

CARACTERIZACIÓN DEL FENÓMENO DE CORROSIÓN SOBRE ACERO DE ALTA RESISTENCIA

M.N. Delpupo, B. Demassi, G.A. Mansilla

Departamento Metalurgia, Facultad Regional San Nicolás, Universidad Tecnológica Nacional

Correo electrónico: mdelpupo@frsn.utn.edu.ar

Dirección: Colón 332 (B2900LWH) San Nicolás, Buenos Aires, Argentina.

Tópicos: Materiales, Procesos.



Esta obra está bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).

I. Objetivo

La corrosión se define como el deterioro de un material, resultante de un ataque electroquímico por su entorno, que no solo provoca el menoscabo de la superficie de elementos y estructuras, sino que también reduce su resistencia y sus propiedades mecánicas. Un material es corroído cuando es destruido o deteriorado a través del tiempo debido a una reacción química o electroquímica por el medio ambiente con el cual convive [1]. La resistencia a la corrosión depende de la composición del material y del medio ambiente en particular.

El objetivo de este trabajo es evaluar la acción corrosiva sobre muestras de acero resultfurado de alta resistencia expuestas a niebla salina durante 96 h con apertura de spray mínima.

II. Justificación

La resistencia a la corrosión es una propiedad de importancia ya que este fenómeno ocasiona pérdidas económicas muy importantes, contaminación ambiental, disminución de resistencia mecánica de las estructuras metálicas, entre otras. De esta forma, surge la necesidad de un exhaustivo análisis de este fenómeno natural, para conocer cuáles materiales cumplen con las exigencias para resistir a las condiciones atmosféricas que generan y aceleran su deterioro.

Uno de los métodos actuales para realizar este análisis es el de cámara de niebla salina, sistema capaz de reproducir las condiciones que se manifiestan en diversos ambientes químicamente activos [2]. De esta forma se simulan diferentes ambientes corrosivos, controlando las condiciones de exposición y acelerando el proceso, imitando de la forma más precisa posible el ambiente en el que la pieza cumplirá su trabajo [3,4]. Estas pruebas pueden realizarse tanto en forma natural como a escala laboratorio, en los cuales las condiciones de ataque, composición y medio agresivo son regulables y logradas artificialmente, desarrollándose sobre piezas pequeñas y bien definidas.

Por su parte, los aceros de alta resistencia poseen diversas aplicaciones, como ser el sector automotriz, la industria de la construcción, contenedores de hidrocarburos, entre otros. Dado su amplio uso, es importante tener presente la limitación que estos presentan frente a la corrosión bajo ciertas condiciones [5]. Park y col. [6] mostraron que la baja resistencia a la corrosión por picado que presentaron muestras de acero de alta resistencia se debía a la alta densidad de inclusiones de sulfuro de manganeso. A su vez, es posible que se genere hidrógeno (H) en la superficie del metal como consecuencia de reacciones de corrosión. Los átomos de H se adsorben intersticialmente en la superficie del acero y luego difunden y se recombinan en forma molecular en la interface matriz-inclusión [7], generando presiones tan

elevadas que producen ampollas y/o fisuras llegando a despegarlos de la matriz. Este H generado, bajo consideraciones macroscópicas disminuye apreciablemente la ductilidad del material y, consecuentemente, la tensión de rotura de aquellos materiales endurecidos por deformación.

III. Alcance

La realización de ensayos en el laboratorio ayuda a interpretar cómo afecta el proceso de corrosión a las principales propiedades de un material (tales como resistencia mecánica, elasticidad, etc.) al ser sometido a condiciones ambientales agresivas. En este trabajo se pretende analizar y evaluar la corrosión de aceros resultados de alta resistencia, expuestos a cámara de niebla salina y posteriormente a humedad ambiente durante un periodo correspondiente a 4 meses. Las operaciones seguidas para la realización del ensayo se realizaron en base a lo establecido en la norma ASTM B117 [8] y ASTM G1 [9] que determinan las condiciones principales en las que se debe realizar el ensayo y la limpieza de las muestras para obtener resultados confiables.

IV. Desarrollo del Trabajo

La cámara de niebla salina es un equipamiento diseñado para realizar ensayos de corrosión en forma acelerada, que ofrece un amplio abanico de posibilidades de experimentación. Permite evaluar la corrosión en diferentes materiales, sometidos a severas condiciones ambientales, mediante la formación de una niebla salina a la que se exponen las muestras, controlando las variables involucradas en el proceso.

El ensayo en cámara de niebla salina involucra el pulverizado continuo sobre las muestras de una solución salina, por medio de boquilla, durante un cierto periodo de tiempo, bajo condiciones controladas en el interior de la cámara, simulándose de esta forma el comportamiento de un cierto producto frente a la corrosión [10].

Se utilizaron muestras de acero resultado, composición en Tabla 1, expuestas a una Cámara de Niebla Salina DIGIMESS Modelo QSS-108 empleando una solución neutra al 5% NaCl y apertura mínima de spray.

Tabla1. Composición química del acero % en peso

C	Mn	Si	V	W	Cu	Ti	Cr	N	S	Mo
0,41	1,82	0,15	0,01	<0,045	0,17	0,17	0,16	0,06	>0,088	0,058

La cuantificación de fases resulta en 72% perlita y 28% ferrita con presencia de inclusiones de sulfuro de manganeso MnS mayoritariamente cilíndricos y alargados (tipo II). Previo al ensayo, se mecanizaron y pulieron las superficies de las muestras hasta granulometría 1000, de manera que sean aptas para su exposición dentro de la cámara, Figura 1. Una vez mecanizada la muestra se desengrasan y secan, para poder realizar un pesaje previo al ensayo.



Figura 1. Muestra previa al ensayo.

En este caso, se realizaron ensayos de corrosión acelerada sobre muestras de aceros resultados de alta resistencia, Tabla 2, dentro de una cámara de niebla salina. Se fijaron las condiciones del ensayo en base a la norma ASTM B117.

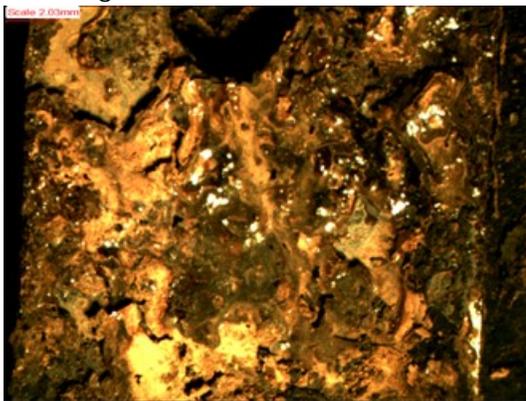
Tabla 2. Muestras ensayadas

Muestra	Tiempo de exposición Corrosión acelerada [h]	Tiempo de exposición Corrosión ambiente
M1	3	4 meses
M2	8	
M3	10	
M4	50	
M5	96	

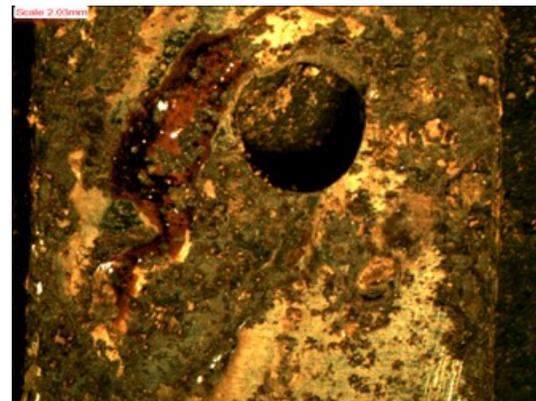
Concluido el ensayo se pesaron las muestras y se observaron los productos de la corrosión en la superficie, Figura 2, en una lupa Olympus SZ61.

Se observa con claridad la formación de una pátina de herrumbre continua de color rojizo, de aspecto poroso y frágil, siendo mayor el espesor del lado expuesto directamente al spray (Figura 2a). En contraposición, sobre el lado opuesto la capa presenta discontinuidades y, en pequeñas regiones, se aprecia al acero base (Figura 2b). Análisis dispersivos en energía de los productos de corrosión determinaron presencia de alta cantidad de O, Fe y Mn en menor magnitud, se supone que se trata de α -FeOOH dado que es más estable que γ -FeOOH. La proporción de α -FeOOH se incrementa en ambientes ácidos acuosos con tiempos de exposición prolongados como indica Kushida [11], quien además indica que el ingreso eventual de H, producto de la corrosión, será más acentuado en la etapa de mayor pérdida de masa. Luego de la exposición a condiciones ambientales la capa de herrumbre obtenida presenta la misma morfología y aspecto que la lograda en corrosión acelerada.

Figura 2. Magnificación 0.67X



(a) Cara frontal expuesta al spray



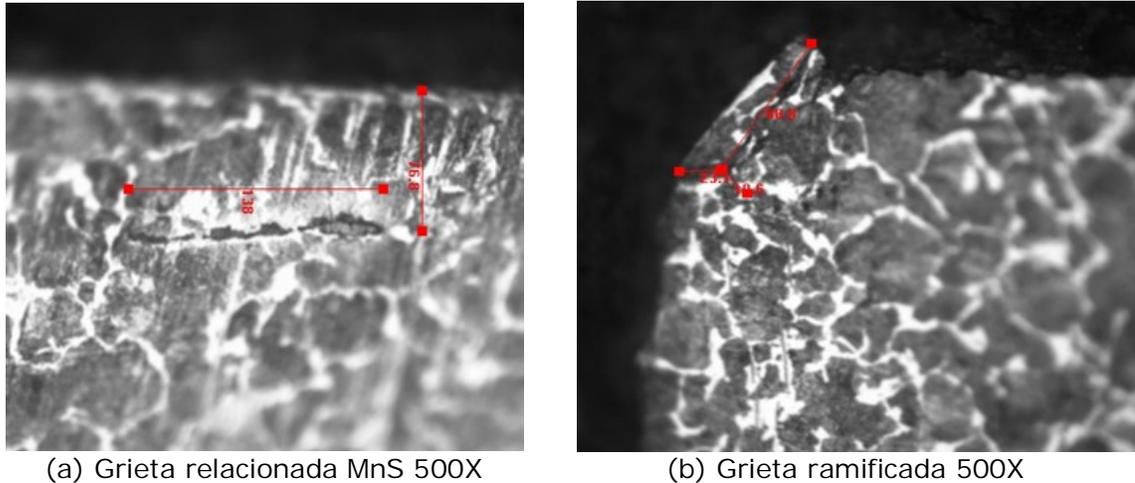
(b) Parte posterior de la muestra.

A continuación, las muestras corroídas se limpiaron mecánica y químicamente con una solución de HCl y hexametilentetramina, sumergiéndolas durante 10 minutos a temperatura ambiente. Luego se procedió al último pesaje de las muestras, para poder determinar la pérdida de masa asociada al proceso de corrosión.

Para ampliar el estudio del fenómeno de corrosión sobre las muestras, éstas fueron expuestas a humedad atmosférica durante 4 meses, repitiendo los pasos de limpieza y pesaje. Para evaluar la corrosión total combinada, se realizó microscopía óptica en Microscopio Olympus GX51 (Figura 3). Se reconocieron grietas subsuperficiales de diferentes morfologías y longitudes en el corte longitudinal. En la figura 3a se muestra el avance de la grieta (138 μm de longitud) hacia el MnS que lo decohesiona de la matriz. Particularmente, esta grieta no partió desde la superficie sino entorno a un sulfuro que se encuentra a 76.8 μm de la superficie.

A su vez, en la figura 3b se indica una grieta ramificada que comienza en la superficie de la muestra y avanza por el grano de perlita. La grieta fue medida longitudinalmente presentando 88.8 μm linealmente y luego se ramifica 23.1 μm y termina con una longitud de 19.6 μm .

Figura 3



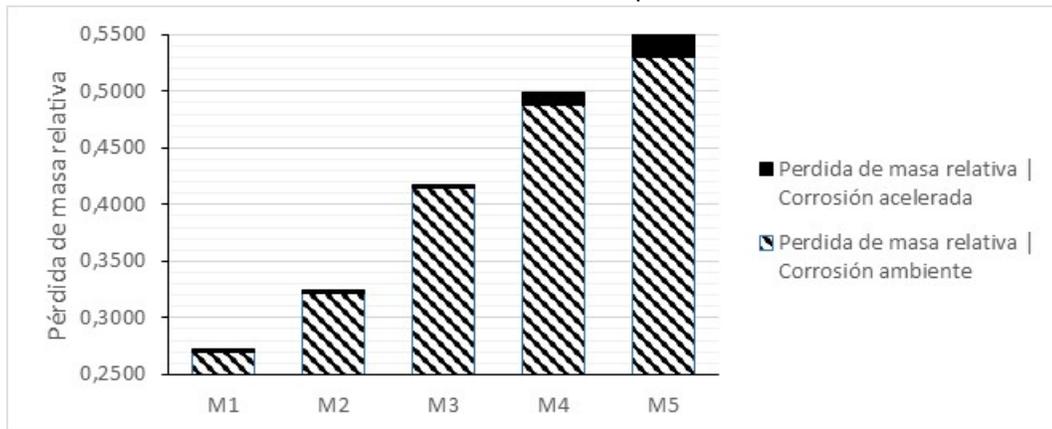
En las muestras expuestas a mayor tiempo en la cámara de niebla salina se identificaron pits de corrosión extendidos (combinación de varios pits pequeños) que se vinculan directamente con grietas de variable longitud hacia el interior. En ocasiones, estas grietas se relacionan con sulfuros decohesionados de la matriz, probablemente debido a atmósferas de hidrógeno generadas durante el proceso de oxidación. Por otra parte, una alta densidad de picaduras, producto de la corrosión, se localizan con mayor densidad en fase ferrítica.

En cuanto a la pérdida de masa (Figura 4) los resultados demuestran que a mayor tiempo de exposición en la cámara de niebla salina, mayor pérdida de masa vinculada a una mayor corrosión del material. Las barras en negro indican la pérdida de masa relativa como producto de la corrosión acelerada de las muestras ensayadas a distintos intervalos de tiempo. Las barras en trama indican la pérdida de masa relativa de las muestras que fueron expuestas a corrosión ambiente durante 4 meses en condiciones normales de laboratorio (temperatura y humedad ambiente), partiendo de las muestras ensayadas a los intervalos de tiempo especificados en cámara de niebla salina. Se verifica mediante este análisis que la pérdida de masa como producto de la corrosión ambiente se potencia en aquellas muestras expuestas a corrosión acelerada para mayores intervalos de tiempo. La muestra M1 expuesta a 3 h de corrosión acelerada y 4 meses de corrosión ambiente, arrojó una pérdida de masa total de 0,2726, es decir del orden del 2% respecto a la masa inicial de la muestra ensayada. Mientras que la muestra M5 expuesta a 96 h de corrosión acelerada y 4 meses de corrosión ambiente, arrojó una pérdida de masa de 0,5566, que corresponde al 4,3% de pérdida de masa respecto a la masa inicial de la muestra.

En concordancia con D. de la Fuente y col [12], ambos tipos de corrosión tienen un efecto sinérgico debido a la acción conjunta de herrumbre y contaminantes que se generan en la superficie del material. Asimismo, durante la exposición en la cámara se generaron pits que

fueron la base para un avance más rápido de los efectos ambientales. La capa de óxido formada crea una micro atmósfera que facilita el avance del proceso corrosivo.

Figura 4. Pérdida de masa relativa en función del tiempo



En relación a la evidencia recogida hasta el momento y la información existente en la literatura, existe gran afinidad entre la fragilización por hidrógeno asociada a la captura de hidrógeno en las inclusiones de sulfuro de manganeso, tal como expresan Inés y Mansilla [13]. Basándose en trabajo anterior [14], verificó que la generación y propagación de grietas responde a la presencia de inclusiones de MnS Tipo II, que conducen a una reducción en la ductilidad y tenacidad del material.

El próximo paso es el estudio del posible atrape de hidrógeno en trampas irreversibles, ya que este se asocia al proceso corrosivo [15]. Los mecanismos de decohesión son fortalecidos por la presencia de hidrógeno (HEDE) [16] ya que el pre requisito es alcanzar una concentración crítica de hidrógeno que genera tensiones en la red y que conduce al fenómeno de decohesión observado en las muestras ensayadas.

V. Conclusiones

Por último, si bien los ensayos en cámara de niebla no describen la situación real provocada por corrosión atmosférica, permite establecer una metodología combinada entre la contaminación natural y la contaminación artificial mediante pruebas dosificadas de laboratorio que posibilitan estimar la corrosión de estos aceros. La corrosión ambiente ocasionada luego del ensayo de corrosión en niebla salina intensificó la pérdida de masa asociada y, con ello, el proceso de deterioro del acero ensayado.

VI. Bibliografía / Referencias

- [1] Daisuke Mizuno (2018). Automotive Corrosion and Accelerated Corrosion Tests for Zinc Coated Steels, *ISIJ International*, Vol. 58, 9, 1562–1568
- [2] N. Eliaz, A. Shachar, B. Tal, D. Eliezer (2002). Characteristics of hydrogen embrittlement, stress corrosion cracking and tempered martensite embrittlement in high strength steels. *Engineering Failure Analysis* 9, 167-184.
- [3] E.S. Ayllon, B. M. Rosales (1986). Corrosión atmosférica Marina de aceros SAE 1010. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, Vol 6. Nos 1 & 2, 49-54.
- [4] C. Córdoba, E. Calvo Henao, J. Ochoa Jaramillo (2007). Diseño y construcción de una cámara de niebla salina para ensayos de corrosión *Scientia et Technica* Año XIII, No 36. 659 p. ISSN 0122-1701.
- [5] A. F. Cadenas, C. A. Pinilla, E. R. Cadena Barahona (2015). Diseño y fabricación de una cámara de niebla salina para realizar ensayos de corrosión, según norma ASTM B117 para el laboratorio de materiales de la Fundación Universitaria Los Libertadores, Bogotá Colombia. Título de Ingeniero Mecánico. Bogotá Colombia. 20 p.
- [6] Il-Jeong Park, Sang-Min Lee, Minwoo Kang (2015). Pitting corrosion behavior in advanced high strength steels. *Journal of Alloys and Compounds* 619:205–210.
- [7] J. Ovejero García (2016). Degradación de los aceros por efecto del H, 43.
- [8] ASTM B117 – 07 (2003). *Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus*. 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States.
- [9] ASTM G1 (1999). *Standard Practice for preparing, Cleaning, and Evaluation Corrosion Test Specimens*. PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959 USA.
- [10] C. Pinzon, T. Hirado (2005). Aspectos de diseño de un equipo de análisis de corrosión por niebla salina” *Scientia Et Technica*, Vol 11. No 29, 157-161. Universidad Tecnológica de Pereira, Colombia
- [11] T. Kushida (2003). Hydrogen Entry into Steel by Atmospheric Corrosion *ISIJ International* 470, Vol. 43, No. 4, 470–474
- [12] D. de la Fuente, B. Chico y M. Morcillo (2005). Simulación en laboratorio mediante ensayos de corrosión acelerada de la presencia y contenido en sales

solubles en los productos de corrosión atmosférica del acero. Rev. Metal Madrid Vol Extr., 438-442.

[13] M. N. Inés, G.A. Mansilla (2013) Effect of hydrogen concentration and MnS inclusions on the embrittlement of a high strength steel. Acta Microscopica Vol. 22, No. 1, 20-25.

[14] M.N. Inés, E. Brandeize (2008). Variables que influyen en la morfología y el comportamiento de las inclusiones de MnS y su relación con la pérdida de ductilidad en caliente de los aceros. Práctica Profesional Supervisada, Carrera Ingeniería Metalúrgica, Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional San Nicolás.

[15] M. Martin, I. Robertson, P. Sofonis (2011). Interpreting hydrogen-induced fracture surfaces in terms of deformation processes: A New approach. Acta Materialia 59:3680-3687.

[16] M.Djukic, G. Bakic, V. Zeravic, A.Sedmak, B.Rajcic (2019). The synergistic interplay of hydrogen embrittlement mechanisms in steels and iron: localized plasticity and decohesion. Engineering Fracture Mechanics, <https://doi.org/10.1016/j.engfractmech.2019.106528>

VII. Anexos

No aplica