

Estudio de la resistencia a la corrosión localizada del acero inoxidable superaustenítico 24,1Cr22Ni7,1Mo en mezclas que contienen iones cloruro y cloruro-fluoruro^(*)

Ángel Pardo Gutiérrez del Cid*, Enrique Otero Huerta**,
M^a Concepción Merino Casals*, M^a Dolores López González**
y M^a Victoria Utrilla Esteban**

Resumen Se estudia la resistencia a la corrosión localizada (picadura y resquicio) del acero inoxidable superaustenítico 24,1Cr22Ni7,1Mo, cuando opera en soluciones que contienen concentraciones de iones cloruro entre 200 y 6.000 ppm. Así mismo se estudia el comportamiento en mezclas que contienen concentraciones iguales de iones cloruro y fluoruro entre 400 y 12.000 ppm. El intervalo de pH utilizado se situó entre 2 y 6,5. Las temperaturas críticas de picadura y resquicio se calcularon mediante técnicas electroquímicas de corriente continua. A partir de los resultados obtenidos mediante polarización cíclica, se han obtenido tanto las temperaturas críticas de picadura (TCP) como las de resquicio (TCR) para el material en cada uno de los medios ensayados. La resistencia de este material a la corrosión localizada es alta, debido principalmente a la elevada capacidad de repasivación en los medios de ensayo empleados. Para la mayor concentración de iones cloruro y fluoruro y pH 6,5 el material presenta un fenómeno de ataque generalizado.

Palabras clave Acero inoxidable superaustenítico 24,1Cr22Ni7,1Mo. Corrosión por picadura. Corrosión por resquicio. Corrosión localizada. Cloruros. Fluoruros. Repasivación. Potencial de picadura. Potencial de resquicio. Capas pasivas.

Study of the localised corrosion resistance of the 24.1Cr22Ni7.1Mo superaustenitic stainless steel in mixtures containing chloride and chloride-fluoride ions

Abstract The localised corrosion resistance (pitting and crevice corrosion) of the high alloy 24.1Cr22Ni/.1Mo superaustenitic stainless steel has been studied in solutions with chloride concentrations between 200 and 6.000 ppm. A similar study has been carried out using mixtures of equal concentrations of chloride and fluoride ions in the range of 400 to 12.000 ppm. pH values varied from 2 to 6.5. The critical temperatures for pitting and crevice corrosion have been calculated for these test media using electrochemical techniques (direct current). From the results obtained by cyclic polarisation, the critical pitting temperature (CPT) and the critical crevice temperature (CCT) have been determined for this material in each of tested media. The resistance of this material to localised corrosion is high, mainly due to the high repassivation rate in the tested media. At the highest tested concentration of chloride and fluoride ions and at pH 6.5, the material undergoes a generalised attack.

Keywords 24.1Cr22Ni7.1Mo superaustenitic stainless steel. Pitting corrosion. Crevice corrosion. Localised corrosion. Chloride. Fluoride. Repassivation. Pitting potential. Crevice potential. Passive layers.

(*) Trabajo recibido el día 23 de noviembre de 2.000 y aceptado, en su forma final, el día 27 de septiembre de 2.001.

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

(**) Escuela Experimental de Ciencia y Tecnología, Universidad Rey Juan Carlos, 28931 Móstoles. Madrid, España.

1. INTRODUCCIÓN

Tanto la corrosión por picadura como por resquicio son causas habituales de fallo en la industria química (plantas de blanqueo de papel, plantas desalinizadoras, bombas, válvulas, refinerías de petróleo, etc.)^[1-3]. Debido a la naturaleza del fenómeno de corrosión localizada, la formación de picaduras y resquicios está restringida a áreas muy pequeñas con respecto a la superficie total del material expuesta al medio agresivo^[4-6].

Durante los últimos 10-15 años aceros inoxidable muy resistentes a la corrosión y con un alto contenido en aleantes (llamados "superaceros"), se han introducido en el mercado como una alternativa a los aceros inoxidables convencionales, con objeto de aumentar la resistencia a la degradación en medios altamente corrosivos^[7].

Los aceros inoxidables superausteníticos son aleaciones altamente aleadas en cromo y níquel y con una concentración en Mo que oscila entre 4,5 y 7%. Además suelen tener una pequeña concentración de N en disolución. La alta concentración de Ni y N conduce a que estos materiales presenten una microestructura totalmente austenítica. Estas aleaciones parece que presentan una elevada resistencia a la corrosión localizada y a la corrosión bajo tensión en soluciones oxidantes de cloruro y en soluciones que contienen sulfuros/cloruros, condiciones que se encuentran en un amplio intervalo de procesos que se realizan en la industria química^[8-11].

La influencia de los cloruros en la susceptibilidad a la corrosión localizada ha sido extensamente estudiada en numerosos metales y aleaciones y, particularmente, en los aceros inoxidables^[12-17]. Sin embargo hay muy pocos trabajos que estudien este fenómeno en aceros inoxidables cuando están en contacto con mezclas que contienen iones cloruro y fluoruro.

En el presente trabajo se estudia la resistencia a la corrosión localizada utilizando técnicas electroquímicas de corriente continua. Las concentraciones de cloruro (Cl^-) y cloruro + fluoruro ($\text{Cl}^- + \text{F}^-$) y pH son similares a las encontradas en varias etapas de procesos industriales tales como plantas de desulfuración de gases de combustión (FGD), plantas de blanqueo de pulpa de papel y plantas farmacéuticas^[2]. También se ha evaluado el efecto de la temperatura de operación y la concentración de anión agresivo. La modificación de las capas pasivas se caracterizó por Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) antes y después de las me-

didias electroquímicas en las condiciones más agresivas.

2. MÉTODO EXPERIMENTAL

El material ensayado fue un acero inoxidable superaustenítico de composición 24,1Cr22Ni7,1Mo 3,4Mn0,48N0,4Cu0,016C.

Se prepararon muestras rectangulares de dimensiones $30 \times 15 \times 3$ mm, cuyas superficies se acabaron por desbaste hasta un papel 600 de carburo de silicio en medio acuoso. La superficie expuesta al medio de ensayo fue aproximadamente de 8 cm^2 . Para la realización de los ensayos de corrosión en resquicio se colocaron en las muestras dos o-ring de goma con el fin de simular el resquicio.

Las medidas electroquímicas de polarización cíclica se llevaron a cabo usando un montaje potencioestático de tres electrodos. Como electrodo de trabajo se usó el acero inoxidable objeto de estudio, como contraelectrodo se utilizó platino y como electrodo de referencia se utilizó uno de calomelanos saturado (ECS). Las medidas se realizaron con un potencióstato-galvanostato (EG&G PAR Model 273). El trazado de las curvas de polarización cíclica se efectuó a una velocidad de barrido de 1 mV/s desde -100 a 1.200 mV con respecto al potencial de corrosión (E_{corr}). Posteriormente el potencial se invierte y disminuye hasta alcanzar de nuevo el potencial de corrosión. Antes de comenzar el ensayo de polarización cíclica, se mantuvieron las muestras en el medio y a la temperatura de ensayo durante un periodo de 15 min con el objetivo de alcanzar el estado estacionario, caracterizado por el registro de potencial constante antes de comenzar la medida electroquímica.

Después de cada ensayo las muestras se lavaron con acetona en un baño de ultrasonidos y posteriormente se observaron tanto por microscopía óptica como electrónica de barrido, con el fin de determinar la existencia o no de ataque localizado. El objetivo del trabajo es estudiar la influencia de la concentración de aniones agresivos (Cl^- o $\text{Cl}^- + \text{F}^-$), del pH y la temperatura de operación, en el comportamiento frente a la corrosión localizada del acero inoxidable superaustenítico objeto de estudio.

Las medidas electroquímicas fueron realizadas en disoluciones de Cl^- que contienen 200, 400, 600 y 6.000 ppm y en disoluciones de $\text{Cl}^- + \text{F}^-$ de concentraciones 200+200, 400+400, 600+600 y 6.000+6.000 ppm, a valores de pH 2, 3,5 y 6,5. En

el caso de las disoluciones de Cl^- se realizaron los ensayos en el intervalo de temperatura de 20 a 90 °C, mientras que en las mezclas $\text{Cl}^- + \text{F}^-$ fue entre 20 y 35 °C.

Los espectros XPS se obtuvieron con un espectrómetro CLAM2/4S (Fisons) usando una radiación $\text{K}\alpha$ del Al y ángulo de salida de 90°, a una presión de 3×10^{-8} mbar. Las energías de ligadura, BE, se corrigieron por los efectos de carga fijando la BE de la línea 1s del C en 284,6 eV. La precisión en la determinación de BE fue de 0,2 eV. Los espectros se registraron con una energía de paso constante, igual a 100 eV para los espectros generales y a 20 eV para los parciales. Los espectros parciales se ajustaron mediante un programa basado en procedimientos convencionales^[18-20]. Las áreas de los picos fueron calculadas por el método de Shirley^[21] y las concentraciones relativas se calcularon usando los factores de sensibilidad atómica tabulados por Wagner^[22].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con objeto de obtener las Temperaturas Críticas de Picadura y Resquicio (TCP y TCR), el potencial de picadura (E_{pic}), el potencial de resquicio (E_{res}) y el potencial de repasivación (E_{r}) se trazaron curvas de polarización cíclica a diferentes concentraciones de cloruros y de mezclas cloruro-fluoruro, pH y temperaturas.

En las tablas I y II se muestran los valores de TCP, TCR, E_{pic} , E_{res} y E_{r} del material para las dife-

rentes condiciones de ensayo. Ambas temperaturas críticas disminuyen al aumentar la concentración de aniones agresivos y el pH. El material es más susceptible a sufrir corrosión en resquicio, ya que la TCR es inferior a la TCP en las diferentes condiciones de ensayo. Cuando el material opera en disoluciones de cloruros no se observa ataque por corrosión localizada a pH 2 y a la máxima temperatura de ensayo, 90 °C. Para pH 3,5 y 6,5 se produce una progresiva disminución de las temperaturas críticas al aumentar la concentraciones de aniones cloruro, obteniéndose los menores valores (30 y 25 °C) a la mayor concentración de cloruros ensayada, 6.000 ppm. Respecto a las mezclas $\text{Cl}^- + \text{F}^-$, las TCP y TCR se sitúan por debajo de la temperatura ambiente en todas las condiciones de ensayo. A la mayor concentración de aniones agresivos ensayada, 12.000 ppm, y pH 6,5 se observó ataque generalizado en el material.

En la figura 1 se muestran las curvas de polarización cíclica del material correspondientes a: a) 400 ppm de Cl^- ; b) 400 ppm de $\text{Cl}^- + \text{F}^-$ a pH 2 y diferentes temperaturas. En las disoluciones de Cl^- se observa que el material no sufre ataque por picadura a ninguna de las temperaturas ensayadas (80, 85 y 90 °C) mientras que si se produce corrosión por picadura a temperatura ambiente cuando el material opera en medios que contienen mezclas $\text{Cl}^- + \text{F}^-$. En la figura 2 se comparan las curvas de polarización cíclica para: a) diferentes concentraciones de aniones Cl^- , pH 6,5 y 45 °C; b) diferentes concentraciones de aniones $\text{Cl}^- + \text{F}^-$, pH 6,5 y 25 °C. Al aumentar la concentración de aniones

Tabla I. Resultados del estudio de polarización cíclica de corrosión por picadura

Table I. Results of cyclic polarization studies of pitting corrosion

Concentración de Cl^- (ppm)	pH	E_{corr} (V)	E_{pic} (V)	E_{r} (V)	$E_{\text{pic}}-E_{\text{r}}$ (V)	$E_{\text{pic}}-E_{\text{corr}}$ (V)	TCP (K)
200	2	-	-	-	-	-	*
	3,5	-	-	-	-	-	*
	6,5	-	-	-	-	-	*
400	2	-	-	-	-	-	*
	3,5	-	-	-	-	-	*
	6,5	-0,01	1,12	1,01	0,11	1,13	358
600	2	-	-	-	-	-	*
	3,5	-0,08	1,12	1,09	0,03	1,20	318
	6,5	-0,07	1,11	1,08	0,03	1,18	318
6,000	2	-	-	-	-	-	*
	3,5	-0,1	1,07	1,07	0,00	1,17	303
	6,5	-0,08	1,07	1,07	0,00	1,15	298

(*) No se produce corrosión por picadura

Tabla II. Resultados del estudio de polarización cíclica de corrosión en resquicio

Table II. Results of cyclic polarization studies of crevice corrosion

Concentración de Cl ⁻ (ppm)	pH	E _{corr} (V)	E _{res} (V)	E _r (V)	E _{res} -E _r (V)	E _{res} -E _{corr} (V)	TCP (K)
200	2	-	-	-	-	-	*
	3,5	-0,03	1,15	1,10	0,05	1,118	363
	6,5	-0,09	1,11	1,03	0,08	1,20	358
400	2	-	-	-	-	-	*
	3,5	-0,08	1,13	1,10	0,03	1,21	348
	6,5	-0,07	1,12	1,01	0,11	1,19	348
600	2	-	-	-	-	-	*
	3,5	-0,08	1,10	1,09	0,01	1,18	308
	6,5	-0,05	1,08	1,08	0,00	1,13	308
6.000	2	-	-	-	-	-	*
	3,5	-0,13	1,04	0,95	0,09	1,17	298
	6,5	-	-	-	-	-	< 298

(*) No se produce corrosión en resquicio

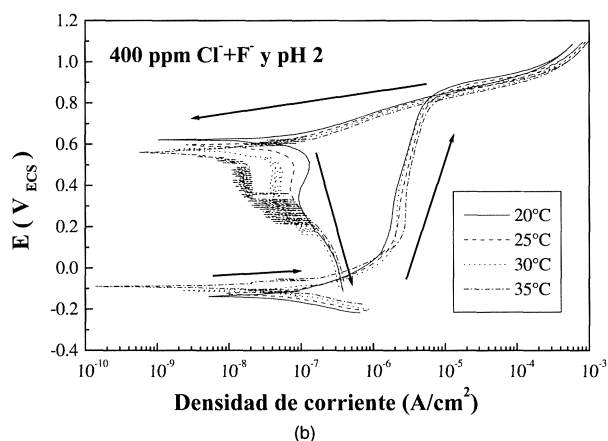
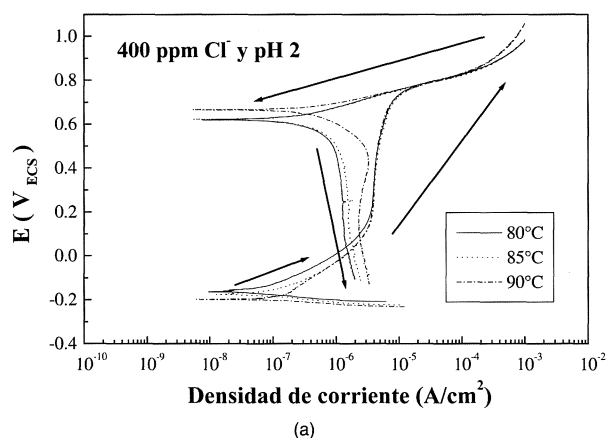


Figura 1. Variación de las curvas de polarización cíclica con la temperatura a pH 2 en a) 400 ppm de Cl⁻ y b) 400 ppm de Cl⁻ + F⁻.

Figure 1. Variation of cyclic polarisation curves vs temperature at pH 2 a) 400 ppm Cl⁻, b) 400 ppm Cl⁻ + F⁻.

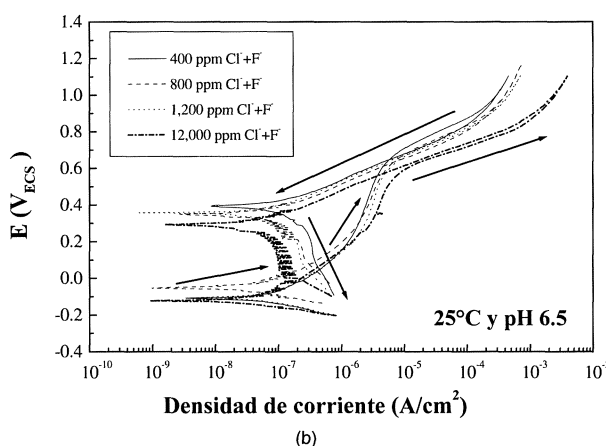
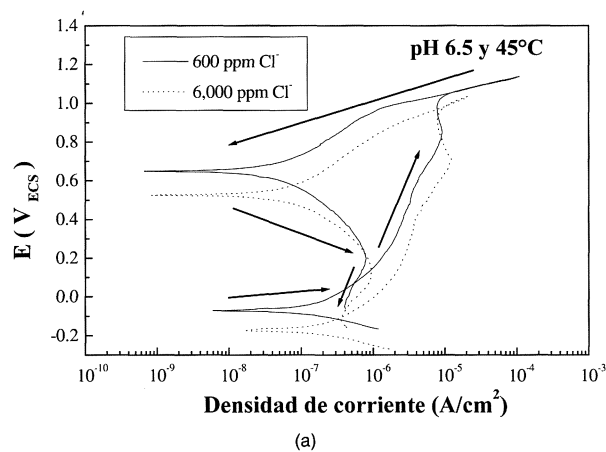


Figura 2. Variación de las curvas de polarización cíclica con la concentración de aniones agresivos a pH 6,5 para a) soluciones de Cl⁻ y 45 °C y b) soluciones de Cl⁻ + F⁻ y 25 °C.

Figure 2. Variation of cyclic polarisation curves vs anion aggressive concentrations at pH 6.5 a) Cl⁻ solutions and 45 °C, b) Cl⁻ + F⁻ solutions and 25 °C.

agresivos se observa un desplazamiento de las curvas de polarización cíclica hacia valores de densidad de corriente mayores y E_{pic} , E_r y E_{corr} hacia valores de potencial más activos. A 12.000 ppm de $Cl^- + F^-$ y pH 6,5 la curva de polarización no presenta bucle de histéresis, lo que se asocia a un fenómeno de ataque generalizado. En la figura 3 se presentan las curvas de polarización cíclica para: a) 600 ppm de Cl^- y 80 °C; b) 800 ppm $Cl^- + F^-$ y 35 °C. El aumento de pH de 2 a 6,5 disminuye significativamente los valores de E_{pic} y E_r . El material a pH 6,5 es más susceptible de sufrir ataque por picadura, tanto en medios con Cl^- como en mezclas $Cl^- + F^-$.

A temperaturas cercanas a la TCP, el material presenta curvas de polarización cíclica con baja tendencia a la nucleación de picaduras, con diferencias $E_{pic}-E_{corr}$ altas y una zona de crecimiento de picaduras, $E_{pic}-E_r$, pequeña. En el caso de que se

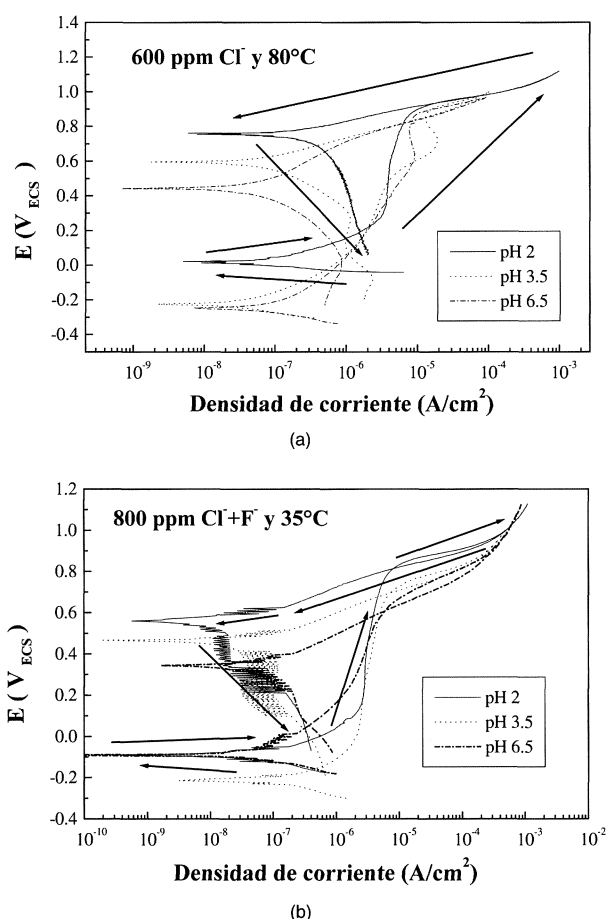


Figura 3. Variación de las curvas de polarización cíclica con el pH en a) 600 ppm de Cl^- y 80 °C y b) 800 ppm $Cl^- + F^-$ y 35 °C.

Figure 3. Variation of cyclic polarisation curves vs pH a) 600 ppm Cl^- and 80 °C, b) 800 ppm $Cl^- + F^-$ and 35 °C.

nucleen picaduras la capacidad de regeneración de la capa pasiva es elevada.

En la figura 4 se muestra la influencia de la temperatura y del pH en las diferencias de $E_{pic}-E_{corr}$ y $E_{pic}-E_r$ para el acero superaustenítico a la máximas concentraciones de Cl^- y de $Cl^- + F^-$. A 6.000 ppm de Cl^- y pH 2 no se produce ataque por picadura en el material, por lo que no aparecen valores en las gráficas para dicho pH. Respecto a las mezclas $Cl^- + F^-$, no aparecen valores para pH 6,5 ya que se produce corrosión generalizada en el material. Las diferencias $E_{pic}-E_{corr}$ disminuyen ligeramente con el aumento de temperatura, apreciándose un mayor variación con el aumento de pH (Fig. 4a). La tendencia a producirse corrosión por picadura es ligeramente superior cuando el mate-

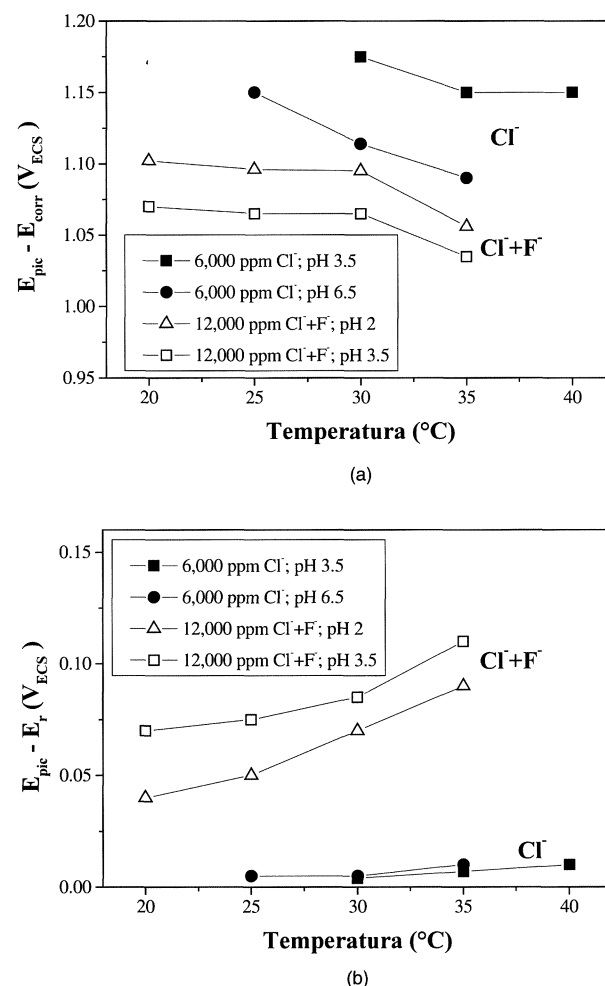


Figura 4. Variación de a) $E_{pic}-E_{corr}$ y b) $E_{pic}-E_r$ con la temperatura y el pH en soluciones con 6.000 ppm de Cl^- y 12.000 ppm de $Cl^- + F^-$.

Figure 4. Variation of a) $E_{pic}-E_{corr}$ and b) $E_{pic}-E_r$ vs temperature and pH in 6.000 ppm Cl^- and 12.000 ppm $Cl^- + F^-$ solutions.

rial opera en medios con $\text{Cl}^- + \text{F}^-$, observándose diferencias entorno a 1 V_{SCE} en este medio frente a $1,1 \text{ V}_{\text{SCE}}$ para medios con Cl^- y pH 3,5 y 35°C . Respecto a las diferencias $E_{\text{pic}}-E_r$ se observan en la figura 4b valores entorno a $0,01 \text{ V}_{\text{SCE}}$ en las disoluciones de Cl^- que prácticamente se mantienen constantes con el aumento de temperatura y pH. En medios con 12.000 ppm de $\text{Cl}^- + \text{F}^-$, la capacidad de repasivación disminuye progresivamente con el aumento de temperatura y pH; las diferencias entorno a $0,1 \text{ V}_{\text{SCE}}$ son superiores a las obtenidas cuando el material es ensayado en medios con Cl^- .

En la figura 5 se presenta el comportamiento del material frente a la corrosión por picadura en función de la concentración de aniones agresivos en el medio, a 30°C . En medios con cloruros solo aparecen los valores correspondientes a 6.000 ppm, ya que a menores concentraciones el material no sufre ataque por picadura a 30°C . En medios con

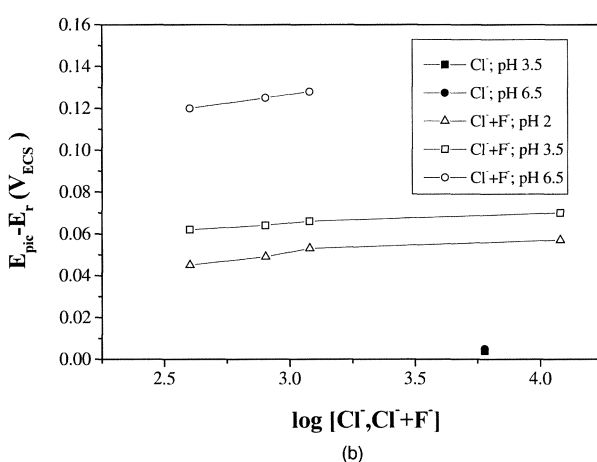
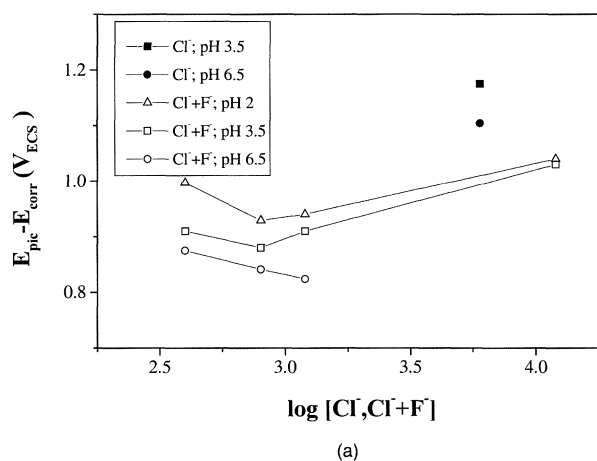


Figura 5. Variación de a) $E_{\text{pic}}-E_{\text{corr}}$ y b) $E_{\text{pic}}-E_r$ con la concentración de aniones agresivos y el pH a 30°C .

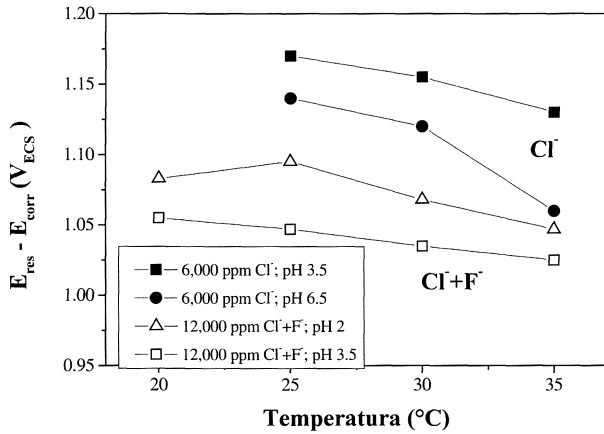
Figure 5. Variation of a) $E_{\text{pic}}-E_{\text{corr}}$ and b) $E_{\text{pic}}-E_r$ vs anion aggressive concentrations and pH at 30°C .

$\text{Cl}^- + \text{F}^-$ se observa una ligera disminución de $E_{\text{pic}}-E_{\text{corr}}$ desde 400 a 1.200 ppm, produciéndose un ligero aumento para concentraciones de 12.000 ppm, que se puede asociar a la aparición de fenómenos de corrosión generalizada (Fig. 5a). Las diferencias $E_{\text{pic}}-E_r$ prácticamente se mantienen constantes con el aumento de concentración de aniones agresivos, observándose una mayor variación con el pH. El material a pesar de sufrir corrosión por picadura tiene una elevada capacidad de repasivación, ya que las diferencias $E_{\text{pic}}-E_r$ son pequeñas (entre $0,04$ y $0,13 \text{ V}_{\text{SCE}}$ en medios $\text{Cl}^- + \text{F}^-$ y $0,01 \text{ V}_{\text{SCE}}$ en medios con Cl^-).

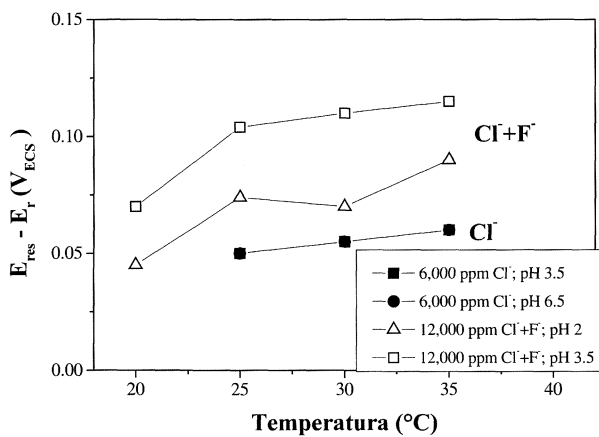
Respecto a la corrosión en resquecio, como se comentó anteriormente, el material es más susceptible a sufrir dicho ataque. Sin embargo a pesar de obtenerse TCR inferiores a las TCP, el comportamiento del material es similar al observado en corrosión por picadura.

En la figura 6 se muestra el comportamiento del material frente a la corrosión en resquecio en función de la temperatura y del pH para 6.000 ppm de Cl^- y 12.000 ppm de $\text{Cl}^- + \text{F}^-$. Las diferencias entre E_{res} y E_{corr} para ambas concentraciones disminuyen ligeramente con el aumento de temperatura, siendo mayores cuando el material opera en soluciones con Cl^- (Fig. 6a). La tendencia a la nucleación de resquecios en ambos casos es baja ya que las diferencias son altas (entre $1,1$ y 1 V_{SCE}). Respecto a la capacidad de repasivación del material cuando sufre ataque en resquecio (Fig. 6b) se observa que es menor cuando el material trabaja en medio $\text{Cl}^- + \text{F}^-$, con valores de $E_{\text{res}}-E_r$, que aumentan ligeramente con la temperatura y el pH.

La influencia de la concentración de aniones agresivos en las diferencias $E_{\text{res}}-E_{\text{corr}}$ y $E_{\text{res}}-E_r$, para una temperatura de 35°C se presenta en la figura 7a y 7b, respectivamente. Al igual que ocurría en corrosión por picadura el material posee una mayor resistencia a la nucleación de resquecios y su capacidad de repasivación es mayor cuando opera en soluciones que solo contienen iones Cl^- . Las diferencias $E_{\text{res}}-E_{\text{corr}}$ disminuyen ligeramente con el aumento de concentración de 600 a 6.000 ppm de Cl^- y con el pH. En medios $\text{Cl}^- + \text{F}^-$, las diferencias prácticamente se mantienen constantes al pasar de 400 a 1.200 ppm y aumentan ligeramente a la mayor concentración de 12.000 ppm como ya se comentó en corrosión por picadura. En la figura 7b se observa como las diferencias $E_{\text{res}}-E_r$ se mantienen prácticamente constantes con el aumento de concentración de aniones $\text{Cl}^- + \text{F}^-$ observándose



(a)



(b)

Figura 6. Variación de a) $E_{res} - E_{corr}$ y b) $E_{res} - E_r$ con la temperatura y el pH en soluciones con 6.000 ppm de Cl^- y 12.000 ppm de $Cl^- + F^-$.

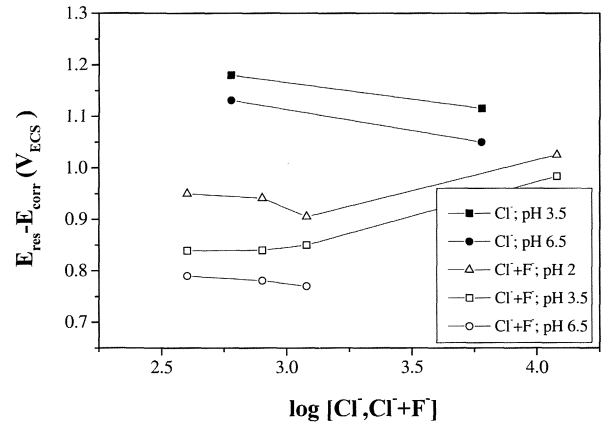
Figure 6. Variation of a) $E_{res} - E_{corr}$ and b) $E_{res} - E_r$ vs temperature and pH in 6.000 ppm Cl^- and 12.000 ppm $Cl^- + F^-$ solutions.

una mayor variación con el aumento de pH de 2 a 6,5. En soluciones que contienen Cl^- la capacidad del repasivación del material es mayor, con diferencias $E_{res} - E_r$ menores que las obtenidas cuando además existen iones F^- en el medio.

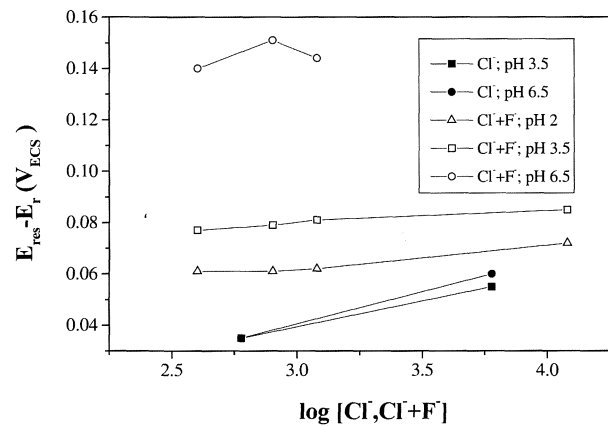
La influencia de las diferentes variables estudiadas en la resistencia a la corrosión localizada del acero inoxidable superaustenítico puede interpretarse de la manera siguiente:

3.1. Influencia de la concentración de aniones agresivos

La expresión que relaciona el E_{pic} y E_{res} con la concentración de aniones Cl^- en el medio suele ser del tipo:



(a)



(b)

Figura 7. Variación de a) $E_{res} - E_{corr}$ y b) $E_{res} - E_r$ con la concentración de aniones agresivos y el pH a 35 °C.

Figure 7. Variation of a) $E_{res} - E_{corr}$ and b) $E_{res} - E_r$ vs anion aggressive concentrations and pH at 35 °C.

$$E_{pic}, E_{res} = A - B \log [Cl^-] \quad (1)$$

donde A y B son constantes específicas del material^[23]. Por ello cuando la concentración de aniones Cl^- aumenta se produce una disminución de E_{pic} y E_{res} . Asimismo, la tendencia a la nucleación y al crecimiento del ataque local se ve favorecida al aumentar la concentración de Cl^- en el medio.

Cuando en el medio tenemos aniones Cl^- y F^- , aumenta significativamente la tendencia a la nucleación de ataque localizado, produciéndose dicho ataque, ya a temperatura ambiente, a todas las condiciones de ensayo. En este medio, a la mayor concentración de aniones agresivos, se observa un ligero aumento de las diferencias $E_{pic} - E_{corr}$ y $E_{res} - E_{corr}$ a pH 2 y 3,5, fenómeno que no ocurre cuando el material opera en medios que solo contienen Cl^- . Este hecho puede asociarse a la aparición de fenó-

menos de corrosión generalizada, cuya explicación sería la que se expone a continuación:

Debido a la elevada concentración de aniones agresivos en el medio (12.000 ppm) es difícil alcanzar gradientes de concentración apreciables entre el interior de la cavidad y el medio agresivo. No aparecen, por tanto, concentraciones locales significativas de estos aniones agresivos, lo que dificulta el progreso de la picadura o el ataque por resquejamiento. Como consecuencia de ello, disminuye la velocidad de salida del catión por reacción anódica en el interior de la cavidad, favoreciendo una disminución de la acidez local derivada de la hidrólisis del citado catión. En estas condiciones, se produce la nucleación de un elevadísimo número de picaduras o regiones de ataque inicial por resquejamiento que avanzan lentamente. El resultado es un ataque prácticamente generalizado a lo largo de la superficie expuesta.

3.2. Influencia del pH

En general el aumento de pH de 2 a 6,5 produce un aumento de la tendencia a la nucleación y crecimiento del ataque localizado, tanto en medios que contienen Cl^- como en medios $\text{Cl}^- + \text{F}^-$. A pH ácidos (2 y 3,5), el material se encuentra dentro de la zona de corrosión de su diagrama de Pourbaix^[24], por lo que la estabilidad de la capa pasiva se reduce. En esta situación, el fenómeno de corrosión generalizada está favorecido y la actividad de la celda activa-pasiva es menor, lo que provoca un aumento de los valores de E_{pic} , E_{res} y E_r . Cuando aumenta el pH (6,5), la actividad de la celda activa-pasiva es mayor y el ataque local está más favorecido, dando lugar a una reducción del valor de los mencionados potenciales.

3.3. Influencia de la temperatura

La temperatura favorece las cinéticas de las reacciones de corrosión, especialmente de la reacción anódica de disolución. La reacción de hidrólisis entre los iones metálicos, procedentes de la reacción anódica, y el agua produce una acidificación local del electrolito dentro de la picadura. Cuando aumenta la temperatura, la velocidad de difusión de los productos de la reacción de hidrólisis (H^+) aumenta, favoreciendo el mantenimiento de un microclima ácido dentro de la picadura que hace que ésta siga progresando. Por ello, al aumentar la temperatura, se produce una disminución en los

valores de E_{pic} , E_{res} y E_r , tanto en medios con Cl^- como en mezclas $\text{Cl}^- + \text{F}^-$.

3.4. Estudio por XPS

La figura 8 muestra el espectro XPS con las contribuciones de carbono, oxígeno, hierro, níquel, cromo y molibdeno. En el espectro correspondiente a la muestra ensayada en $\text{Cl}^- + \text{F}^-$ se observa la línea 1s del flúor. La contribución de oxígeno está asociada a la presencia superficial de óxidos/hidróxidos en la capa pasiva. Para minimizar el efecto que tiene la capa de contaminación adventicia sobre la atenuación de los electrones se utilizaron las líneas 3p del níquel, hierro y cromo y la línea 3d del Mo para calcular las relaciones atómicas. Las líneas 3p del níquel, hierro y cromo aparecen en un intervalo de energías pequeño, entre 70-35 eV como puede observarse en la ventana situada en la esquina superior derecha de la figura 8, por lo que la atenuación será muy similar en todas ellas. Además la energía de separación entre los picos 3d del Mo y 3p del hierro es mucho menor que entre los picos 3d del Mo y 2p del hierro. Por ello la relación Mo/Fe se calculó

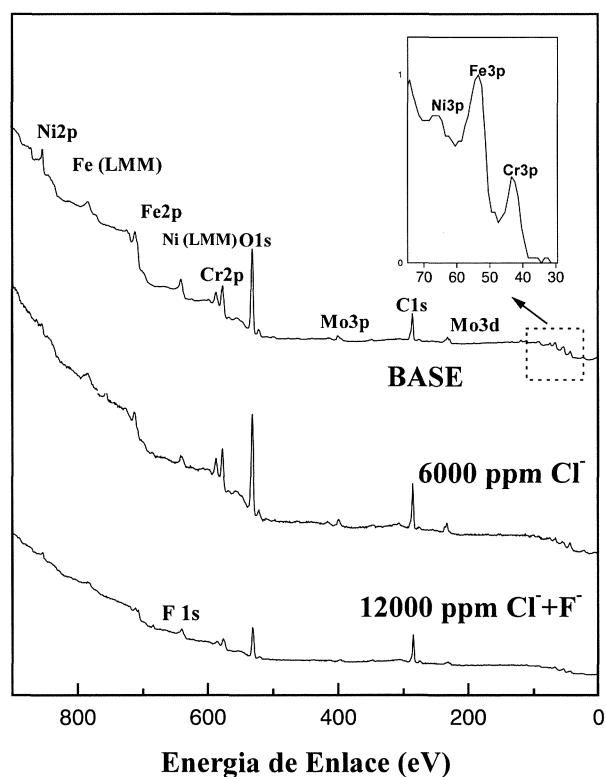


Figura 8. Espectro de XPS en soluciones de 6.000 ppm de Cl^- y 12.000 ppm de $\text{Cl}^- + \text{F}^-$.

Figure 8. XPS survey spectra in 6.000 ppm Cl^- and 12.000 ppm $\text{Cl}^- + \text{F}^-$ solutions.

usando los picos 3p del hierro. En la tabla III se muestra la comparación de las relaciones atómicas obtenidas en la capa pasiva en la muestra original y las tratadas en medios con cloruros y en mezclas cloruro-fluoruro. En general, las relaciones Cr/Fe, Mo/Fe y Ni/Fe aumentan en el material después de someterlo a polarización cíclica en presencia de aniones agresivos. Esto, probablemente, es debido a la disolución selectiva del Fe contenido en la capa pasiva durante el ciclo de polarización.

Las energías de ligadura obtenidas del ajuste de los espectros 2p del hierro, cromo y níquel y 3d del molibdeno, que se muestran en la tabla IV permite identificar las siguientes especies químicas: Fe⁰, Fe³⁺, Cr⁰, Cr³⁺, Ni⁰, Ni²⁺, Mo⁰, Mo⁴⁺, Mo⁵⁺ y Mo⁶⁺. Las especies metálicas no forman parte de la capa pasiva, por lo que las contribuciones correspondientes a Fe⁰, Cr⁰, Ni⁰ y Mo⁰ son debidas a que los electrones penetran en el material, ya que la capa pasiva no tiene espesor suficiente para atenuarlos. Después del tratamiento, se observó un aumento de las relaciones M⁰/Mⁿ⁺. El incremento de esta relación sugiere que disminuye el espesor de la capa de óxido del material.

4. CONCLUSIONES

La presencia de aniones fluoruro, junto con aniones cloruro, en el medio de ensayo favorece el ata-

Tabla III. Relaciones atómicas calculadas del espectro XPS en soluciones de 6.000 ppm de Cl⁻ y 12.000 ppm de Cl⁻ + F⁻

Table III. Atomic ratios calculated from the photoelectron spectra in 6.000 ppm Cl⁻ and 12.000 ppm Cl⁻ + F⁻ solutions

Material		Ni/Fe	Cr/Fe	Mo/Fe
SA	original	0,42	0,81	0,11
	6.000 ppm Cl ⁻	0,40	1,43	0,19
	12.000 ppm Cl ⁻ + F ⁻	0,53	1,09	0,16

Tabla IV. Energías de ligadura (eV) de las especies obtenidas del ajuste del espectro XPS en soluciones de 6.000 ppm de Cl⁻ y 12.000 ppm de Cl⁻ + F⁻

Table IV. Binding energies (eV) of the species obtained from the fit of the photoelectron spectra in 6.000 ppm Cl⁻ and 12.000 ppm Cl⁻ + F⁻ solutions

Fe 2p _{3/2}		Cr 2p _{3/2}		Ni 2p _{3/2}		Mo 3d _{5/2}	
706,8	(Fe ⁰)	573,4-573,6	(Cr ⁰)	852,9	(Ni ⁰)	227,7-227,8	(Mo ⁰)
710,8-711,1	(Fe ³⁺)	576,3-576,8	(Cr ³⁺)	855,4-856,3	(Ni ²⁺)	229,1-229,3	(Mo ⁴⁺)
						230,7-231,7	(Mo ⁵⁺)
						232,8-233,3	(Mo ⁶⁺)

que local del acero inoxidable superaustenítico. En las mezclas Cl⁻ + F⁻ se produce ataque, tanto por picadura como en resquicio, y a temperatura ambiente, a todas las concentraciones de aniones agresivos y pHs de ensayo, excepto a 12.000 ppm de Cl⁻ + F⁻ y pH 6,5 en que se observó un fenómeno de ataque generalizado sobre el material.

El material no sufre ataque localizado (picadura y resquicio) cuando opera a pH 2 a ninguna de las concentraciones de cloruro ensayadas.

Los valores de E_{pic}, E_{res} y E_r disminuyen ligeramente con el aumento de temperatura y concentración de aniones agresivos (Cl⁻ y mezclas Cl⁻ + F⁻), observándose una mayor variación con el aumento de pH de 2 a 6,5.

En general, tanto en medio con cloruros como en los medios que contienen mezclas cloruro-fluoruro, se observa que las diferencias E_{pic}-E_{corr} y E_{res}-E_{corr} son altas y las diferencias E_{pic}-E_r y E_{res}-E_r tienden a cero, cuando el material trabaja a temperaturas cercanas a la TCP y TCR. Esto significa que el material posee una zona de seguridad grande y tiene una elevada capacidad de repasivación cuando sufre ataque localizado.

Los análisis XPS muestran cambios en las concentraciones relativas de los elementos presentes en la superficie del material después de someterlo a polarización cíclica en las condiciones de ensayo más agresivas. Estos cambios pueden ser atribuidos a la disolución selectiva de Fe contenido en la capa pasiva durante el ciclo de polarización. Cuando el material se ensaya en medios que contienen Cl⁻ + F⁻ se produce una disminución del espesor de la capa pasiva, que se asocia a la presencia de ataque generalizado en el material.

Agradecimientos

Los autores expresan su gratitud a la Comunidad de Madrid por la financiación económica de este trabajo (Proyecto MAT 07N/0017/98).

REFERENCIAS

- [1] J. OLSSON, *ACOM* 3 (1990) 1.
- [2] J. OLSSON, *ACOM* 1 (1995) 3.
- [3] B. TODD and J. W. OLDFIELD, *ACOM* 1, 2 (1991) 1-4.
- [4] A.I. ASPHANI and W.L. SILENCE, *Metals Handbook*, 9th ed., Vol. 13, Corrosion, ASM International, Ohio, U.S.A., 1987, pp. 113-114.
- [5] E. OTERO-HUERTA, *Corrosion y degradación de materiales*, Ed. Síntesis, Madrid, España, 1997, pp. 122-124.
- [6] J. SEDRIKS, *Corrosion of stainless steel*, 2nd ed., John Wiley and Sons (Eds.), New York, U.S.A., 1996, p. 102.
- [7] R.D. KANE, *Adv. Mater. Processes* 7 (1993).
- [8] M. LILJAS, *ACOM* 2 (1995) 1-7.
- [9] WALLÉN, M. LILJAS and P. STENVALL, *Proc. of Applications of Stainless Steels'92*, Vol. 1, Stockholm, H. Nordberg and J. Björklund, ASM International, Sweden, 1992, pp. 23-31.
- [10] WALLÉN and A. BERGQUIST, *ACOM* 4 (1997).
- [11] B. WALLÉN, *ACOM* 1 (1998) 1.
- [12] R.M. KAIN, *Corrosion* 40 (1984) 313-321.
- [13] LEMAITRE, A.A. MONEIM, R. DJOUDJOU, B. BAROUX and G. BERANGER, *Corros. Sci.* 34, 11 (1993) 1913-1922.
- [14] C. BLANC and G. MANKOWSKI, *Corros. Sci.* 39, 5 (1997) 949-959.
- [15] M.I. SULEIMAN, I. RAGAULT and R.C. NEWMAN, *Corros. Sci.* 36, 3 (1994) 479-486.
- [16] N.J. LAYCOCK, J. STEWART and R.C. NEWMAN, *Corros. Sci.* 39, 10-11 (1997) 1791-1808.
- [17] A. PARDO, E. OTERO, M.C. MERINO, M. D. LÓPEZ, M.V. UTRILLA and F. MORENO, *Corrosion* 56, 4 (2000) 411-418.
- [18] P.M.A. SHERWOOD, *Practical Surface Analysis*, Vol. 1, 2nd ed., D. Briggs and M.P. Seah, Wiley (Eds.), Chichester, U.K., 1990, p. 547.
- [19] J.E. CASTLE, R. KE and J.F. WATTS, *Corros. Sci.* 30 (1990) 771.
- [20] W.H. PRESS, B.P. FLANNERY, S.A. TEUKOLSKY and W.T. VETTERLING, *Numerical Recipes*, Cambridge University Press, Cambridge, U.K., 1989, p. 294.
- [21] D.A. SHIRLEY, *Phys. Rev.*, B5 (1972) 4709.
- [22] C.D. WAGNER, L.E. DAVIS, M.V. ZELLER, J.A. TAYLOR, R.M. RAYMOND and L.H. GALE, *Surf. Interface Anal.* 3 (1981) 211.
- [23] J.H. WANG, C.C. SU and Z. SZKLARSKA-SMIALOWSKA, *Corrosion* 44, 10 (1988) 732-737.
- [24] M. POURBAIX, *Atlas D'équilibres électrochimiques*, Gauthier-Villars & C^{ie}, Paris, France, 1963, p. 314.