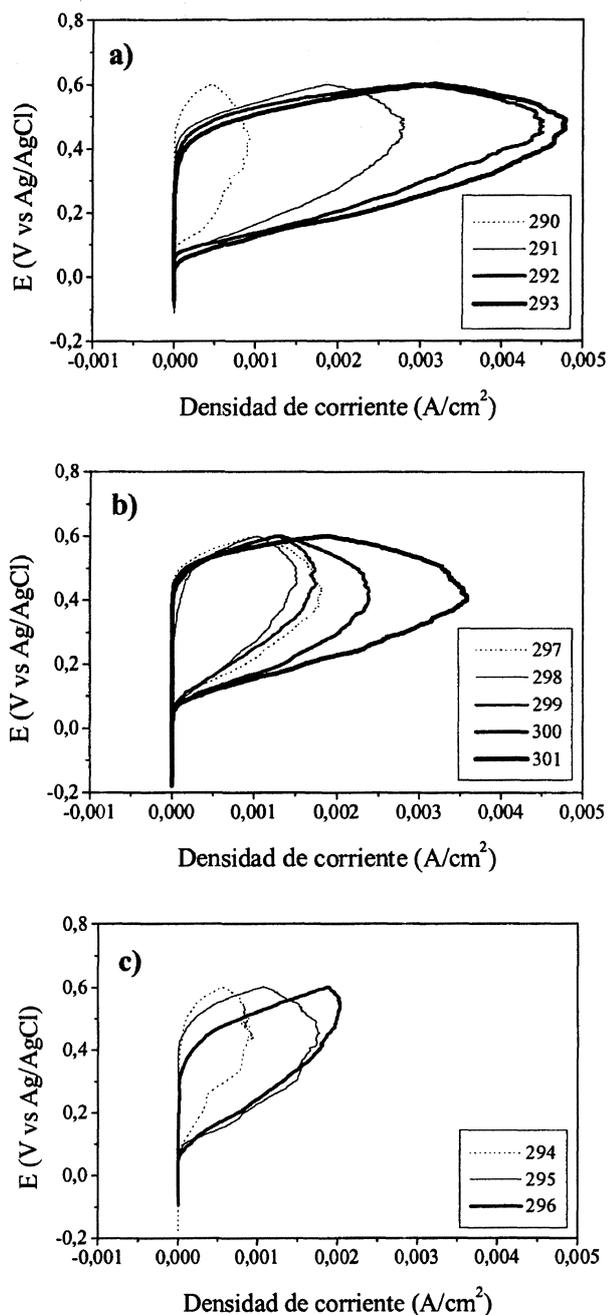


Figura 1. Curvas de polarización cíclica en 3,5 % NaCl a 20 °C (densidad de corriente en escala lineal). a) Materiales 290-293. b) Materiales 297-301. c) Materiales 294-296.

Figure 1. Cyclic polarization curves in 3, 5 % NaCl at 20 °C (current density in linear scale). a) 290-293 materials. b) 297-301 materials. c) 294-296 materials.

cobre y estaño y el efecto sinérgico de ambos tienden a disminuir el potencial de picadura (E_{pic}).

En las tablas II, III y IV se muestran los potenciales característicos obtenidos a través de las curvas de polarización cíclica. La tabla II pone de manifiesto la disminución de E_{corr} , E_{pic} y E_{rep} con el aumento en la concentración de cobre adicionado.

Aunque existe riesgo de ataque por picadura a temperatura ambiente, las curvas de polarización presentan un elevado nivel de protección, con diferencias altas entre E_{pic} y E_{corr} (0,268-0,415 V). Si, variaciones ambientales conducen a la formación de picaduras, su capacidad de crecimiento es alta, ya que las diferencias entre E_{pic} y E_{rep} son elevadas (0,225-0,345 V). Entonces, una vez nucleadas las picaduras, el nivel de protección es bajo ya que las diferencias entre E_{rep} y E_{corr} , que definen el intervalo de potenciales en el que las picaduras formadas pierden su actividad, son muy pequeñas (0,043-0,123 V).

La tabla III muestra los resultados de la adición de estaño al acero AISI 304. Con el aumento de la concentración de estaño E_{corr} tiende a disminuir, E_{pic} desciende ligeramente para, luego, alcanzar un valor prácticamente constante y E_{rep} no presenta una tendencia clara.

De nuevo, el nivel de protección es elevado, siendo incluso superior al logrado con la adición de cobre, con diferencias entre E_{pic} y E_{corr} situadas en torno a 0,45 V.

Si el material se pica, la capacidad de crecimiento de las picaduras es elevada, con grandes diferencias entre E_{pic} y E_{rep} (0,290-0,413 V), mostrando, además, una baja capacidad de repasivación por las pequeñas diferencias entre E_{rep} y E_{corr} (0,054-0,175 V).

La tabla IV muestra el efecto sinérgico Cu-Sn. La adición de estos elementos en las mayores concentraciones disminuye E_{corr} y E_{rep} , con respecto a las menores adiciones, mientras que E_{pic} no resulta alterado. Para ambas concentraciones extremas, el nivel de protección es elevado, con una diferencia entre E_{pic} y E_{corr} del orden de 0,45 V, globalmente, mayor que la conseguida por la adición de cobre y estaño por separado. Si los materiales se pican, el nivel de repasivación es bajo, con unas diferencias $E_{rep}-E_{corr}$ del orden de 0,1 V y $E_{pic}-E_{rep}$, situadas entre 0,32 y 0,35 V. Para concentraciones intermedias se detecta un comportamiento más activo.

La figura 2 representa el área del ciclo de histéresis de la curva de polarización cíclica, que se encuentra asociada a la corriente consumida para un mismo ciclo de polarización. Globalmente, un aumento de la adición de cobre y estaño tiende a favorecer el crecimiento de las picaduras cuando éstas ya han sido formadas. El cobre favorece el crecimiento en mayor medida que el estaño. El efecto sinérgico de ambos elementos reduce el grado de crecimiento de las picaduras que han sido inducidas por el ciclo de polarización cíclica.

Tabla II. Resultados del estudio de polarización cíclica en 3,5 % NaCl a 20 °C. Materiales 290-293

Table II. Results of cyclic polarization in 3,5 % NaCl at 20 °C. 290-293 materials

Colada	% Cu	E_{corr} (V)	E_{rep} (V)	E_{pic} (V)	$E_{rep}-E_{corr}$ (V)	$E_{pic}-E_{corr}$ (V)	$E_{pic}-E_{rep}$ (V)
290	0,504	0,0078	0,078	0,423	0,0702	0,4152	0,345
291	1,007	-0,071	0,052	0,299	0,123	0,37	0,247
292	1,978	-0,064	0,057	0,288	0,121	0,352	0,231
293	3,1	-0,015	0,028	0,253	0,043	0,268	0,225

Tabla III. Resultados del estudio de polarización cíclica en 3,5 % NaCl a 20 °C. Materiales 297-301

Table III. Results of cyclic polarization in 3,5 % NaCl at 20 °C. 297-301 materials

Colada	% Cu	E_{corr} (V)	E_{rep} (V)	E_{pic} (V)	$E_{rep}-E_{corr}$ (V)	$E_{pic}-E_{corr}$ (V)	$E_{pic}-E_{rep}$ (V)
297	0,012	-0,063	0,041	0,393	0,104	0,456	0,352
298	0,049	-0,098	-0,056	0,1	0,042	0,198	0,156
299	0,1	-0,087	-0,033	0,342	0,054	0,429	0,375
300	0,142	-0,129	-0,068	0,345	0,061	0,474	0,413
301	0,188	-0,125	0,05	0,34	0,175	0,465	0,29

Tabla IV. Resultados del estudio de polarización cíclica en 3,5 % NaCl a 20 °C. Materiales 294-296

Table IV. Results of cyclic polarization in 3,5 % NaCl at 20 °C. 294-296 materials

Colada	E_{corr} (V)	E_{rep} (V)	E_{pic} (V)	$E_{rep}-E_{corr}$ (V)	$E_{pic}-E_{corr}$ (V)	$E_{pic}-E_{rep}$ (V)
294	-0,052	0,067	0,393	0,119	0,445	0,326
295	-0,038	0,032	0,089	0,07	0,127	0,057
296	-0,063	0,041	0,393	0,104	0,456	0,352

A partir del estudio de las curvas de polarización cíclica y, dado el elevado grado de protección frente a la picadura, resulta necesario fijar un potencial más activo para la determinación de las temperaturas críticas de picadura. En este caso, el potencial fijado fue una polarización anódica de 0,25 V con respecto a E_{corr} . La figura 3 muestra la variación de la densidad de corriente frente al tiempo y la temperatura en función de la concentración de cobre y estaño.

En la tabla V se muestran las TCP obtenidas para los materiales ensayados. Se pone de manifiesto que la adición de cobre y Cu+Sn ejerce un efecto reductor de la TCP, mientras que el efecto del estaño no está claro, al obtenerse datos con falta de uniformidad debido quizás a la tendencia del

estaño a segregarse, lo que puede afectar a ciertas muestras.

Dadas las amplias diferencias entre E_{pic} y E_{corr} y la baja magnitud de corriente consumida durante los ciclos de polarización es previsible que estos materiales presenten una buena resistencia a la corrosión por picadura. Por ello, se realiza un ensayo más agresivo según la norma ASTM G 48-00 en $FeCl_3$. La figura 4 muestra las velocidades de corrosión de todos los materiales ensayados, que sufren ataque localizado por picadura después de ser sometidos a inmersión en 6 % $FeCl_3$, durante 72 h a 22 ± 2 °C. La adición de los elementos aleantes cobre y estaño parece favorecer la nucleación de picaduras y, a las 6 h de inmersión, todos los materiales presentan picaduras incipientes.

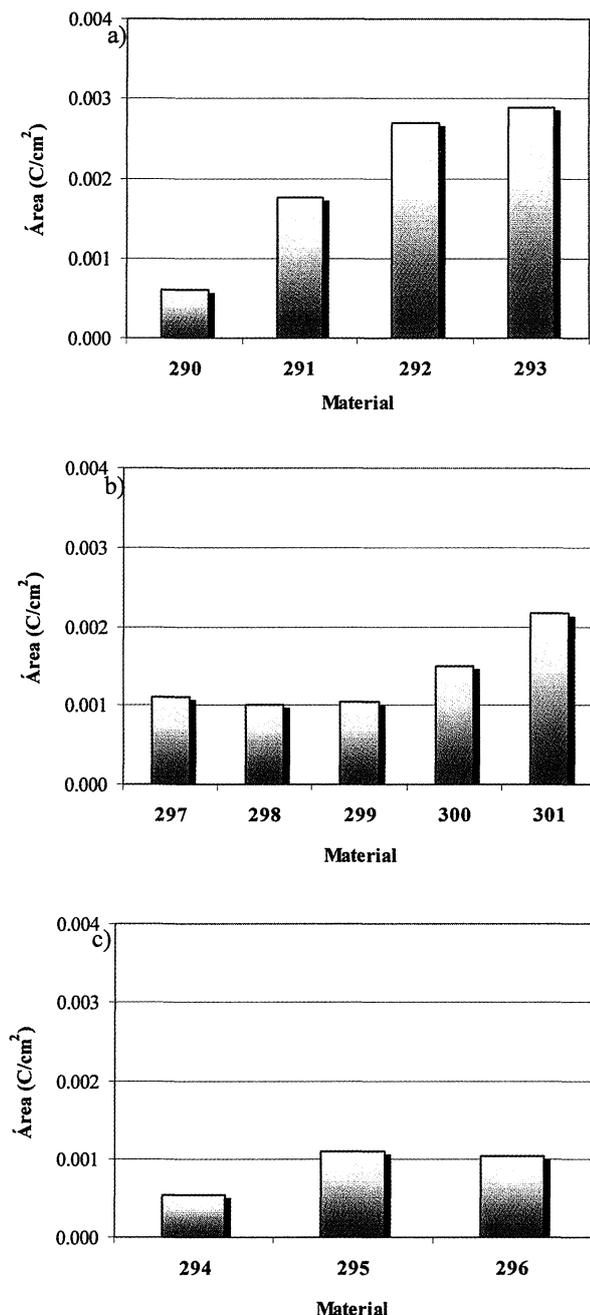


Figura 2. Corriente consumida para un mismo ciclo de polarización en 3,5 % NaCl a 20 ± 2 °C (área del ciclo de histéresis de la curva de polarización cíclica): a) Efecto del Cu, b) Efecto del Sn y c) Efecto sinérgico Cu-Sn.

Figure 2. Used current for the same polarization cycle in 3.5 % NaCl at 20 ± 2 °C (area under a cyclic polarization curve: a) Effect of Cu, b) Effect of Sn and c) Synergic effect of Cu-Sn.

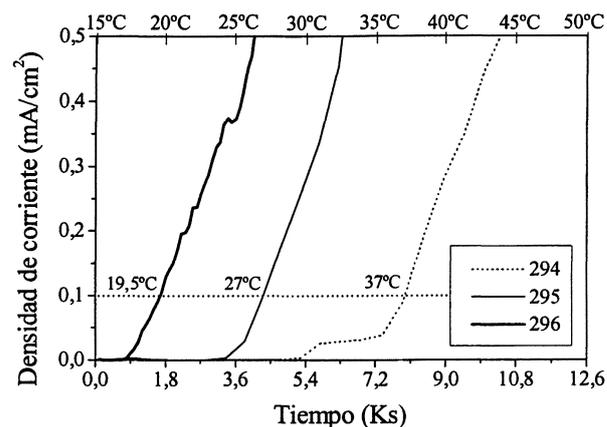


Figura 3. Variación de la densidad de corriente vs. tiempo y temperatura para los materiales 294-296 en 3,5 % NaCl.

Figure 3. Variation of current density vs. time and temperature for 294-296 materials in 3,5 % NaCl.

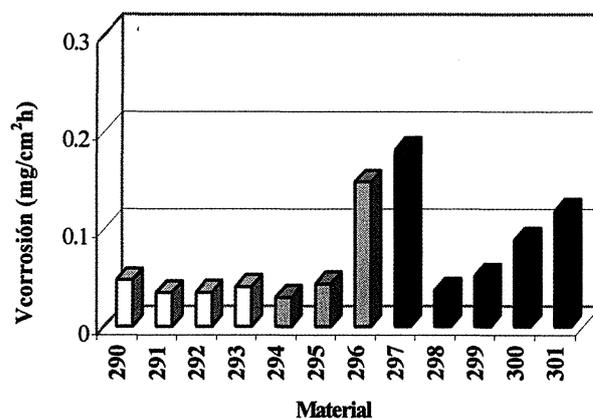


Figura 4. Velocidades de corrosión de los materiales ensayados en 6 % FeCl₃ a 22 °C.

Figure 4. Corrosion rates for the materials tested in 6 % FeCl₃ at 22 °C.

Globalmente, la adición de cobre muestra una ligera tendencia a disminuir la magnitud del ataque localizado, posiblemente debido a una repasivación parcial de las picaduras.

Este efecto es más acusado por la adición de Cu+Sn en pequeñas proporciones (0,56 % Cu, 0,023 % Sn). Sin embargo, aumentos en la concentración de ambos elementos no repasivan las

Tabla V. Temperaturas críticas de picadura (TCP) para los materiales ensayados en 3,5 % NaCl

Table V. Critical pitting temperature (CPT) for the materials tested in 3,5 % NaCl

Colada	290	291	292	293	294	295	296	297	298	299	300	301
TCP (°C)	36	26	24.5	15.5	37	27	19.5	37	23	31	23	30

picaduras y se incrementa la pérdida de masa. Concentraciones crecientes de estaño, por encima de 0,05 %, favorecen el ataque, aunque el material con el menor contenido en estaño presenta la mayor velocidad de corrosión.

4. CONCLUSIONES

- En general, la adición de cobre disminuye tanto E_{corr} como E_{pic} . La adición de estaño y de Cu+Sn tiene un efecto menos acusado sobre E_{corr} y, prácticamente, no afecta a E_{pic} .
- Todos los materiales ensayados presentan un elevado nivel de protección, en 3,5 % NaCl, asociado a unas grandes diferencias entre E_{pic} y E_{corr} . Este efecto es más acusado cuando el acero inoxidable AISI 304 se alea con estaño o con Cu+Sn.
- Si las condiciones ambientales inducen ataque localizado por picadura, la adición de estos elementos disminuye drásticamente el grado de protección, dando lugar a diferencias entre E_{rep} y E_{corr} bajas.
- La susceptibilidad al ataque localizado durante los ciclos de polarización realizados es mayor con la adición de cobre que con la de estaño, obteniéndose los mejores resultados con la sinergia Cu+Sn. Sin embargo, la corriente consumida (área del ciclo de histéresis de la curva de polarización cíclica) es baja para todos los materiales, lo que indica una resistencia apreciable al ataque localizado por picadura.
- La adición de cobre y de Cu+Sn disminuye la temperatura crítica de picadura. Este efecto es menos evidente cuando se añade sólo estaño.
- Cuando los materiales se exponen a la acción del FeCl_3 , todos sufren corrosión por picadura.
- De la totalidad de ensayos efectuados se puede deducir que la adición de cobre muestra un efecto favorecedor de la nucleación de picaduras y una tendencia parcialmente inhibidora en cuanto a su crecimiento. Es posible que una vez formada la picadura el cobre favorezca al menos

una pasivación parcial. Por otro lado, la adición de estaño parece mostrar un comportamiento contrario, dificultando la nucleación de picaduras pero favoreciendo su crecimiento.

- En la actualidad, la fabricación de acero inoxidable AISI 304 se realiza en muchos lugares por reciclado de chatarra. Esta chatarra normalmente va contaminada con cobre y estaño, que en caso de tener efectos negativos hay que eliminar en el proceso de colada continua. Adiciones de cobre y estaño en las concentraciones ensayadas no afectan, sustancialmente, a la resistencia de este material al ataque localizado por picadura, por lo que no es fundamental su eliminación durante el proceso de fabricación.

Agradecimientos

Este proyecto de Acerinox, S.A., con participación de la UCM, está parcialmente financiado por MCYT (PROFIT).

REFERENCIAS

- [1] R.M. DAVISON, T. DEBOLD y M.J. JOHNSON, *Metals Handbook, 9th Edition, Vol. 13; Corros.*, ASM International, USA, 1987, pp. 547-565.
- [2] S. HAJJAJ, L. ARIES, P. AUDOUARD y F. DABOSI, *Corros. Sci.* 37 (1995) 927-939.
- [3] L. SORIA y E.J. HERRERA, *Rev. Metal. Madrid* 27 (1991) 371-379.
- [4] A. PARDO, E. OTERO, M. C. MERINO, M.D. LÓPEZ y M.V. UTRILLA, *Rev. Metal. Madrid* 37 (2001) 499-508.
- [5] M. DROGOWSKA y H. MÉNARD, *J. Appl. Electrochem.* 27 (1997) 169.
- [6] P.C. PISTORIUS y G.T. BURSTEIN, *Corros. Sci.* 33 (1992) 1885-1897.
- [7] R.C. NEWMAN, *Corros. Sci.* 25 (1985) 331-341.
- [8] R.J. BRIGHAM, *Corros. Sci.* 15 (1975) 579-580.
- [9] O. GONZÁLEZ y G. SANTOS, *Rev. Metal. Madrid Vol. Extr.* (2003) 80-85.
- [10] L.A. GODÍNEZ, Y. MEAS, R. ORTEGA y A. CORONA, *Rev. Metal. Madrid* 39 (2003) 140-158.