

# Corrosión de uniones soldadas de 304L tratadas superficialmente para la industria alimenticia

## Introducción

Los aceros inoxidables son aleaciones de hierro-carbono que contienen un mínimo de 10,5% de cromo. Este aleante permite la formación de una fina película de óxido superficial protector, que otorga las propiedades de resistencia a la corrosión, y se la suele denominar capa pasiva [1].

Los austeníticos son los más ampliamente utilizados, representando aproximadamente el 75% de la producción mundial de aceros inoxidables [2], debido a su buena resistencia mecánica y a la corrosión.

Sin embargo, pueden presentar problemas cuando se someten a temperaturas en el rango de los 480 a 815°C, durante los procesos de soldadura o por condiciones de servicio. Puede generar una microestructura susceptible a procesos de corrosión intergranular, por la precipitación de carburos de cromo que se localizan en los bordes de grano (proceso de sensibilización). Esto genera una deficiencia significativa de cromo en los alrededores de los carburos precipitados, que disminuye la resistencia de la capa pasiva en estas zonas [3].

Por otro lado, durante un proceso de soldadura, se pueden formar óxidos superficiales coloreados, con diferente composición y espesor, según la temperatura que se alcance, el tiempo que dure el proceso, la composición del gas utilizado y su caudal [4].

El proceso de soldadura más usado en la industria, y que produce soldaduras con una alta calidad higiénica, es GTAW. Sin embargo, los defectos superficiales propician una limpieza deficiente y/o retención inadecuada del producto; como ocurre con los óxidos coloreados, que promueven la adhesión de suciedad y dificultan la limpieza [5]. Por esto, uno de los criterios de aceptación usados en la industria para equipos soldados, es una guía visual colorimétrica que está estandarizada en la norma AWS D18.1 y relaciona las ppm de oxígeno del gas de respaldo con la coloración de los óxidos superficiales (una escala de 10 niveles de coloración); la norma del 2020 permite la aceptación de uniones soldadas que estén dentro de los tres primeros niveles y corresponde a las coloraciones generadas por una cantidad menor o igual a 50 ppm.

Por lo mencionado, puede ser necesario realizar tratamientos superficiales luego de los procesos de soldadura, para prevenir problemas de corrosión [6], como los decapados que remueven la película superficial y subsuperficial del material y los pasivados para regenerar la capa pasiva en condiciones controladas; para poder mejorar el desempeño del material

## Desarrollo

Se analizaron probetas soldadas por GTAW de caño de acero inoxidable tipo ASTM A270 - 304L de diámetro de 50,80mm y espesor de 1,37mm, obtenidas con diferentes caudales de gas de respaldo, obteniendo las distintas terminaciones superficiales que se pueden observar en la **Figura 1** para reproducir las calidades típicas que se pueden presentar en la industria de fabricación de equipamientos.

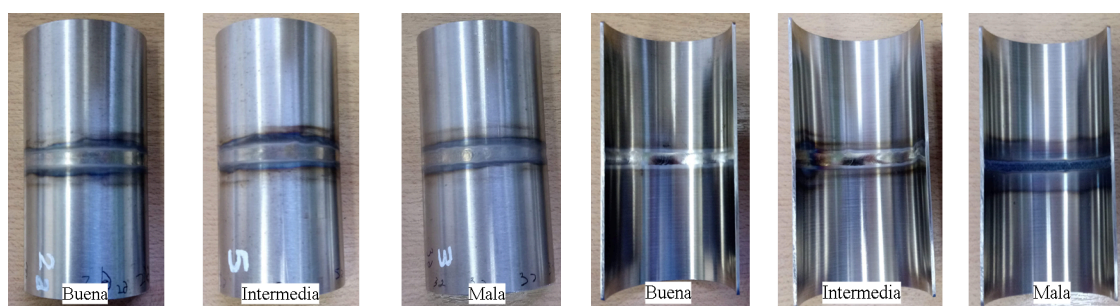


Figura 1: Lado exterior e interior de las probetas.

Se analizaron muestras procesadas con los parámetros óptimos, para obtener la mejor terminación posible ("Buena"); muestras con el procedimiento de soldadura empleado generalmente en la industria, obteniendo una condición "Intermedia"; y muestras realizadas bajo las peores condiciones que se pueden dar en el proceso de soldadura ("Mala").

Sobre estas probetas se realizaron tratamientos superficiales según las normas ASTM A 380 y A 967; para el decapado se utilizó una concentración de 20%  $\text{HNO}_3$  + 4,5%  $\text{HF}$ , con un tiempo de 18 minutos; y para el pasivado una concentración de 32,5%  $\text{HNO}_3$  con un tiempo de 45 minutos; ambos a temperatura de 25°C (temperatura ambiente) y sin agitación.

Para el análisis metalográfico (siguiendo lineamientos de ASTM E-3) se utilizó un microscopio óptico marca Leica modelo DMI8, con una cámara Leica DFC-450C, y el software Leica Application Suite versión 4.9.0 para la captura de las imágenes. Se empleó un aumento de 500x, y el ataque electrolítico empleó un voltaje de 1,5V y ácido nítrico al 60%, durante 10 segundos.

Las mediciones electroquímicas se llevaron a cabo con un potenciostato/galvanostato marca AUTOLAB, modelo 302N y un software de corrosión NOVA 2.1. Se utilizó un electrodo de referencia de  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  y un alambre de platino o barra de grafito como electrodo auxiliar. Cada medida informada se efectuó mínimamente por triplicado o hasta obtener resultados repetitivos.

Las CPC se obtuvieron a temperatura ambiente con un electrolito de  $\text{NaCl}$  a diferentes concentraciones: 3,5%, 0,35% y 0,035% para la condición “Inicial” y de 3,5% para las superficies tratadas. La velocidad de barrido utilizada fue de 5mV/s, con una corriente límite de  $3 \cdot 10^{-5}$  A y un tiempo de reposo de potencial a circuito abierto de 180 segundos. El método se realizó utilizando una jeringa como celda [7] con volumen de 5 ml. La superficie de medición fue de 19,6 mm<sup>2</sup> aprox.

Las curvas de DL-EPR se realizaron con un electrolito de 0,01M  $\text{KSCN}$  + 0,5M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a temperatura ambiente. La velocidad de barrido utilizada fue de 1,67 mV/s, con un barrido de potenciales desde 0 V respecto al potencial de corrosión hasta 344 mV desde el potencial de referencia; y, un tiempo de reposo de 1800 segundos. En cada medida se efectuaron 5 ciclos.

## Resultados

En la observación visual se apreció una mínima variación de color en la superficie exterior de las diferentes muestras en la condición “Incial”, como se aprecia en la **Figura 1**. Del lado interior, se observó que la muestra “Buena” presenta un color plateado, relacionado al parámetro óptimo de caudal para el gas de respaldo; la “Intermedia” tiene una coloración en tonos beige amarillentos, por causa de que el caudal del gas de respaldo disminuyó, por lo tanto la atmósfera reaccionó con el material formando diferentes óxidos; y por último, la “Mala” se observa con una coloración intensa oscura en tonos azul/marrón/negro y es la que se obtuvo con el peor parámetro utilizado para el caudal del gas de respaldo; esto coincide con lo dicho por diversos autores [8][9][10].

Las probetas “Buena” e “Intermedia” se clasifican por debajo del nivel 3 en la escala colorimétrica, por lo que estarían en una condición aceptable según la norma AWS D18.1.

En las tres probetas estudiadas se presenta una microestructura similar; el material base tiene una microestructura austenítica con granos de tamaño irregular y no se encuentran precipitados de carburo de cromo (**Figura 2.a**). En el cordón de soldadura se observa una matriz austenítica con ferrita delta con distintas morfologías (**Figura 2.c**); y en la ZAC un crecimiento de grano austenítico con variación en la morfología y cantidad de la ferrita (**Figura 2.b**), debido al proceso de soldadura.

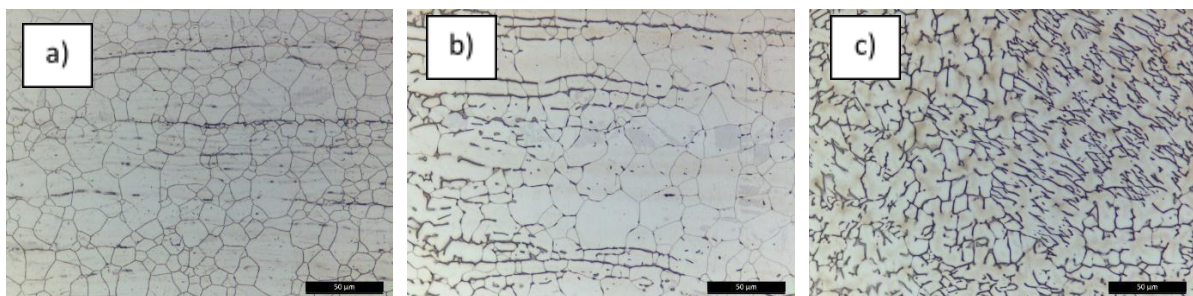


Figura 2: Micrografías a 500x a) Material Base b) ZAC c) Cordón de soldadura.

Los resultados de CPC obtenidos de las superficies exteriores “Iniciales” en 3,5%  $\text{NaCl}$ , son similares entre sí, y se corresponden con el aspecto superficial observado en las probetas. Las curvas presentaron un comportamiento acorde con una disolución activa del material.

Las CPC de la **Figura 3** muestran los resultados obtenidos en la superficie interior de las muestras e indican un comportamiento de disolución activa del material, en todas las probetas y en las concentraciones ensayadas; por esto se procedió a diluir el electrolito sin obtener diferencias en los resultados. Esto se respalda con las investigaciones de diferentes autores [11][12][13].

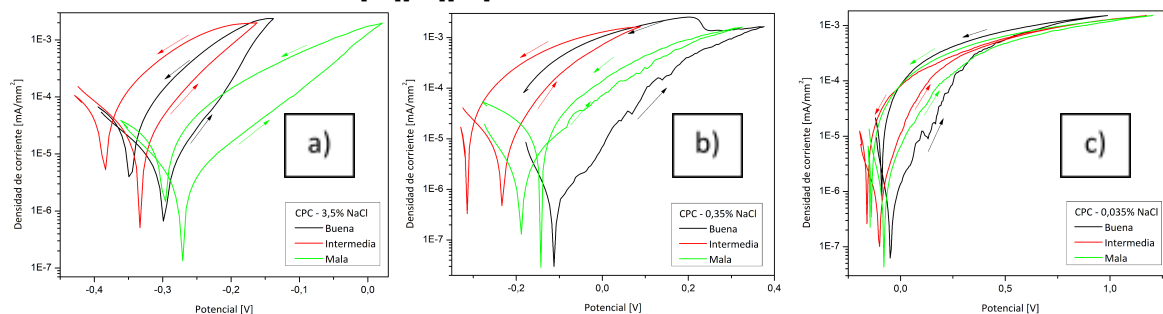
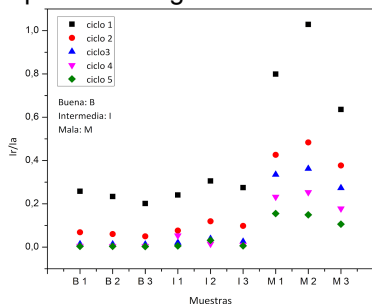


Figura 3: CPC en ZAC interior condición "Inicial"– NaCl a) 3,5% b) 0,35% c) 0,035%.

### Curvas DL-EPR

Las curvas de DL-EPR obtenidas para las superficies exteriores en condición "Inicial" de las probetas presentaron comportamientos similares entre sí, ya que durante la medición, se obtuvieron índices y tendencias semejantes. En el siguiente diagrama (**Figura 4**) se observan los índices obtenidos para las medidas de las curvas DL-EPR del lado interior de las muestras en condición "Inicial"; se nota cómo las probetas "Buena" e "Intermedia" dan mejores resultados de  $I_r/I_a$ , que la muestra "Mala". Así mismo, se aprecia que los índices obtenidos en cada ciclo van disminuyendo, siendo esto más notorio en las probetas "Malas", lo cual podría corresponderse con el espesor y el tipo de óxido generado en cada probeta.



Con esta técnica se pudieron obtener diferencias de comportamiento entre las distintas condiciones, a diferencia de las medidas de CPC con distintas concentraciones de NaCl, mostradas anteriormente.

Figura 4:  $I_r/I_a$  de DL-EPR AW

Se detecta una correspondencia entre los óxidos superficiales analizados y los valores de  $I_r/I_a$ , donde la peor calidad da valores de  $I_r/I_a$  peores (más altos). Incluso en ausencia de sensibilización, los índices obtenidos a partir de la relación de corrientes  $I_r/I_a$  de las curvas DL-EPR presentan valores acordes a un material sensibilizado según la norma ISO 12732.

Figura 4: Relaciones  $I_r/I_a$  en ZAC interior en condición inicial.

Los tratamientos superficiales, siguiendo los lineamientos de ASTM A 380 y A 967, se realizaron de manera satisfactoria y se observó el cambio en el aspecto superficial (**Figura 5**).

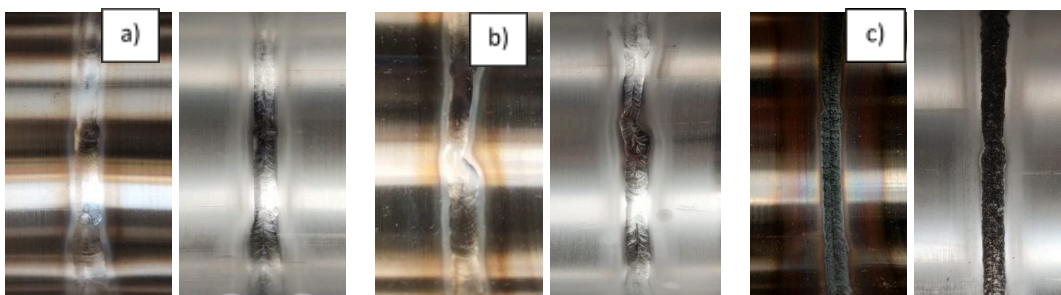


Figura 5: a) "Buena" b) "Intermedia" c) "Mala" - Antes y después de los tratamientos respectivamente.

Los resultados de las CPC post tratamientos superficiales indicaron que la resistencia a la corrosión de la ZAC mejoró significativamente, ya que aumentaron los potenciales de corrosión, y se observó la formación de una capa pasiva en las superficies tratadas (**Figura 6**).

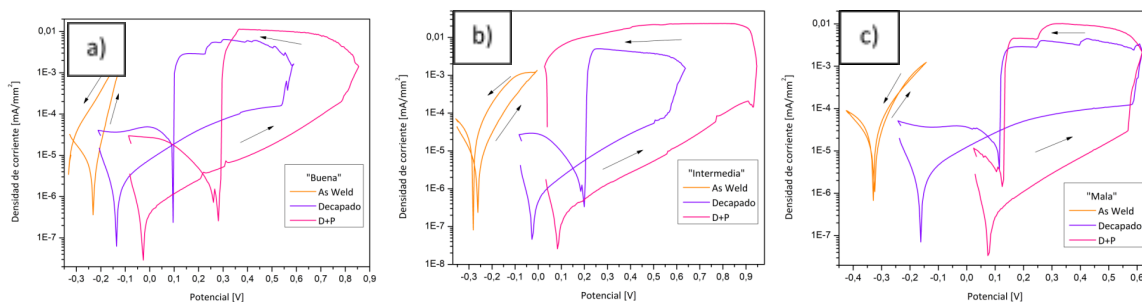


Figura 6: CPC en ZAC interior. a) “Buena” b) “Intermedia” c) “Mala”.

En la siguiente **Figura 7** se muestran los índices de DL-EPR obtenidos luego de los tratamientos superficiales. Se observa una correspondencia entre los índices y las condiciones superficiales.

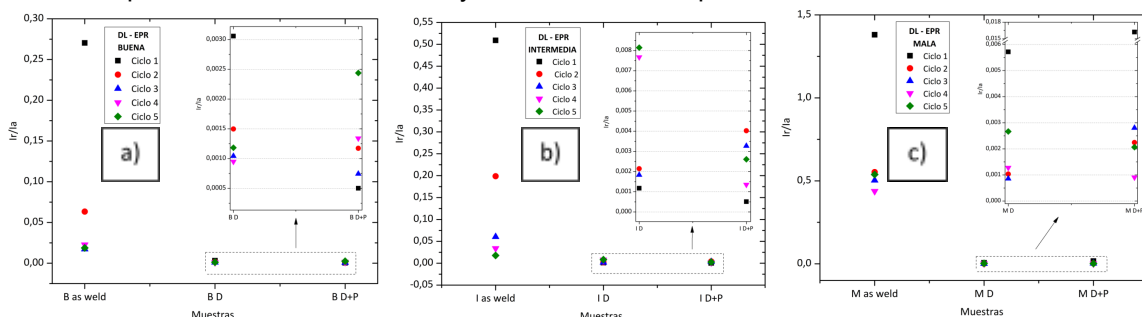


Figura 7: DL-EPR en ZAC interior. a) “Buena” b) “Intermedia” c) “Mala”.

## Conclusiones

El material presenta una microestructura característica de una unión soldada de acero AISI 304L, sin defectos microestructurales que aumenten la susceptibilidad a problemas corrosivos.

Las CPC indican comportamientos de disolución activa de todas las condiciones “Iniciales” evaluadas, esto quiere decir que los óxidos superficiales generados en los procesos de soldadura no son protectores, y que hay una susceptibilidad a procesos corrosivos. Hasta en la condición aceptable en la escala colorimétrica de los óxidos superficiales, la película no es protectora.

Las curvas DL-EPR, que se utilizan habitualmente para determinar estado de sensibilización, mostraron diferentes respuestas frente a las distintas muestras evaluadas, observando además una correspondencia entre las condiciones superficiales de las probetas, con los valores de relación de corriente obtenidos. Estos resultados evidencian la posibilidad de utilizar esta técnica como una herramienta más para la caracterización de óxidos superficiales.

Los resultados obtenidos con la evaluación electroquímica, luego de los tratamientos superficiales, indican que el comportamiento de las probetas analizadas respecto a la resistencia a la corrosión mejora significativamente.

## Referencias

- [1] ASM. (2006). *Metal Handbook Vol. 13 C - Corrosion: Environments and Industries* (pp. 803 - 809).
- [2] Boniardi, M., & Casaroli, A. (2014). *Stainless steel*. Grupo Lucefin Research & Developmente
- [3] Sedriks, A. J. (1979). *Corrosion of stainless steels*. John Wiley & Sons, Inc.
- [4] ASM. (2001). *Welding Handbook - Welding science and technology*.
- [5] European Hygienic Engineering and Design Group. (1993). *Welding stainless steel to meet hygienic requirements*.
- [6] Dewangan, A.K., Patel A.D., Bhadania A.G. (2015). *Stainless Steel for Dairy and Food Industry: A Review*.
- [7] Panindre, A. M., Chang, K. H., Weirich, T., & Frankel, G. S. (2018). *Technical Note: Syringe Cell for Electrochemical Testing*.
- [8] Mahajanam, S., & Heidersbach, K. (2021). *Corrosion Studies of Heat-Tinted Austenitic Stainless Steel*.
- [9] Tippayasam, C., Palomas, J., Wiman, P., & Kaewvilai, A. (2020). *Welded Stainless Steel: Surface Oxidation, Characterization, Hardness and Corrosion Resistance*.
- [10] Higginson, R. L., Jackson, C. P., Murrell, E. L., Exworthy, P. A., Mortimer, R. J., Worrall, D. R., & Wilcox, G. D. (2015). *Effect of thermally grown oxides on colour development of stainless steel*.
- [11] Turner, S., & Robinson, F. P. (1989). *The Effect of the Surface Oxides Produced during Welding on the Corrosion Resistance of Stainless Steels*.
- [12] Von Moltke, T., Pistorius, P. C., & Sandernbergh, R. F. (1992). *The Influence of Heat-tinted Surface Layers on the Corrosion Resistance of Stainless Steels*.
- [13] Ling, L. G., Liu, T. G., Lu, Y. H., & Guo, P. L. (2019). *Investigation of the oxides film on 304L base metal produced during welding process without inert gas shielding*.