

## **IMPLEMENTACIÓN NOVEDOSA DEL USO DE LA TÉCNICA EPR - IN SITU (REACTIVACIÓN ELECTROQUÍMICA POTENCIODINÁMICA) PARA DETERMINAR FENÓMENOS DE SUSCEPTIBILIDAD POR CORROSIÓN INTEGRANULAR EN ACEROS INOXIDABLES EXPUESTOS A ALTAS TEMPERATURAS**

**N. Muñoz <sup>(1)</sup>, Y. Pineda <sup>(1)</sup> E. Vera <sup>(1)</sup>, H. Sepúlveda<sup>(1)</sup>, y  
Andreas Heyn <sup>(2)</sup>**

(1) Grupo de Integridad y Evaluación de Materiales GIEM. Escuela de  
Metalurgia.

Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, COLOMBIA.

(2) Universidad de Magdeburg, ALEMANIA, Grupo de Corrosión.

giem.uptc@gmail.com

### **RESUMEN**

*Los aceros inoxidables austeníticos (18 % Cr), son muy utilizados en piezas que van a ser puestas en servicio a temperaturas entre 450 y 900 °C (intercambiadores de calor). En este intervalo de temperaturas se produce sensibilización en los límites de grano, siendo este un factor clave para que se presenten fenómenos de corrosión intergranular. Para evitar este fenómeno se recurre a la adición del Niobio como elemento aleante en un intervalo entre 0.3 a 0.8% en el proceso de fabricación, el cual logra impedir que el carbono, presente en el acero se combine con el Cromo, evitando así la formación de carburos. Para evaluar el comportamiento corrosivo de un acero inoxidable y su susceptibilidad frente al ataque intergranular se ha desarrollado un método electroquímico de aplicación in-situ, que permite detectar el grado de sensibilización de estos aceros. Este trabajo muestra, la potencia de la técnica para evaluar el efecto inhibitorio del Niobio en evitar la formación de carburos de Cromo en los límites de grano de un acero 18% Cr, además muestra la potencialidad de la técnica para determinar el grado de susceptibilidad que pueden tener estos aceros para que se presente corrosión intercrystalina.*

### **Tópico 2: Materiales metálicos**

**Palabras clave:** EPR, corrosión, aceros, SCC.

## 1. INTRODUCCIÓN

El acero AISI 347 es un acero inoxidable austenítico austenítico con 18 % Cr y 10 % de Ni y adición de Niobio, usado comúnmente en la industria química en piezas de servicio a temperaturas entre 450 y 900°C como calderas, intercambiadores de calor y piezas fabricadas mediante soldadura <sup>[1]</sup>. En este intervalo de temperatura se produce sensibilización, es decir, se forman carburos de cromo en los límites de grano, empobreciéndose el cromo en estos límites respectivamente. La ausencia de cromo ocasiona un ataque selectivo de la matriz ferrosa generando susceptibilidad del acero a la llamada “**corrosión intercrystalina**”, la cual ocurre por el debilitamiento de los límites de grano, que hace que el grano mismo pierda cohesión y se incuben procesos de agrietamiento que transcurren a lo largo de los límites de grano. Una de las dificultades de este fenómeno es evaluar en una planta e in-situ, el grado de susceptibilidad que los aceros de la planta presentan, principalmente aquellos que han estado sometidos a altas temperaturas en sus procesos operacionales, ya que el efecto de la temperatura hace que en estos límites de grano se precipiten carburos de cromo, lo que ocasiona una disminución de cromo puro en estos límites y por tanto una pérdida de protección anticorrosiva <sup>[2,3,4,5]</sup>. La técnica que aquí se presenta, es novedosa en el sentido, que permite evaluar directamente en la planta el grado de formación de estos carburos de cromo. La técnica EPR visualiza la formación de estos carburos de cromo mediante un proceso de ataque electroquímico, usando para ello una polarización potenciodinámica – cíclica. Esta técnica permite cuantificar el grado de sensibilización, es decir de formación de carburos de cromo que presenta los aceros. Con el fin de mostrar la potencia de la técnica, se realizaron experimentos en acero AISI 347 fabricados con diferentes concentraciones de Niobio, ya que es conocido en la literatura que el Nb, es un agente estabilizador y que inhibe el proceso de precipitación de carburos en los límites de grano <sup>[6,7,8]</sup>.

La técnica EPR permitió evaluar el grado de estabilización que brindaba las diferentes concentraciones de niobio, la cual permitió establecer una parametrización de las curvas obtenidas respectivamente. Este método tiene el gran atractivo de actuar de manera no destructiva sobre aceros inoxidables, lo cual lo hace aplicable a estructuras e instalaciones en servicio, proporcionando información rápida y confiable debido a la corta duración del ensayo <sup>[9,10,11,12]</sup>.

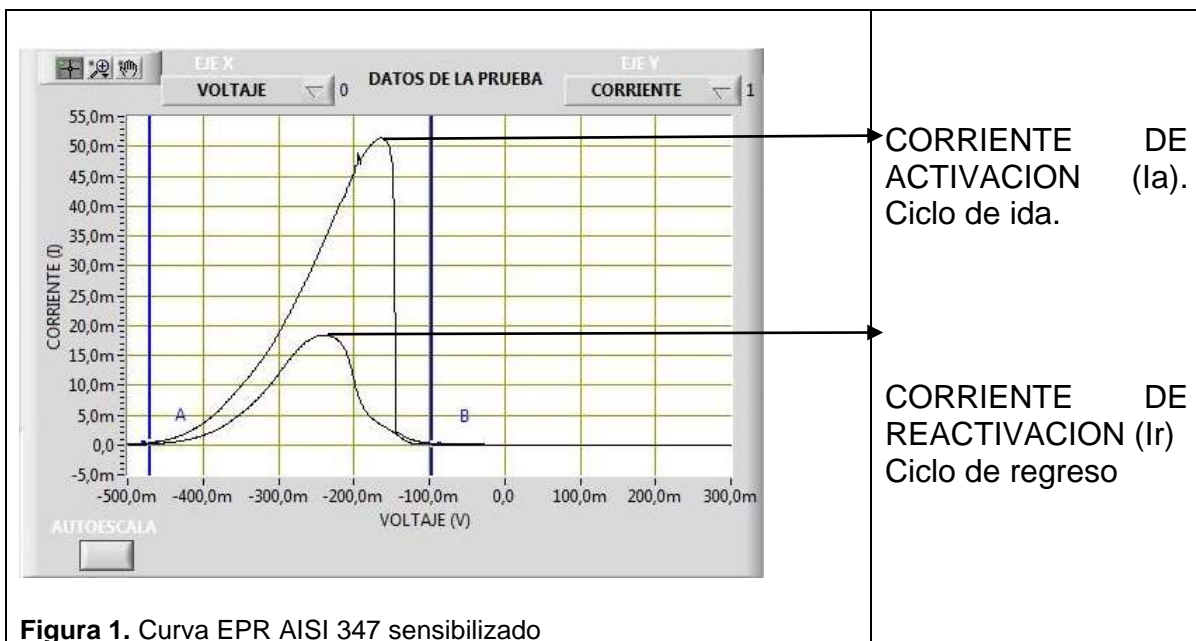
Para la implementación de la técnica, se implementó un módulo en el potencióstato PG-TEKCORR v 4.1. Este potencióstato está basado en software de instrumentación virtual Lab-View, lo cual permite de manera fácil, implementar nuevas estrategias de medición <sup>[13]</sup>.

## 2. DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA EPR

La técnica EPR, es una técnica electroquímica, que realiza una polarización cíclica potencio dinámica en un rango de polarización de -500 mV a +300 mV respecto al potencial de corrosión, a una velocidad promedio de 2 mV/s. El electrolito de soporte en la celda electroquímica debe ser el llamado “*electrolito de activación*” compuesto de 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+ 0.01M KSCN. La curva se inicia en un potencial catódico (-500 mV) en dirección al potencial mas anódico (+300 mV), durante el trazado de la curva y en el punto correspondiente al potencial del Fe, aparece un pico de corriente, correspondiente a la oxidación del Fe (corriente de activación). A potenciales mas positivos el cromo actúa y crea una película de óxido de cromo (película pasiva), notándose una disminución de la corriente a pesar que se avance hacia potenciales mas anódicos. Cuando ocurre el ciclo de reverso (reactivación), se presentará nuevamente un pico de oxidación del Fe (pico de corriente de reactivación) mucho más pequeño, solo en aquellos aceros, que en el límite de grano se ha empobrecido el cromo, debido a la formación de carburos de cromo, hace que esta zona de los límites no este pasivada y sea nuevamente atacada en el ciclo de regreso (reactivación) y aparezca el pequeño pico de corriente asociado a la oxidación de hierro solo en los límites de grano.

La intensidad en corriente del pico de reversa determina el grado de sensibilización del acero.

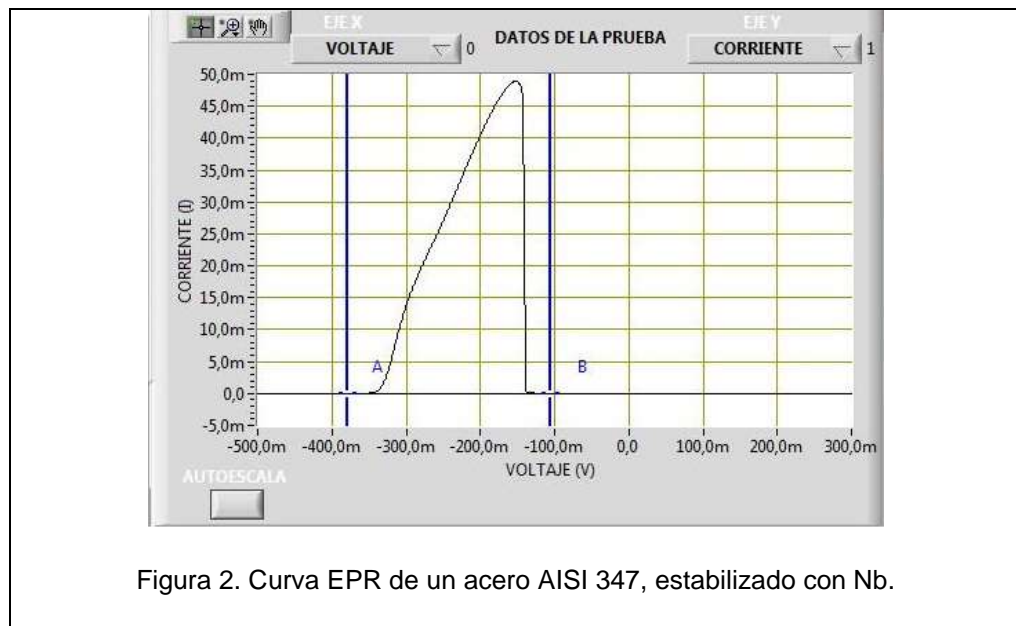
En la figura 1. Se puede observar una curva EPR característica para un acero AISI 347 sensibilizado (con formación de carburos de cromo en los límites de grano).



De esta curva se puede observar lo siguiente: En el ciclo de ida (activación), se observa un pico de corriente del orden de los 50 mA, el cual corresponde a la oxidación del Fe. Se observa además que la corriente cae a valores casi nulas (formación de capa pasiva) a pesar de seguir polarizándose anódicamente el material.

En el ciclo de regreso (reactivación), aparece un pico de corriente, del orden de los 15 mA, alrededor de un potencial de -250 mV Vs Ag/AgCl. Este pico representa el ataque que ocurre solo en el límite de grano, debido a que este acero había formado carburos de cromo en estos límites y por tanto no hubo formación de capa pasiva estable a lo largo de esta franja del límite de grano.

En la figura 2, se puede observar la misma curva, pero para un acero ISI 347, aleado con Niobio, el cual tiene como efecto evitar la formación de estos carburos de cromo en los límites de grano, y por ende evitar empobrecimiento del cromo.



Se observa de esta curva, que solo existe el pico de ciclo de ida (activación), y no se presenta el pico de regreso (reactivación), debido a que el cromo en el límite de grano está presente y evita el ataque en esta zona.

El tamaño de pico de reactivación varía significativamente con el grado de sensibilización, de tal forma que picos de reactivación altos corresponden a muestras altamente sensibilizadas.

### 3. DESARROLLO METODOLOGICO Y EXPERIMENTACIÓN

#### 3.1 Reactivos y materiales.

El reactivo utilizado como electrolito de la celda electroquímica en las medidas para evaluar el grado de sensibilización fue una solución de 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+ 0.01M KSCN, un electrodo de referencia Ag / AgCl y un electrodo de platino como contraelectrodo.

En la tabla 1 se observan tres muestras de acero ISI 347, con diferente concentración de Nb. Todas las muestra fueron sometidas a un tratamiento térmico a 650 °C durante 300 horas.

**Tabla 1.** Composición química de las muestras

N°	C	N	Cr	Ni	Nb	Mo	Mn	P	S	Si
<b>COMP. 1</b>	0,018	0,033	18,51	10,47	0,356	0,272	1,78	0,024	0,010	0,316
<b>COMP. 2</b>	0,036	0,027	16,80	9,51	0,552	0,009	1,34	0,009	0,012	0,542
<b>COMP. 3</b>	0,074	0,031	18,07	10,85	0,808	0,668	1,26	0,025	0,030	0,531

Se observa de esta tabla, que sustancialmente cambia el Nb como elemento aleante nuevo, variando desde 0,3% hasta 0,8%.

#### 3.2 Técnicas experimentales.

**Caracterización Química.** Se realizó análisis de la composición química de los aceros, fue realizado utilizando un espectrómetro de emisión por chispa “Q8 MAGELLAN”.

**Preparación de muestras.** Las muestras de acero ISI 347 utilizadas para el desarrollo de los ensayos se prepararon metalográficamente con desbaste inicial con abrasivos de carburo de Si en granulometría de 80 hasta 600 µm, empezando por lijas de tamaños grueso (80) hasta llegar progresivamente a lijas 600. Posteriormente a pulido empleando paños (terciopelo), utilizando como material abrasivo para este último, alúmina a 5 micras, con el fin de obtener una superficie especular.

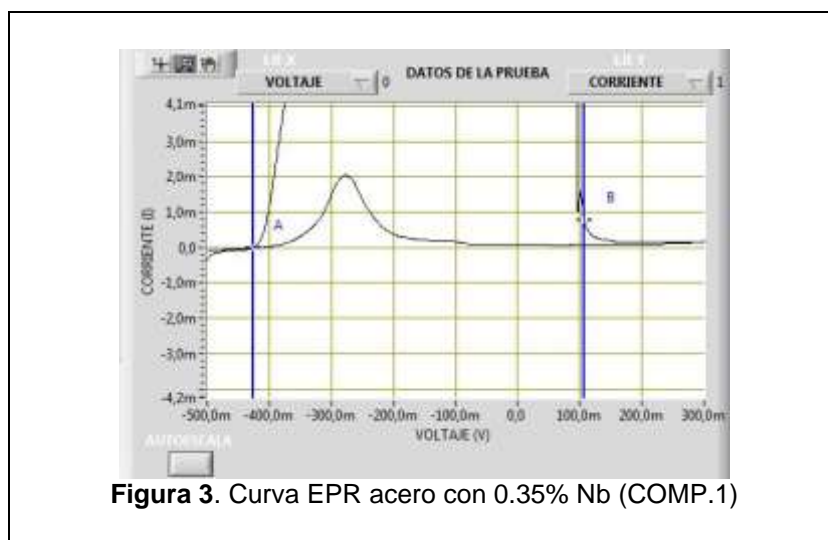
**Caracterización Morfología y Micro - composicional.** Una vez realizadas las curvas electroquímicas EPR, se llevó a cabo una análisis morfológico y de límites de grano, usando un microscopio FEI QUANTA 200 con analizador EDX, para cuantificar la cantidad de cromo en los límites de grano.

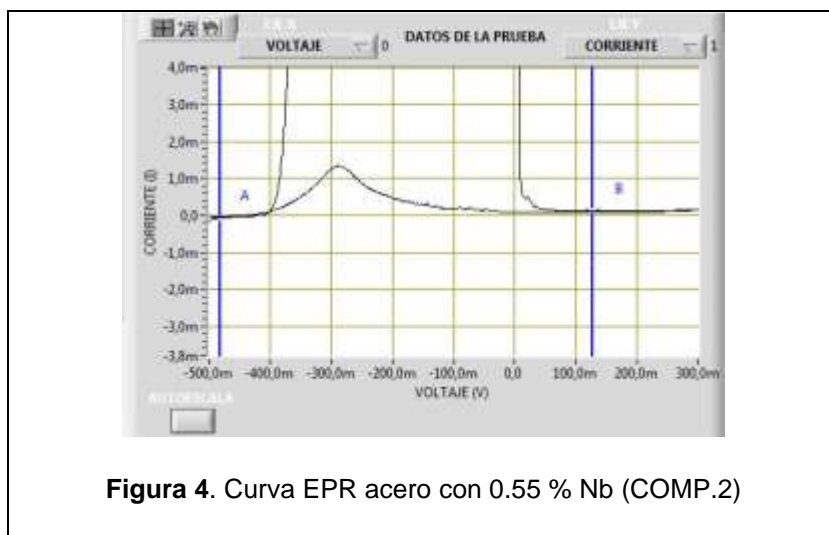
**Curvas electroquímicas.** La evaluación del grado de sensibilización se llevo a cabo desarrollando un equipo Potenciostato portátil PG - TEKCORR 4.1, que permite obtener las curvas EPR por medio de un análisis grafico de las variaciones de densidad de corriente- potencial. Especialmente para la implementación de la técnica, se desarrollo un módulo de análisis basado en el software lab-view, lo

cual permite de manera fácil parametrizar la prueba y hacer los cálculos de picos de corriente de manera sencilla. Todas las curvas se realizaron teniendo en cuenta una polarización cíclica potencio dinámica en un rango de polarización de -500 mV a +300 mV respecto al potencial de corrosión, utilizando un electrodo de referencia de Ag/AgCl, a una velocidad de escaneo de 2 mV/s. El electrolito de soporte en la celda electroquímica utilizado fue 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+ 0.01M KSCN. La curva se inicia en un potencial catódico (-500 mV) en dirección al potencial mas catódico (+300 mV).

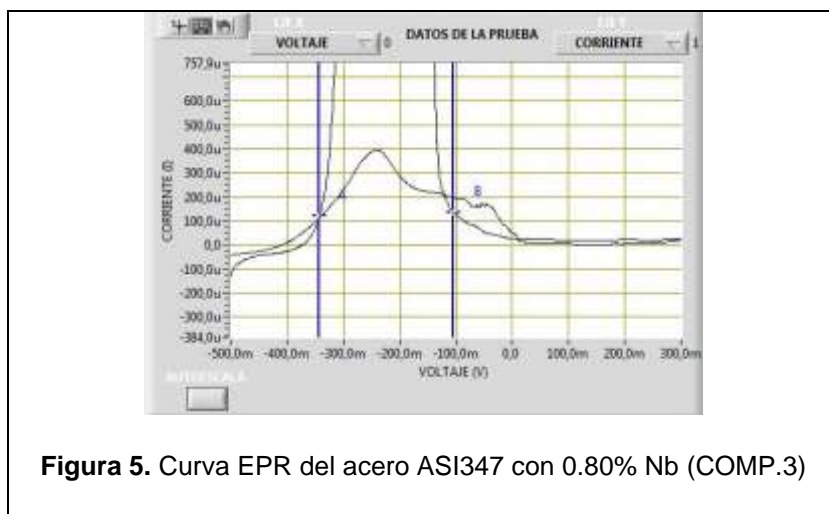
#### 4. RESULTADOS

En las figuras 3, 4 y 5 respectivamente, se puede observar el efecto del Nb en el grado de sensibilización del acero. Estas curvas están amplificadas (zoom), de tal manera que solo muestran el pico pequeño del ciclo de reversa (reactivación), ya que su valor es muy pequeño comparado con el pico de oxidación del hierro sobre toda la superficie (pico de corriente de activación).





**Figura 4.** Curva EPR acero con 0.55 % Nb (COMP.2)



**Figura 5.** Curva EPR del acero ASI347 con 0.80% Nb (COMP.3)

Como se puede observar de esta curvas, el pico de corriente debido a la reactivación (oxidación del hierro presentes en los límites de grano) va disminuyendo a medida que se incrementó la concentración de Nb en la aleación. El Nb actúa como un agente estabilizador e inhibidor de la precipitación de los carburos de cromo en los límites de grano, y por ende del empobrecimiento del Cr en estas zonas. La proporción entre contenidos de Nb y corriente de activación se da en la tabla 2.

Tabla 2. Determinación de los picos de corriente en el ciclo de reactivación.

PROBETA	Contenido de Nb.	Pico de Corriente de Reactivación.
<b>COMP. 1</b>	0,356	2 mA
<b>COMP. 2</b>	0,552	1.3 mA.
<b>COMP. 3</b>	0,808	0.4 mA.

Como se observa de esta tabla, la corriente de reactivación, la cual es el principal parámetro que evidencia si el límite de grano está o no empobrecido en Cromo (si se han formado carburos de Cromo), disminuye en función del contenido de Nb, el cual es un agente estabilizador e inhibidor de la reacción del Cromo, pues en la presencia de este Nb, prima la formación de Carburos de Nb, lo cual que permite que el Cromo este presente, para proteger la matriz de hierro en estos límites de grano.

Si estos resultados se comparan con los reportados en la figura 1, la cual corresponde a un acero que presenta precipitación de carburos de cromo en los límites de grano (corriente de reactivación de 15 mA), se observa que aquellos aceros que se han empobrecido en Cromo en el límite de grano, presentan un pico de corriente de reactivación 3 órdenes de magnitud mayor. Lo cual da suficiente evidencia que ese material podría sufrir corrosión intergranular o SCC.

Se concluye, que mediante la aplicación de la técnica EPR (reactivación electroquímica), se pudo observar que el Nb actúa como agente inhibidor en la precipitación de los Carburos de Cromo en los límites de grano, cuando este acero está sometido a altas temperaturas durante largos procesos de operación en planta. El factor de precipitación está asociado con la corriente de reactivación. Que la corriente de reactivación sea mayor o muy alta (entre los 3-15 mA), significa que en los límites de grano se ha perdido la presencia de cromo (por formación de Carburos de Cromo) y por ende en el ciclo electroquímico de reactivación se ataca preferencialmente la matriz de hierro en estos límites de grano.

Con el fin de observar metalográficamente los resultados obtenidos mediante la técnica EPR (reactivación electroquímica), se presentan los resultados de análisis microscópico de la micro estructura una vez realizada la curva EPR y además, un análisis EDX del contenido de cromo en los límites de grano para cada microestructura presentada. Fotos 1,2 y 3; Figuras 6,7 y 8 respectivamente.

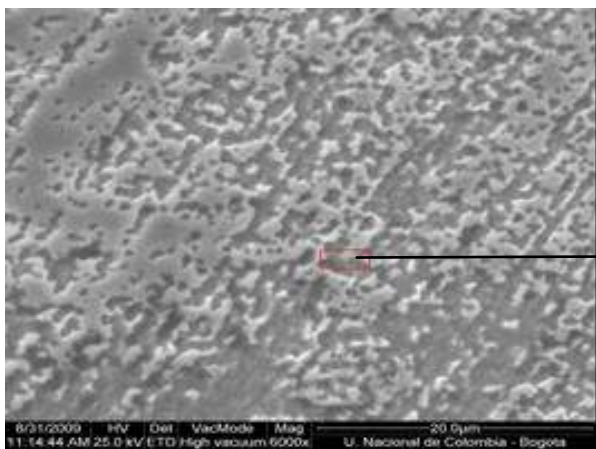


Foto 1. Metalografía del acero AISI 347, con 0.35% de Nb (COMP.1), una vez realizada la curva EPR

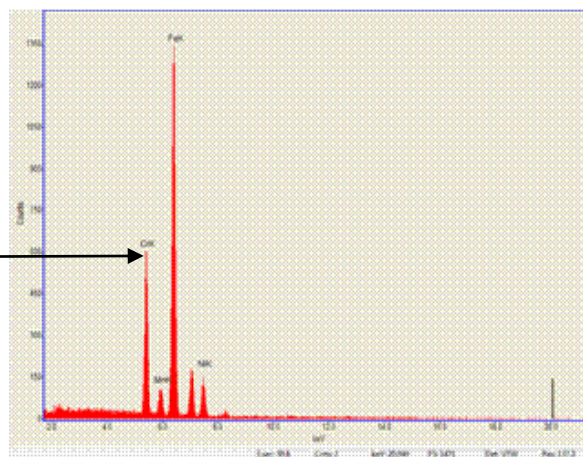


Figura. 6 Espectro EDX, que caracteriza el contenido de Cromo en el límite de Grano de la probeta COMP.1

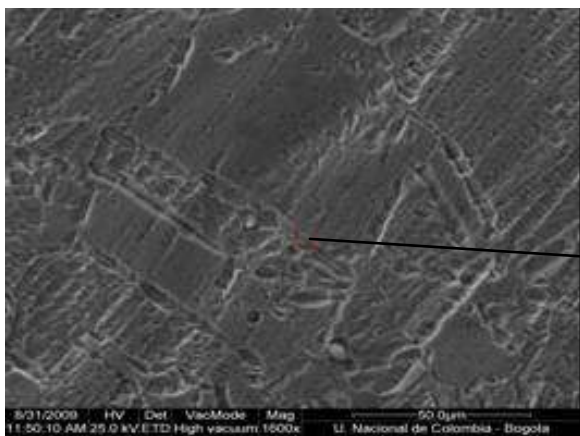


Foto 2. Metalografía del acero AISI 347, con 0.55% de Nb (COMP.2), una vez realizada la curva EPR

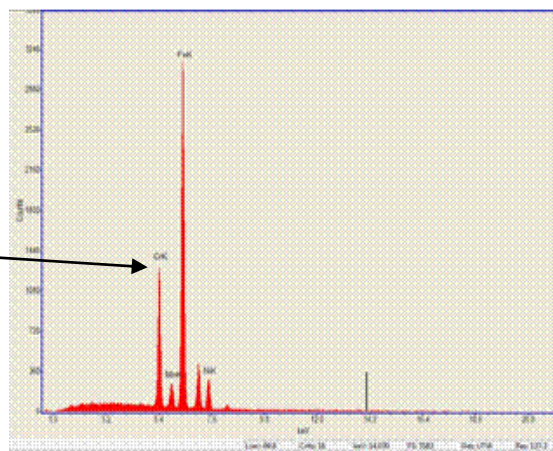


Figura. 7. Espectro EDX, que caracteriza el contenido de Cromo en el límite de Grano de la probeta COMP.2

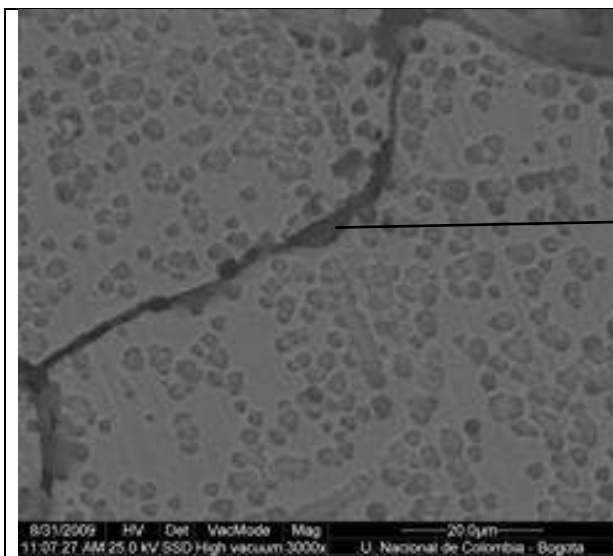


Foto 3. Metalografía del acero AISI 347, con 0.80% de Nb (COMP.3), una vez realizada la curva EPR

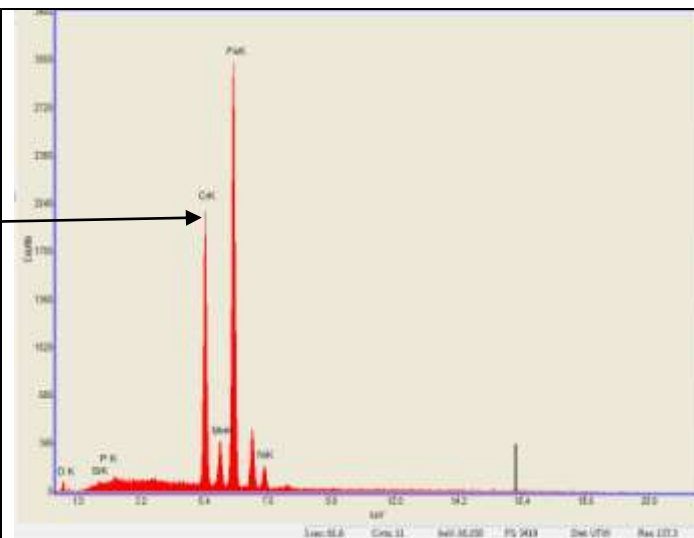


Figura 8. Espectro EDX, que caracteriza el contenido de Cromo la probeta COMP.3

Mediante la sonda EDX del equipo, se llevó a cabo un microanálisis químico del contenido de Cromo, una vez realizada la curva electroquímica EPR, y obtenido los resultados que se reportan en la tabla 3. Los espectros EDX muestran que el contenido de Cromo se incrementa a medida que hay mayor cantidad de Nb en la aleación, lo cual es coherente con las corrientes de reactivación determinadas con la técnica EPR. En la tabla 2.

Tabla 3. Contenido de Cromo en los límites de grano, una vez realizada la prueba EPR.

PROBETA	Contenido de Nb.	Análisis químico del Cromo (en cuentas).
<b>COMP. 1</b>	0,356	600
<b>COMP. 2</b>	0,552	1300
<b>COMP. 3</b>	0,808	2040

Como se puede observar de este análisis microestructural, el contenido de Cromo como elemento aleante se mantiene en mayor grado en aquellos aceros que contienen mayor cantidad de Nb, como agente estabilizante e inhibidor de los Carburos de Cromo respectivamente. Los análisis EDX permiten demostrar la presencia de Cromo como aleante en los límites de grano, lo que indica, que a pesar de haber sometido a alta temperatura no ha ocurrido un proceso de sensibilización del acero (formación abundante de Carburos de Cromo).

## 5. CONCLUSIONES.

El presente trabajo pudo demostrar, que la aplicación de la técnica EPR (Reactivación electroquímica), permite de manera clara determinar el grado de sensibilización (precipitación de Carburos de Cromo en los límites de grano) de aceros del tipo AIS 347, los cuales son típicos en aplicaciones de reactores y equipos que operan a altas temperaturas (entre 600 y 800 grados Celsius).

Se pudo demostrar el efecto que el Nb, como aleante en el acero tiene, como agente inhibidor de la precipitación de estos carburos. Se observa que a mayor cantidad de Nb, se mantiene estable la concentración de Cr en los límites de grano.

El módulo EPR desarrollado, está basado en software de instrumentación virtual (Lab-View), el cual es muy flexible para configurar los parámetros de la curva y además para el análisis de los picos de activación y reactivación, para calcular de una manera sencilla el factor de sensibilización, dado en porcentaje de sensibilización. Este módulo está montado en un potenciostato portátil, el cual permite desarrollara los trabajos directamente in-situ.

La técnica EPR, es una técnica no destructiva, y permite de manera mas precisa y exacta que cualquier otra técnica (metalografía in-situ), determinar directamente en las tuberías instaladas, el grado de sensibilización que tienen, y por ende poder predecir posibles problemas o probabilidades de falla que se puedan presentar por corrosión intercrystalina o procesos de incubación de micro-grietas asociadas a mecanismos de "Stress Corrosion Cracking".

## 6. BIBLIOGRAFIA.

- [1] **Herbsleb, G.:** , Prüfung der Beständigkeit gegen selektive Korrosion nichtrostender Stähle (DIN 50 914, SEP 1877 DIN 50 921); Nickelwerkstoffe (SEP 1877); Kupferwerkstoffe (ISO/6509)" „Korrosionsschutz durch Information und Normung – Kommentar zum DIN-Taschenbuch 219", Schriftenreihe der Arbeitsgemeinschaft Korrosion e.V., Hrsg.: Fischer, W., Verlag Irene Kuron, 1988, S. 95-128
- [2] **Herbsleb, G.; Schüller, H.-J.; Schwaab, P.:**„Ausscheidungs- und Korrosionsverhalten unstabiler und stabiler 18/10 Chrom-Nickel-Stähle nach kurzzeitigem sensibilisierenden Glühen" Werkstoffe und Korrosion, 27 (1976), S. 560-568

- [3] **Schilling, K.**; „Selektive Korrosion hochlegierter Stähle“ Dissertation, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Magdeburg, Institut für Werkstoff- und Fügetechnik, 2005 .
- [4] **Krishnan, K.-N.; Prasad Rao, K.; Srinivas, V.**: Effect of the initial ferrit content on the phase transformation in niobium stabilized austenitic clad metals”, Journal of Material Science 26 (1991), S. 407-411
- [5] **Schultze, S.; Göllner, J.; Panitz, J.**: EPR-Messungen in armgehenden Anlagen” Materials and Corrosion, 54 (2003), S. 958-965
- [6] **Li, L.; Messler, R.-W.**: Dissolution Kinetics of NbC Particles in the Heat Affected Zone of Type 347 Austenitic Stainless Steel, Metallurgical and Materials Transactions A, Volume 33A (2002), S. 2031-2042
- [7] **Källqvist, J.; Andrén, H.-O.**: Development of precipitate size and volume fraction of niobium carbonitrides in stabilized stainless steel, Materials Science and Technology, 16 (2000), S. 1181-1599
- [8] **Sasmal, B.**: “Mechanism of the formation of  $M_{23}C_6$  plates around undissolved NbC particles in a stabilized austenitic stainless steel” Journal of Material Science 32 (1997), S. 5439-5444.
- [9] **Bech, L.**: ”Non-destructive EPR Method in nuclear power engineering” 1<sup>st</sup> International Conference Corrosion and Material Protection, EFC event no. 294, 01.-04.10.2007, Prag, Tschechische Republik
- [10] **Cihal, V.; Blahetova, M.; Kalabisova, E.; Krhutova, Z.; Lasek, S.**: ”Electrochemical Polarization Reactivation Method – EPR-Test Evolution” 1<sup>st</sup> International Conference Corrosion and Material Protection, EFC event no. 294, 01.-04.10.2007, Prag, Tschechische Republik
- [11] **Cihal, V.; Desestret, A.; Wagner, G.-H.**: Zur Entwicklung der elektrochemischen potentiokinetischen Reaktivierungsmethode – des EPR-Tests, Materials and Corrosion, 52 (2001), S. 7-14
- [12] **Cihal, V.; Lasek, S.; Blahetova, M.; Kalabisova, E.; Krhutova, Z.**: ”Trends in the Electrochemical Polarization Potentiodynamic Reactivation Method - EPR” Chem. Biochem. Eng. Q., 21 (2007), S. 47-54

- [13] N. Muñoz, Y. Pineda.: **"EVALUACIÓN MEDIANTE EPR DE SUSCEPTIBILIDAD DEL ACERO INOXIDABLE 347 FRENTE A LA CORROSIÓN INTERGRANULAR"** Tesis de grado de Ingeniero Metalúrgico, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia. (2009).