

Caracterización microestructural y de resistencia a la corrosión de uniones soldadas de tubos de acero inoxidable austenítico grado higiénico para la industria alimenticia

Microstructural and corrosion resistance characterization of hygienic grade austenitic stainless steel pipe welded joints for the food industry

Presentación: 21/10/2023

Fiamma Gómez

Departamento de Ingeniería, Instituto Nacional de Tecnología Industrial, Buenos Aires, Argentina.
Instituto de Tecnología e Ingeniería, Universidad Nacional de Hurlingham, Buenos Aires, Argentina.
fiamma.gomez@estudiantes.unahur.edu.ar

Pablo Altamirano

Departamento de Ingeniería, Instituto Nacional de Tecnología Industrial, Buenos Aires, Argentina.
paltamirano@inti.gob.ar

Matías Peralta

Departamento de Validación de Equipos y Componentes, Instituto Nacional de Tecnología Industrial, Santa Fe, Argentina.
meperalta@inti.gob.ar

Héctor Pérez

Departamento de Ingeniería, Instituto Nacional de Tecnología Industrial, Buenos Aires, Argentina.
hperez@inti.gob.ar

Resumen

Se realizó la caracterización de uniones soldadas por proceso GTAW de acero inoxidable AISI 304L, grado higiénico, utilizado en industria alimenticia; por métodos electroquímicos y metalografía. Se evaluaron tres calidades de proceso diferentes, para estudiar la influencia de los óxidos coloreados, que se forman durante el proceso, en la resistencia a la corrosión del material. Estos resultados permitirán determinar la calidad de los componentes fabricados actualmente y evaluar la posibilidad de efectuar tratamientos superficiales para mejorar la resistencia a la corrosión, con el objetivo final de aumentar la calidad de los productos y disminuir la necesidad de reprocesamiento.

Palabras clave: Corrosión, DL-EPR, CPC, Soldadura, Acero Inoxidable, Industria Alimenticia.

Abstract

The characterization of hygienic grade welded joints using the GTAW process of AISI 304L stainless steel used in the food industry, was carried out, by electrochemical methods and metallography. Three different process qualities were evaluated to study the influence of colored oxides formed during the process on the corrosion resistance of the material. These results will allow us to determine the quality of the components currently

manufactured and evaluate the possibility of carrying out surface treatments to improve corrosion resistance, with the final objective of increasing the quality of the products and reducing the need for their reprocessing.

Keywords: Corrosion, DL-EPR, CPC, Welding, Stainless Steel, Food Industry.

Introducción

Los aceros inoxidable son el material más utilizado para la construcción de equipos en las industrias de alimentos y bebidas, principalmente debido a su alta resistencia a la corrosión y la facilidad de limpieza para garantizar las condiciones de higiene necesarias (Cramer y Covino, 2006).

Éstos se pueden clasificar en austeníticos, ferríticos, martensíticos, dúplex y endurecibles por precipitación (Cramer y Covino, 2006). Los austeníticos son los más ampliamente utilizados, representando aproximadamente el 75% de la producción mundial de aceros inoxidable (Boniardi y Casaroli, 2014).

Son empleados debido a su buena combinación de propiedades tales como maquinabilidad, resistencia mecánica y a la corrosión (Sedriks, 1989). Sin embargo, estos aceros 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. En dichas temperaturas se puede generar una microestructura susceptible a procesos de corrosión intergranular, debido a la formación de carburos de cromo que precipitan y se localizan preferencialmente 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 (ASM, 2005).

Así mismo, la soldadura de aleaciones de acero inoxidable (un proceso térmico) puede producir una película de óxido o “tinte térmico” compuesto de elementos que se han oxidado selectivamente del metal base, principalmente hierro y cromo. Los defectos y las tensiones dentro de la capa de óxido superficial térmico la convierten en una barrera deficiente contra cualquier medio corrosivo (Elshawesh y Elhoud, 2004; Mahajanam, y Heidersbach, 2021).

Las capas de óxido varían su color, crecimiento y composición de acuerdo con la temperatura de oxidación, por ejemplo, se forman películas ricas en hierro a temperaturas relativamente bajas, ricas en cromo a temperaturas intermedias y, nuevamente, ricas en hierro a altas temperaturas debido a la volatilización del cromo (Von Moltke, Pistorius, y Sandernbergh, 1992; Higginson, Jackson, Murrell, Exworthy, Mortimer, Worrall y Wilcox, 2015; Ling, Liu, Lu y Guo, 2019; ASM, 2006).

También varía su espesor directamente proporcional con el tiempo de oxidación, si se mantienen constantes las condiciones de contorno; como ser el ambiente al cual está expuesto y la temperatura del proceso (Tippayasam, Palomas, Wiman y Kaewvilai, 2020; Higginso et al., 2015). Además, varía con la atmósfera circundante, por ejemplo, es dependiente de la contaminación del gas de respaldo con oxígeno, ya que con un mayor contenido de O₂ (oxígeno) se obtienen películas más gruesas (Mahajanam, y Heidersbach, 2021; Turner y Robinson, 1989). El espesor va a estar relacionado con el color de los óxidos, ya que éste último se da por un fenómeno de interferencia.

Así mismo, la resistencia a la corrosión va a variar dependiendo de la composición de las capas superficiales del material, lo cual no se relaciona con las características internas del mismo, sino con los mecanismos superficiales que ocurren debido a la temperatura del proceso (Von Moltke et al., 1992; Turner y Robinson, 1989). La susceptibilidad al picado va a relacionarse con el contenido de cromo del óxido, su espesor y también, con la reducción de la cantidad de cromo debajo de la película oxidada (Turner y Robinson, 1989; Łabanowski y Głowacka, 2011). Por esto, las soldaduras y las superficies con óxidos coloreados actúan de manera similar frente a la corrosión, donde se reduce la resistencia cerca de la zona de fusión (Turner y Robinson, 1989).

En la actualidad, para la aceptación de las uniones soldadas utilizadas en equipos para la industria alimenticia, se utiliza una guía visual con los distintos niveles de coloración de los óxidos superficiales (coloreados) que se generan durante el proceso de soldadura, esta guía indica la relación entre la coloración y la cantidad de ppm de oxígeno presentes en el gas de respaldo (AWS, 1999).

En general, la corrosividad de los productos alimenticios es menor que la de otros productos químicos; sin embargo, pueden presentar características corrosivas. Los factores que se atribuyen a la corrosividad de los alimentos y bebidas incluyen ácidos orgánicos con pH bajo, cloruro de sodio de moderada a alta concentración y la alta temperatura a la que se procesan algunos alimentos (Cramer y Covino, 2006).

Por los requerimientos de higiene en estos equipos, es necesario un buen proceso de fabricación, que permita la formación de una adecuada capa pasiva en el material, para luego poder garantizar la limpieza y sanitización de los mismos (Cramer y Covino, 2006).

Desarrollo

Se analizaron probetas soldadas por GTAW de caño de acero inoxidable tipo AISI 304L, de tres condiciones finales diferentes que se pueden observar en las Figuras 1 y 2, variando los parámetros operativos (gas de respaldo), para reproducir calidades típicas que se observan en la industria de fabricación de equipamientos.



Figura 1: Vista exterior del caño.

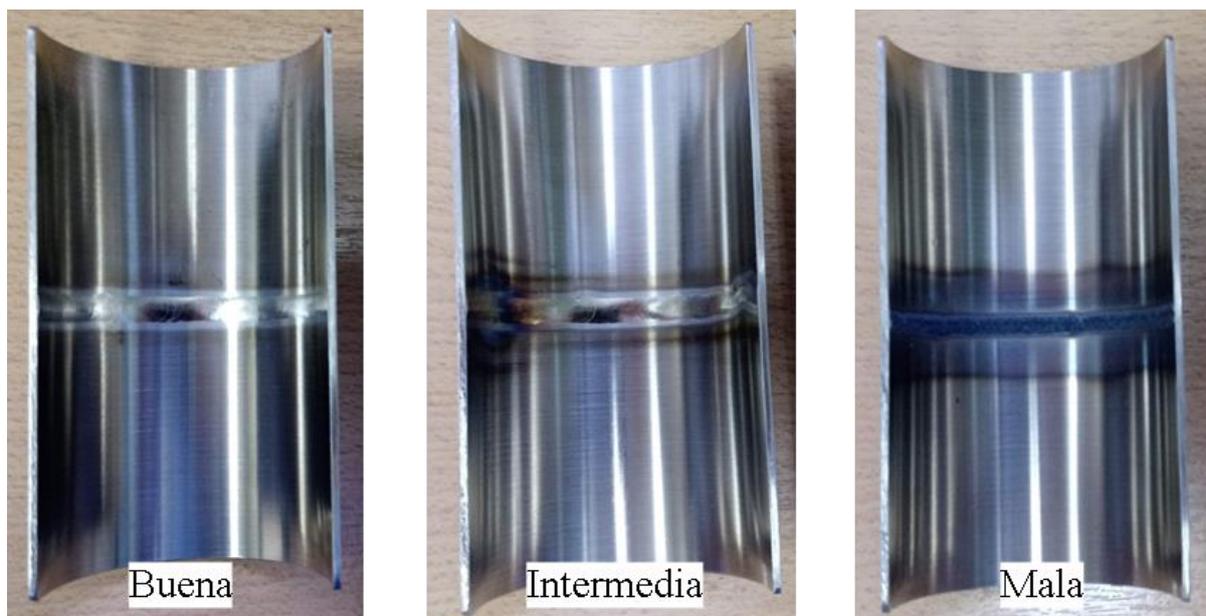


Figura 2: Vista interior del caño.

Se denominaron las probetas de las tres condiciones como “Buena”, “Mala” e “Intermedia”. La muestra “Buena” se procesó con los parámetros óptimos para obtener la mejor terminación posible; la muestra “Intermedia” se realizó con el procedimiento de soldadura empleado generalmente en la industria; y la muestra “Mala” se realizó bajo las peores condiciones que se pueden dar en el proceso de soldadura.

Se ensayaron las muestras por microscopía óptica, para observar su condición microestructural. Se utilizó el 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 tomaron las micrografías con un aumento de 500x.

El procedimiento para la preparación de la muestra, siguiendo los lineamientos de la norma ASTM E-3 (American Society for Testing and Materials, 2001), se inició con el corte de las probetas, luego se realizó la inclusión de estas (Figura 3). Se siguió con la etapa de desbaste y pulido (grueso y fino), pasando por las lijas de granulometría 80 - 120 - 240 - 320 - 400 - 600 - 1000 - 1200 y solución de alúmina 3µm con paño húmedo. Se utilizó un ataque electrolítico con un voltaje de 1,5V y un electrolito de ácido nítrico al 60%, durante 10 segundos para el revelado de la microestructura.



Figura 3: Inclusiones de las probetas “Buena”, “Intermedia” y “Mala” respectivamente.

Se realizaron mediciones electroquímicas, que 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 Ag/AgCl y un alambre de platino o barra de grafito como electrodo auxiliar.

Las curvas de polarización cíclica (CPC) se realizaron con un electrolito de NaCl a diferentes concentraciones: 3,5%, 0,35% y 0,035%, a temperatura ambiente. 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 (Panindre, Chang, Weirich y Frankel, 2018) con volumen de 5 ml. La superficie de medición fue de $19,6 \text{ mm}^2 \pm 0,8 \text{ mm}^2$ aproximadamente.

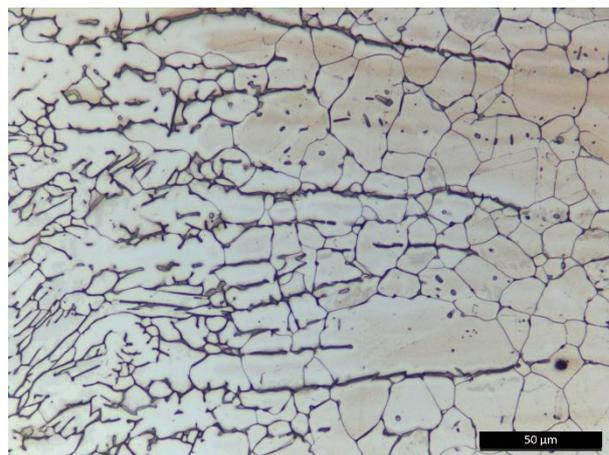
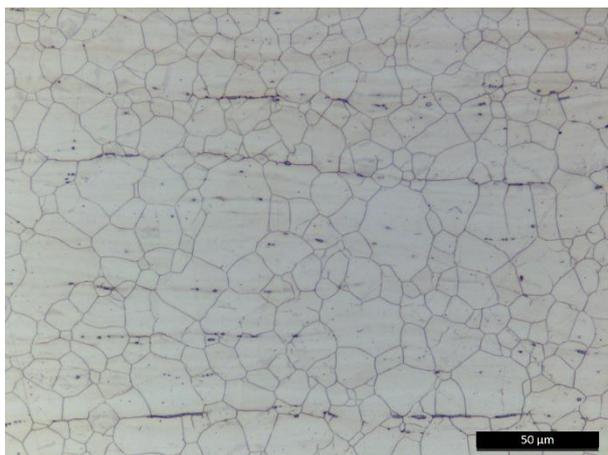
Las curvas de reactivación potenciocinética electroquímica de lazo doble (DL-EPR) se realizaron con un electrolito de 0,01M KSCN + 0,5M H₂SO₄ a temperatura ambiente. La velocidad de barrido utilizada fue de 1,67 mV/s, con un barrido de potenciales desde 0 V respecto al potencial de corrosión hasta 344 mV desde el potencial de referencia; y, un tiempo de reposo de 1800 segundos. En cada medida se efectuaron 5 ciclos. Se realizaron limpiezas catódicas sobre las superficies a ensayar antes de hacer las curvas DL-EPR. Se utilizaron dos tipos de celdas, para las medidas exteriores se empleó un tubo falcon con un oring pegado en un orificio generado en su punta, de esta forma la superficie de medición fue de $50,3 \text{ mm}^2 \pm 0,8 \text{ mm}^2$ y para las mediciones superficiales internas se usó una jeringa de 5ml con un oring pegado en su punta, generando una superficie de medición de $28,3 \text{ mm}^2 \pm 0,8 \text{ mm}^2$ aproximadamente. Se utilizó un luggin para disminuir la caída óhmica.

Resultados

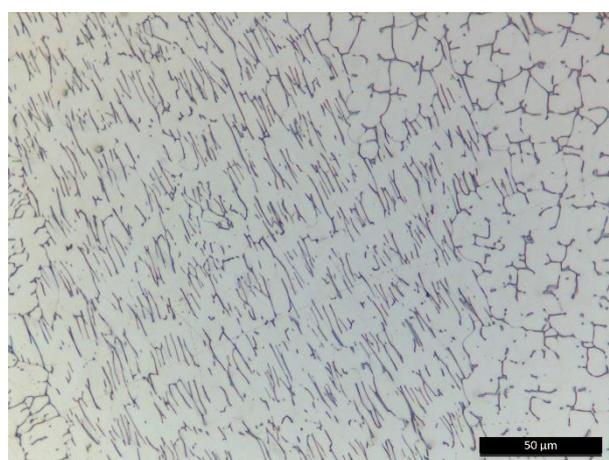
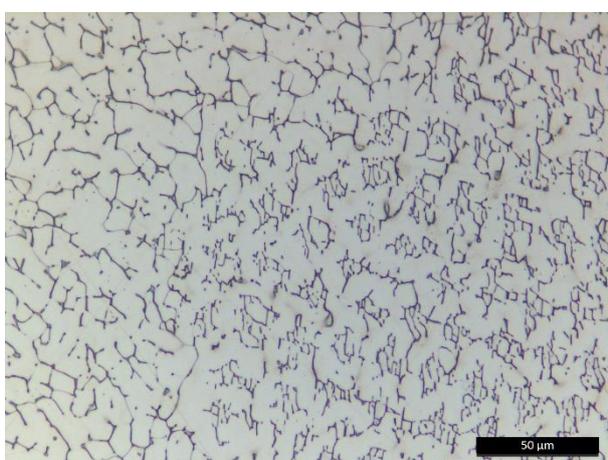
Se realizó una observación visual, donde se apreció una mínima variación de color en la superficie exterior de las diferentes muestras. Por el contrario, del lado interior se observó que la “Buena” presenta un color plateado, que se puede deber a la utilización del parámetro óptimo para el gas de respaldo; la “Intermedia” tiene una coloración en tonos beige amarillentos, por causa de que el gas de respaldo varió, por lo tanto la atmósfera reaccionó con el material formando óxidos; y por último, la “Mala” se observa con una coloración intensa oscura en tonos azul/marrón/negro y se puede deducir que se obtuvo con el peor parámetro utilizado para el gas de respaldo; esto coincide con lo dicho por diversos autores (Tippayasam et al., 2020; Sunil Kumar, Kain, Benerjee, Maniyar, Sridhar, Jitendra y Jatin, 2013; Mahajanam, y Heidersbach, 2021; Turner y Robinson, 1989; Higginson et al., 2015).

En las siguientes imágenes se muestran las micrografías tomadas de las probetas reveladas. En primer lugar, se observan las metalografías obtenidas para la muestra “Buena” del material base (Figura 4), revelándose los bordes de grano austeníticos equiaxiales y una pequeña cantidad de ferrita. En las Figuras 5, 6 y 7 se observan las microestructuras de transición desde el material base, pasando por la ZAC hasta el cordón de soldadura respectivamente. Se observa el crecimiento (aumento de tamaño) de grano austenítico por efecto de la temperatura y cómo va apareciendo y cambiando la morfología de la ferrita, hasta la microestructura del centro del cordón de soldadura.

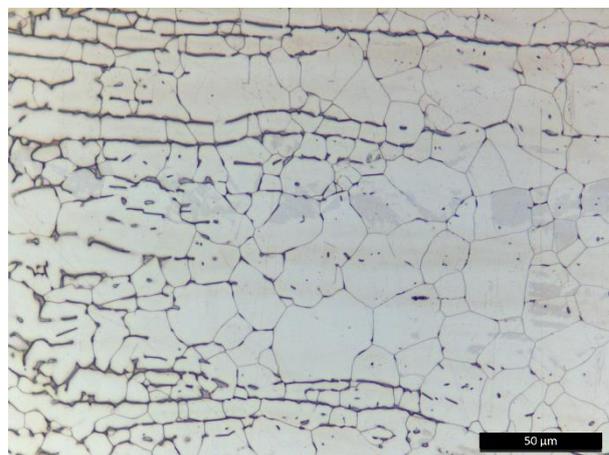
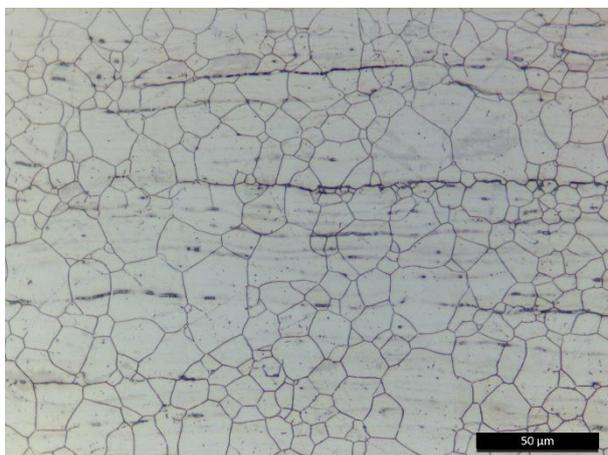
Se repite el comportamiento para las microestructuras de las probetas “Intermedia” (Figuras 8, 9, 10 y 11) y “Mala” (Figuras 12, 13, 14 y 15). Además, no se detectó la presencia de carburos en los bordes de grano.



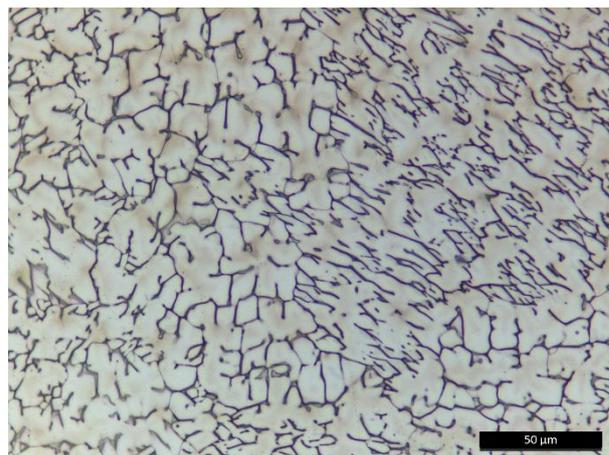
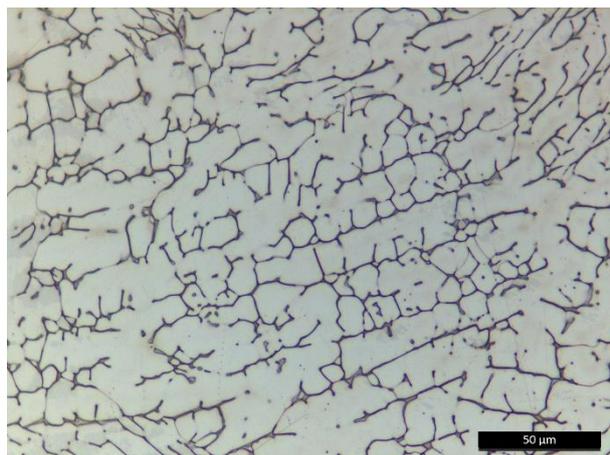
Figuras 4 y 5: Material base y microestructura en zona afectada por el calor – “Buena” - 500x.



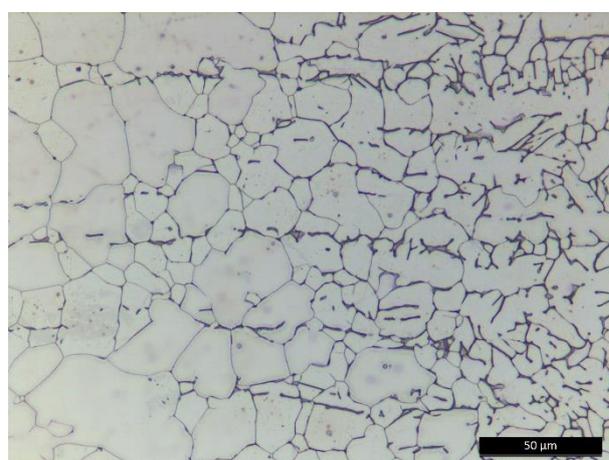
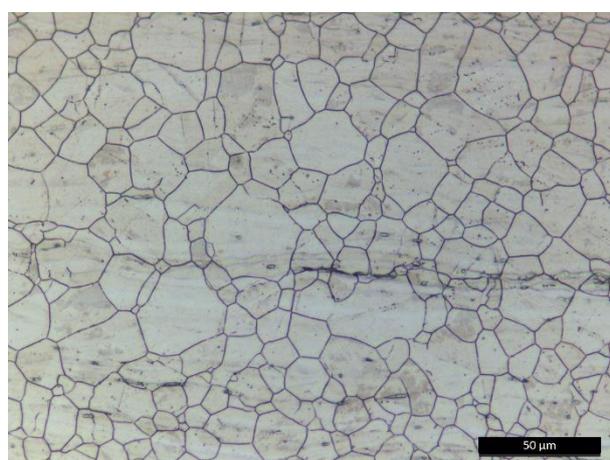
Figuras 6 y 7: Microestructura del cordón de soldadura – “Buena” - 500x.



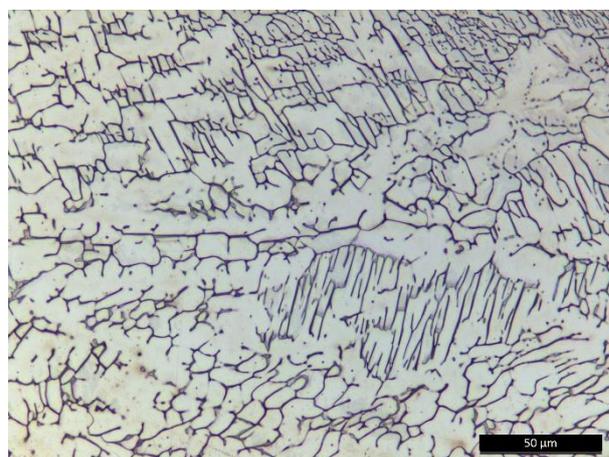
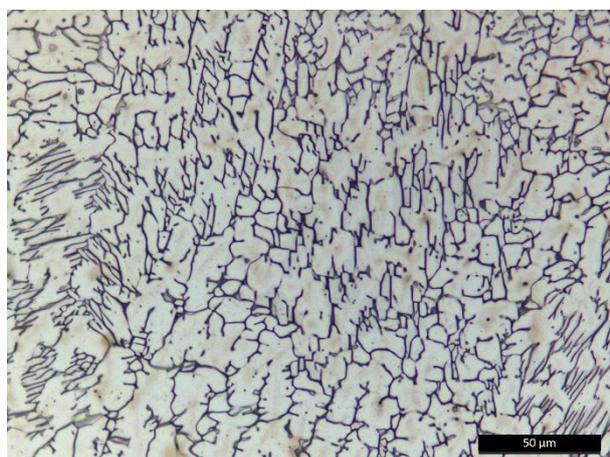
Figuras 8 y 9: Material base y microestructura en zona afectada por el calor – “Intermedia” - 500x.



Figuras 10 y 11: Microestructura del cordón de soldadura – “Intermedia” - 500x.



Figuras 12 y 13: Material base y microestructura en zona afectada por el calor – “Mala” - 500x.



Figuras 14 y 15: Microestructura del cordón de soldadura – “Mala” - 500x.

Las CPC de las Figuras 16, 17 y 18, indican un comportamiento de disolución activa del material, en todas las probetas y en las concentraciones ensayadas.

Todas las probetas mostraron un desempeño similar en la solución de 3,5% NaCl (Figura 16), teniendo comportamientos de disolución activa con un potencial a circuito abierto promedio de -0,3 V; por esto se procedió a diluir el electrolito, sin embargo, se obtuvieron comportamientos similares. Esto se respalda con las investigaciones de diferentes autores (Elshawesh y Elhoud, 2004; Mahajanam, y Heidersbach, 2021; Von Moltke

et al., 1992; Higginson et al., 2015; Ling et al., 2019; Turner y Robinson, 1989), cuando se trata de las muestras “Intermedia” y “Mala”; sin embargo, el comportamiento activo de la muestra “Buena” se puede relacionar al estado de la superficie al momento de hacer la medida, como por ejemplo la rugosidad. (EHEDG, 1993).

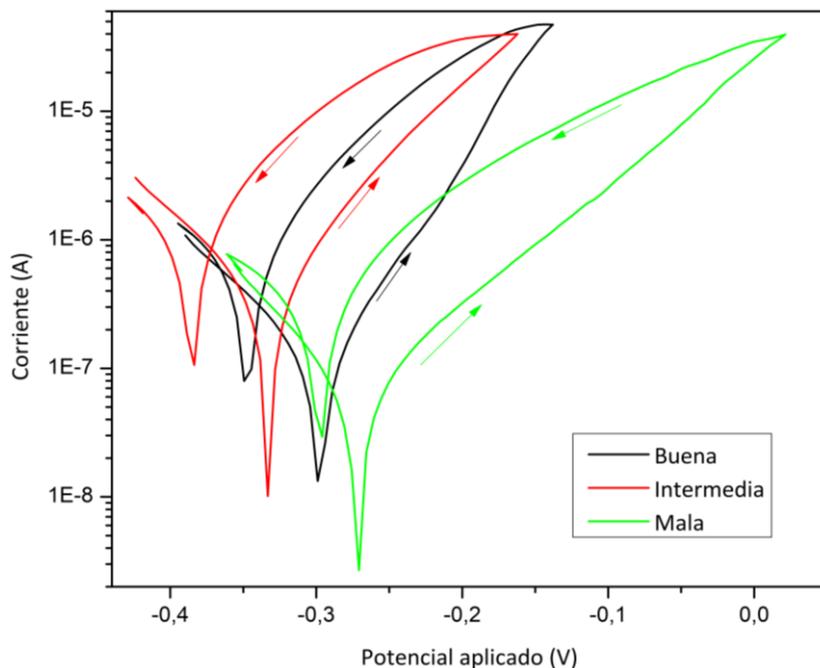


Figura 16: CPC en ZAC interior As-Weld – 3,5% NaCl.

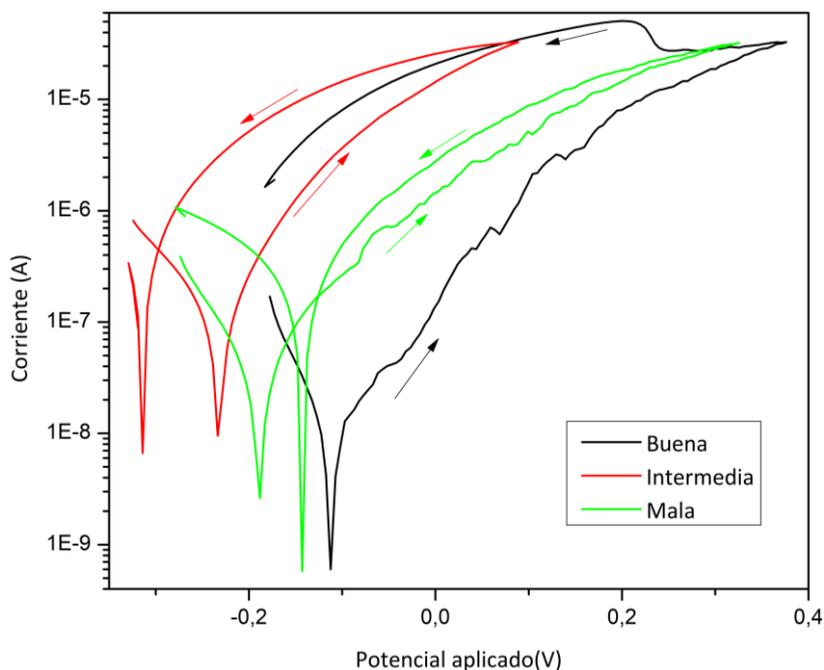


Figura 17: CPC en ZAC interior As-Weld – 0,35% NaCl.

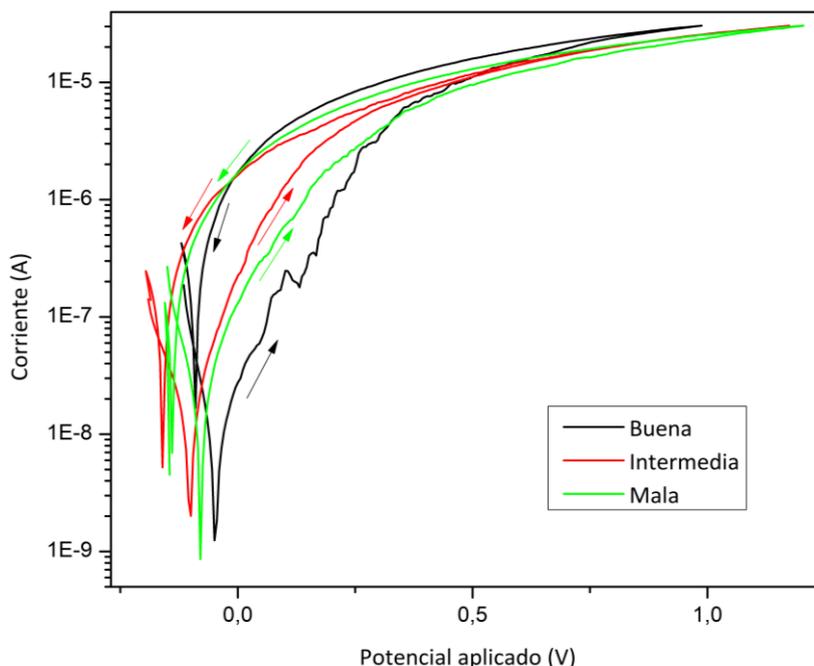


Figura 18: CPC en ZAC interior As-Weld – 0,035% NaCl.

Las curvas DL-EPR obtenidas para las superficies exteriores de las probetas dieron comportamientos similares entre sí. Para las medidas del lado interior de las muestras, en las curvas DL-EPR (Figuras 19, 20 y 21) se nota cómo las muestras “Buena” e “Intermedia” dan mejores resultados de la relación de I_r/I_a , que la muestra “Mala”. Esto se ve influenciado por la variación de los gases de respaldo, usados en los procesos de unión. Se puede inferir 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.

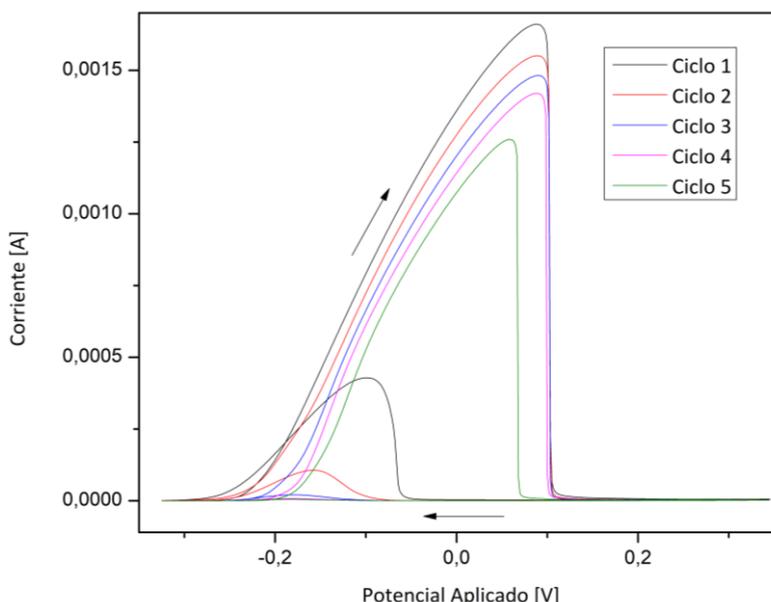


Figura 19: DL-EPR en ZAC interior As-Weld - “Buena”.

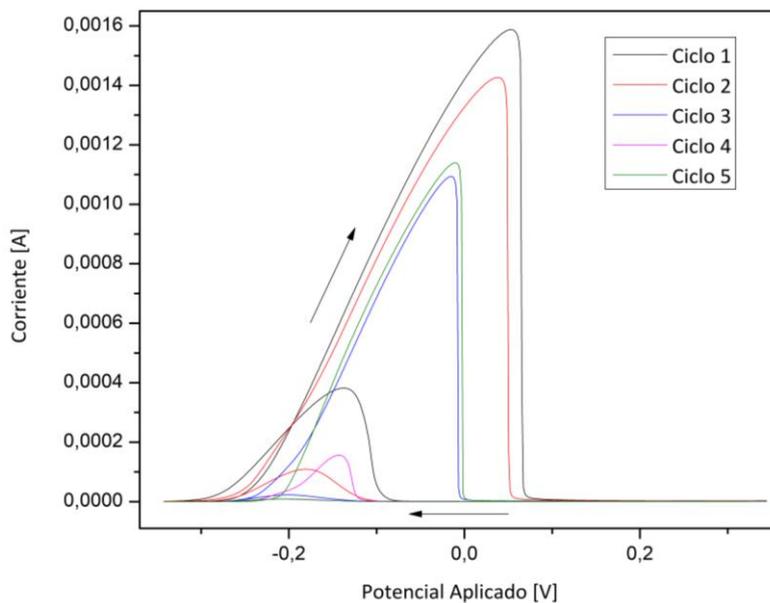


Figura 20: DL-EPR en ZAC interior As-Weld - "Intermedia".

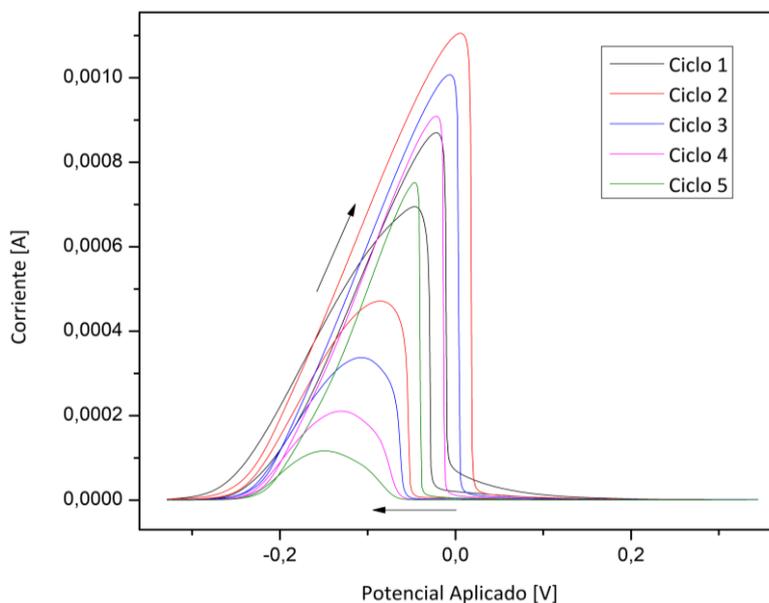


Figura 21: DL-EPR en ZAC interior As-Weld - "Mala".

En el eje vertical del siguiente diagrama (Figura 22) se encuentran los valores de las relaciones de corriente de reactivación y corriente de activación; mientras que en el eje horizontal se ubican las muestras ensayadas.

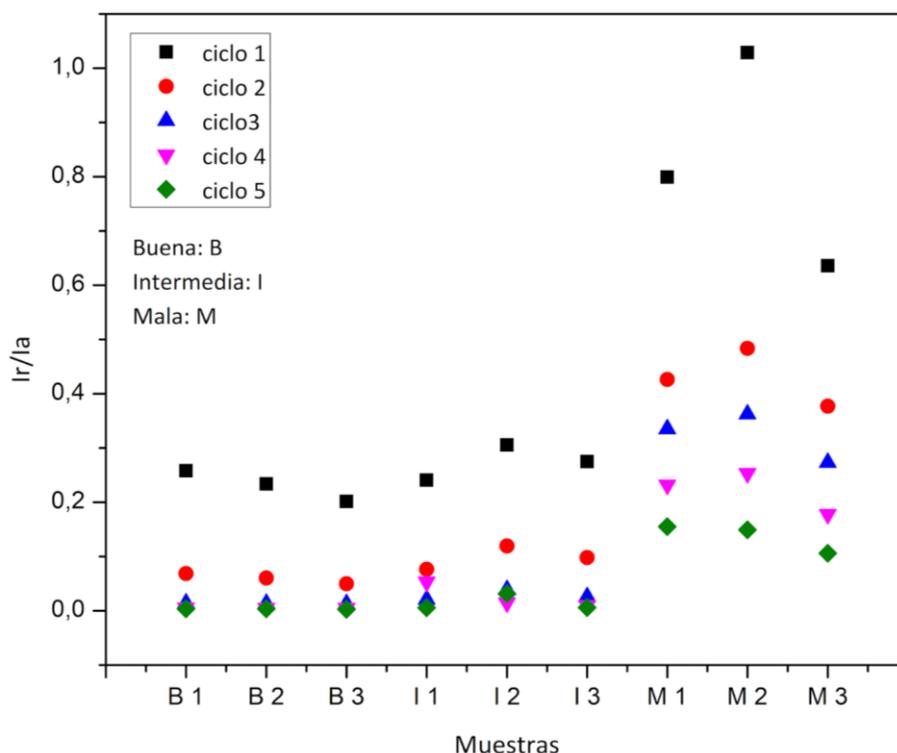


Figura 22: Relaciones Ir/Ia en ZAC interior As-Weld.

Las pruebas se repitieron con la superficie lijada (Figura 23); es decir, sin la presencia de la capa de óxidos superficiales, y los coeficientes dieron resultados menores a 0,1 por lo que se puede deducir que el material no se encuentra sensibilizado (International Organization for Standardization, 2006), lo cual tiene correspondencia con el tipo de acero que se está evaluando (acero 304L) y las micrografías obtenidas. (Mahajanam, y Heidersbach, 2021; Elshawesh y Elhoud, 2004; Turner y Robinson, 1989; Higginson et al., 2015).

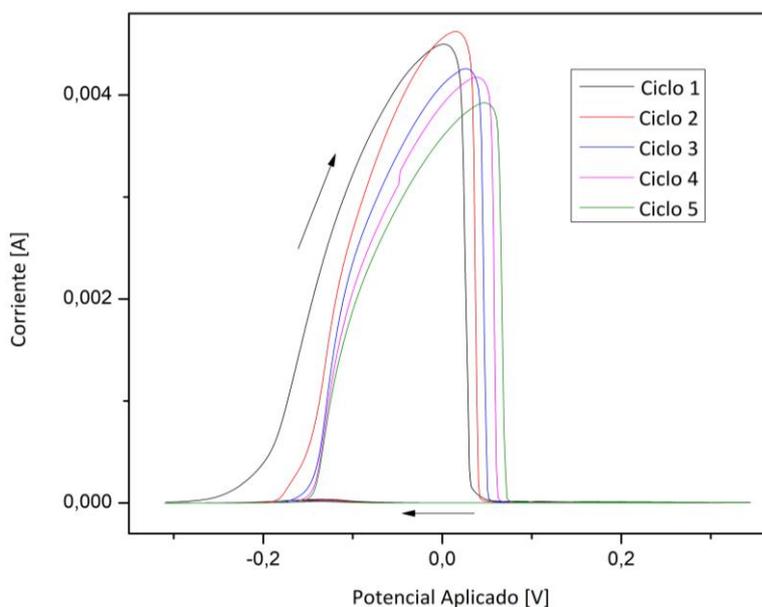


Figura 23: DL-EPR en ZAC con superficie lijada

Se aprecia también que los índices obtenidos en cada ciclo van disminuyendo, siendo esto más notorio en las probetas “Malas”. Esto podría corresponderse por el espesor y el tipo de óxido generado en cada probeta.

Conclusiones

El material no se encuentra sensibilizado. Las CPC indican comportamientos de disolución activa de todas las condiciones 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.

Estos resultados indican que hasta en la condición aceptable en la escala colorimétrica de los óxidos superficiales, la película no es protectora. Esto justifica la necesidad de evaluar tratamientos superficiales posteriores al proceso de soldadura para mejorar su desempeño en servicio.

Las curvas DL-EPR, que se utilizan habitualmente para determinar estado de sensibilización, mostraron diferentes respuestas frente a las diferentes condiciones superficiales de las muestras evaluadas, observando además una correspondencia con los óxidos protectores y no protectores formados en 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.

Referencias

- Cramer, S.D. y Covino, B. S. Jr (Ed.). (2006). Metal Handbook Volume Vol. 13C – Corrosion: Environments and Industries. (pp803-809). ASM International Handbook Committee.
- Boniardi, M., y Casaroli, A. (2014) Stainless steel. Grupo Lucefin Research & Development.
- Sedriks, A.J. (1989). Corrosion of stainless steels. John Wiley & Sons, Inc.
- ASM. (2005). Metal Handbook Volume Vol. 01 – Properties and Selection Irons, Steels, And High-Performance Alloy. (pp. 1085- 1086). ASM International Handbook Committee.
- Elshawesh, F., y Elhoud, A. (2004). Role of heat tint on pitting corrosion of 304 austenitic stainless steel in chloride environment.
- Mahajanam, S., y Heidersbach, K. (2021). Corrosion Studies of Heat-Tinted Austenitic Stainless Steel. Materials Performance Magazine.
- Von Moltke, T., Pistorius, P.C., y Sandernbergh, R.F. (1992). The Influence of Heat-tinted Surface Layers on the Corrosion Resistance of Stainless Steels. INFACON 6. Proceedings of the 1st International Chromium Steel and Alloys Congress. (pp. 185-195). Johannesburg, SAIMM.
- Higginson, R. L., Jackson, C. P., Murrell, E. L., Exworthy, P. A. Z., Mortimer, R. J., Worrall, D. R. y Wilcox, G. D. (2015) Effect of thermally grown oxides on colour development of stainless steel. Materials at High Temperatures, 32:1-2. (pp. 113-117). DOI: 10.1179/0960340914Z.00000000083.
- Ling, L.G., Liu, T.G., Lu, Y.H., y Guo, P.L. (2019). Investigation of the oxides film on 304L base metal produced during welding process without inert gas shielding. Applied Surface Science. DOI:10.1016/j.apsusc.2018.09.189.
- ASM. (2006). Metal Handbook Volume Vol. 06 – Welding, Brazing, and Soldering. (pp. 2597 – 2598). ASM International Handbook Committee.
- Tippayasam, C., Palomas, J., Wiman, P., y Kaewvilai, A. (2020). Welded Stainless Steel: Surface Oxidation, Characterization, Hardness and Corrosion Resistance. In Key Engineering Materials (Vol. 856, pp. 106–111). Trans Tech Publications, Ltd. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.856.106>.
- Turner, S., y Robinson, F.P.A. (1989) The Effect of the Surface Oxides Produced during Welding on the Corrosion Resistance of Stainless Steels. Corrosion 45 (9): (pp. 710–716). <https://doi.org/10.5006/1.3585023>.
- Łabanowski, J. y Głowacka, M. (2011). Heat tint colours on stainless steel and welded joints. Welding International, 25:7. (pp. 509-512). DOI: 10.1080/09507116.2010.540837.

AWS. (1999). D18.1 Specification for Welding of Austenitic Stainless Steel Tube and Pipe System in Sanitary (Hygienic) Applications. American Welding Society D18 Committee.

American Society for Testing and Materials. (2001). ASTM E-3 Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens.

Panindre, A.M., Chang, K.H., Weirich, T. y Frankel, G.S. (2018) Technical Note: Syringe Cell for Electrochemical Testing. ISSN 0010-9312. CORROSION—Vol. 74, No. 8.

Sunil Kumar, B., Kain, V., Benerjee, K., Maniyar, P. D., Sridhar, S., Jitendra, K., y Jatin, K. (2013). Effect of Oxidation on Corrosion Behavior of Austenitic Stainless Steel 304L Welds. *Advanced Materials Research*, 794 (pp. 598–605). <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.794.598>.

European Hygienic Engineering and Design Group [EHEDG]. (1993). Welding stainless steel to meet hygienic requirements.

International Organization for Standardization. (2006). ISO 12732 Corrosion of metals and alloys - Electrochemical potentiokinetic reactivation measurement using the double loop method (based on Cihal's method).