Impacto de los Tratamientos Térmicos en la Susceptibilidad a la Corrosión Localizada de un Acero Inoxidable AISI 316L

Impact of Heat Treatments on the Susceptibility to Localized Corrosion of AISI 316L Stainless Steel

Presentación: 8-9/10/2024

Doctorando:

Mariano Nicolás INÉS

Facultad Regional San Nicolás, Universidad Tecnológica Nacional (FRSN – UTN) - Argentina mines@frsn.utn.edu.ar

Directora:

Graciela Analía MANSILLA

Resumen

En este trabajo se evalúa el comportamiento microestructural de un acero inoxidable AISI 316L sometido a ensayo de corrosión acelerada, considerando tiempos de exposición a una atmósfera salina de 8h, 50h y 96h. Las muestras fueron previamente solubilizadas a 1100°C/1h, seguido de enfriamiento en agua y otras en aire, y luego sensibilizadas isotérmicamente a 650°C/6h, con enfriamiento lento en horno. Mediante microscopía óptica se observaron ataques intensos en bordes de grano austenítico, posiblemente atribuidos a la precipitación de las distintas fases identificadas por Difracción de Rayos X. Como resultado de los ensayos de corrosión, se destaca una mayor velocidad de degradación y pérdida de masa por unidad de tiempo en la muestra con tratamiento térmico y enfriamiento en aire, en comparación con su par enfriada en agua. Esto quedó de manifiesto al observar las muestras con microscopía Confocal y electrónica de barrido (SEM), en donde se logró determinar un mayor avance de la degradación intergranular y su propagación por zonas con carburos de cromo asociadas.

Palabras clave: Corrosión Intergranular, Carburos, Fases Intermetálicas, Tratamientos Térmicos, Difracción de rayos X (DRX).

Abstract

This work evaluates the microstructural behavior of an AISI 316L stainless steel subjected to accelerated corrosion testing, considering exposure times to a saline atmosphere of 8h, 50h, and 96h. The samples were previously solution-treated at 1100°C for 1 hour, followed by water quenching and others by air cooling, and then isothermally sensitized at 650°C for 6 hours with slow furnace cooling. Intense attacks were observed on austenitic grain boundaries using optical microscopy, possibly attributed to the precipitation of different phases identified by X-ray Diffraction. As a result of the corrosion tests, a higher degradation rate and mass loss per unit of time was observed in the thermally treated and air-cooled sample compared to its water-cooled counterpart. This was evident when observing the samples using Confocal and Scanning Electron Microscopy (SEM), where a more extensive intergranular degradation and its propagation through areas associated with chromium carbides were determined.

Keywords: Intergranular Corrosion, Carbides, Intermetallic Phases, Heat Treatments, X-ray Diffraction (XRD).

Introducción

El acero inoxidable austenítico AISI 316L se emplea ampliamente en varios tipos de industrias, entre ellas, las más relevantes son la de generación de energía, química, alimenticia, aeroespacial y médica, y también en plataformas offshore y en todas aquellas aplicaciones que requieran de una muy buena combinación de resistencia mecánica y alta resistencia a la corrosión, particularmente del tipo localizada. Esta propiedad se debe al contenido de cromo igual o superior al 12-13% en peso que, en contacto con la atmósfera, forma una fina película protectora de óxido de cromo autorreparable en la superficie, que es esencialmente transparente, Grubb et al, (2005), Gileadi et al, (2005). Sin embargo, las películas pasivas son susceptibles de romperse en presencia de iones de cloruro, lo que provoca corrosión por picaduras, de acuerdo con lo expresado por Suleiman et al, (2020). La corrosión por picaduras se clasifica como una amenaza muy peligrosa y produce picaduras que parecen pequeñas en la superficie pero que se propagan profundamente en el interior de los metales. Este tipo de corrosión se considera más dañina que el ataque uniforme, Scully (2000). Pero además de la corrosión por picado, estos aceros son susceptibles a la corrosión por grietas, corrosión intergranular y al agrietamiento inducido por el medio ambiente en entornos de cloruro.

Al deformar plásticamente (en caliente) estos aceros inoxidables, o bien durante el proceso de soldadura, pueden precipitar carburos de cromo en el enfriamiento, lo que hace que el acero sea susceptible a la corrosión intergranular. El recocido de solución para el AISI 316 (1040°C y 1120°C – Padilha et al, (2007)) es el tratamiento térmico especificado con mayor frecuencia para estos aceros antes de su uso real. Este se aplica para disolver las fases que han precipitado durante el procesamiento termomecánico del material, especialmente los carburos ricos en cromo, como aquellos del tipo M₂₃C₆, y así como la mayoría de las demás fases intermetálicas. Esta condición se mantiene mediante un enfriamiento rápido desde la temperatura de recocido de la solución hasta la temperatura ambiente, lo que obliga a los elementos responsables de la formación de carburos y fases intermetálicas a permanecer en solución sólida. Si en cambio, se aplicase un enfriamiento más lento, por ejemplo, podría ocurrir precipitación de M₂₃C₆ con la consiguiente sensibilización del acero inoxidable. Sin embargo, por el otro lado, un enfriamiento rápido, como el planteado antes, puede reintroducir tensiones residuales y hacer que el componente sea susceptible al agrietamiento por corrosión bajo tensión. Por esta causa es que la cinética de enfriamiento debe seleccionarse con criterio adecuado al momento de pensar en la aplicación del componente en servicio en miras de optimizar su vida útil, tanto para tratamientos de solubilización como de sensibilización (450°C a 850°C).

Se han realizado varios intentos para predecir el tiempo necesario para la sensibilización utilizando correlaciones basadas en la composición. A los elementos que tienen una influencia importante en la cinética de la sensibilización se les asigna la ponderación adecuada y se calcula el contenido de cromo efectivo, Kain et al, (1995). Se ha demostrado que para aceros inoxidables tipo 304/304 L el valor de este coeficiente es superior a 14, lo que asegura la resistencia del material a la corrosión intergranular en base a la norma ASTM A262.

En este trabajo se evalúa el comportamiento microestructural de un acero inoxidable AISI 316L, tratado térmicamente y sometido a ensayo de corrosión acelerada, considerando tiempos de exposición variables a una atmósfera salina. Se destaca una mayor velocidad de degradación y pérdida de masa por unidad de tiempo en la muestra con tratamiento térmico y enfriamiento en aire, en comparación con su par enfriada en agua. Esto quedó de manifiesto al observar las muestras con microscopía Láser Confocal y electrónica de barrido (SEM), en donde se logró determinar un mayor avance de la degradación intergranular y su propagación por zonas con carburos de cromo.

Desarrollo

En este trabajo se utilizaron muestras planas de acero inoxidable austenítico AISI 316L, con una composición química básica (en % en peso) de 0.032 C, 17.2 Cr, 10.7 Ni, 2.57 Mo, 1.5 Mn, 0.65 Si, y el resto Fe. Inicialmente, sobre el material en condición as-received (AR) se realizó tratamiento de recocido de solubilización a 1100°C/1h, con enfriamiento posterior en aire (muestras TTSa) y en agua (muestras TTSw). Luego, ambos conjuntos de muestras fueron sensibilizadas isotérmicamente a 650°C/6h, con enfriamiento lento en horno (muestras TTSa+ST y TTSw+ST, respectivamente), Kocsisová et al, (2014). Este tratamiento final permitió generar las condiciones de difusión adecuadas para la precipitación de partículas submicroscópicas de



carburos de cromo y distintas fases intermetálicas, de acuerdo con las condiciones de servicio a las que son sometidos estos aceros en operación.

Luego, las muestras en estado AR y con tratamiento térmico de sensibilización se colocaron en una máquina de niebla salina DIGIMESS modelo QSS-108. Las muestras fueron expuestas a solución de NaCl al 5% considerando extracciones periódicas a intervalos de 8h, 50h y 96h. Considerando los tiempos definidos previamente, se extrajeron de la cámara para evaluar la pérdida de masa siguiendo el procedimiento explicado por Bertucelli et al, (2018), y poder así calcular la velocidad de corrosión que presentó el material para las condiciones experimentales aquí indicadas.

Se emplearon métodos convencionales de caracterización con lupa estereoscópica (Olympus SZ61) y microscopía óptica (Olympus GX51). Para el ataque o revelado de la microestructura se empleó reactivo de Agua Regia diluída, el cual permitió determinar la evolución microestructural del material con los distintos tratamientos térmicos y analizar caminos preferenciales de avance de la corrosión interna. El análisis se completó con información microestructural aportada por Microscopía Láser Confocal (Olympus Lext 3D) y Electrónica de Barrido (SEM - Carl Zeiss Σigma), y también con la identificación de las fases cristalinas, aplicando la técnica de Difracción de Rayos X (DRX), utilizando un difractómetro X'Pert con radiación CuKa (40 kV, 30 mA). Los difractogramas se obtuvieron en el intervalo angular 2θ entre 20°-70°, con un paso de 0,02°. La interpretación de los mismos se realizó con el software HighScore®.

Resultados

En el análisis microestructural sobre muestras en condición AR del acero inoxidable AISI 316L, se determinaron partículas de carburo de cromo (identificadas como Cr₂₃C₆ según DRX) en posiciones duales, es decir, inter- y transgranular, figura 1a. Ahora bien, como consecuencia del tratamiento térmico aplicado, se obtuvo una distribución de partículas de carburos y fases intermetálicas mayormente en bordes de grano austeníticos, figura 1b-c. La mayoría de ellos se corresponden con carburos tipo Cr₂₃C₆, MnMoN₂, C₁₉Cr₇Mo₂₄, (Fe,Ni)₂₃C₆ y (Cr,Mo)₂(C, N), entre otras, en base al análisis obtenido por DRX.



Figura 1: Micrografías ópticas de: a) Muestra AR, b) Muestra TTSw+ST, y c) Muestra TTSa+ST.

Nótese como los bordes de granos en las muestras tratadas térmicamente (TTSa+ST y TTSw+ST), quedaron perfectamente atacados por el reactivo de revelado, manifestándose éstos ligeramente más gruesos en ciertas zonas en comparación con los correspondientes a las muestras AR, debido posiblemente a la formación submicroscópica de partículas secundarias de carburos y otras fases intermetálicas en estas posiciones, Figuras 1b-c. Un ataque fuerte en los límites de grano sugeriría una microestructura sensibilizada que podría ser más vulnerable a la corrosión intergranular. En un ambiente húmedo de cloruros como el de este trabajo, las regiones empobrecidas en cromo del acero inoxidable, debido a la acumulación en los precipitados antes mencionados, no tienen cantidad suficiente para proporcionar protección contra la corrosión y, bajo condiciones no ideales de exposición, puede producirse un ataque rápido de los bordes de grano. Esto se confirma en principio por el cálculo del cromo efectivo, que indica un valor de 12 para las muestras de este trabajo, confirmando el bajo grado de resistencia al ataque integranular que presenta este material.

Luego del ensayo de corrosión acelerada, se caracterizó con lupa estereoscópica el estado superficial presentado por las muestras, figura 2. Como resultado, aquellas en condición as-received (es decir, sin tratamiento térmico) presentaron una muy escasa formación de óxidos (6%) en superficie para la exposición máxima del ensayo de corrosión, esto es, 96h. Sin embargo, y contrariamente a lo evidenciado en las muestras descriptas anteriormente, en aquellas con tratamiento térmico de sensibilización, se manifestaron gran



cantidad de óxidos en tonos naranjas, amarillos y rojos, llegando a presentar más del 80% de la superficie cubierta, pero no se encontró diferencia en cuánto a la cantidad de productos de la corrosión calculados para ambas historias térmicas (esto es, muestras con enfriamiento en agua, TTSw+ST, y en aire, TTSa+ST). Los autores Somervuori et al, (2004) y Gonzales et al, (2008) reportan que, en los aceros inoxidables, las películas de óxido se componen principalmente de Fe₂O₃, Cr₂O₃, Fe₃O₄ y FeCr₂O₄, pero que son los óxidos ricos en hierro los más nocivos, mientras que un material con óxido rico en cromo es más resistente a los ataques de corrosión. Las formaciones de estos óxidos podrían obedecer al hecho de que la presencia de iones cloruros (con una alta difusividad) provocan la degradación de la película pasiva compacta de óxido de cromo en regiones con cierto tipo de heterogeneidad metalúrgica y con ello, activan mecanismos de corrosión localizada, como, por ejemplo, aquella del tipo intergranular y por picado, Frankel (2003).



Figura 2: Estado superficial de muestras TTSw+ST (a,b,c) y TTSa+ST (d,e,f), pos-ensayo de corrosión acelerada en niebla salina: a-d) 8h, b-e) 50h y c-f) 96h de exposición al spray salino. Magnificación [6,7x].

Si bien la cantidad de óxidos en superficie se mantuvo prácticamente igual en ambas condiciones de tratamiento térmico, resulta interesante evaluar aspectos de la microestructura interna del material, si es que fue realmente afectado por el ensayo de corrosión. Entonces, considerando que la mayor cantidad de óxidos en superficie se presentó para las muestras con 96h de exposición a la niebla salina, en la figura 3 se presentan imágenes de microscopía confocal de sectores superficiales y sub-superficiales de estas muestras para evaluar la posible degradación microestructural.



Figura 3: Avance de la degradación intergranular en AISI 316L, en muestras: a) AR, b) TTSw+ST, y c) TTSa+ST.

Del análisis de la misma se identifica corrosión localizada en cada una de las muestras, principalmente por picado e intergranular, vinculadas con caminos o zonas de carburos. Sin embargo, las muestras con tratamiento térmico presentaron rasgos con desarrollos de corrosión intergranular que fueron significativos frente a las muestras sin tratamiento térmico (AR). Independientemente de la condición de muestras ensayada, el mayor grado de extensión de la corrosión parece corresponderse con la duración máxima del ensayo, esto es, 96h. La profundidad de avance de la corrosión (intergranular) fue de hasta 7 micrones para la condición AR, de 35 micrones para la muestra que había sido previamente solubilizada a 1100°C/1h con enfriamiento en agua y posterior tratamiento de sensibilizado a 650°C/6h (muestra TTSw+ST), y de 313 micrones para su par con enfriamiento en aire (TTSa+ST). Es este último caso, el daño es tan serio que se divisa desgranamiento del material, es decir, granos que, por efecto de la corrosión severa evidenciada, se desprenden, generando serios peligros si el material estuviese en operación/servicio. Observaciones realizadas con microscopía electrónica de barrido permitieron distinguir productos de la corrosión en superficie de la muestra TTSw+ST, de aspecto rugoso, y también identificación de una grieta en límite de grano asociada con partículas de carburos en esta zona, y que se encuentra conectada con una depresión corroída de la superficie que se podría corresponder con un inicio de corrosión intergranular, figura 4a. En la figura 4b, sin embargo, se observa una imagen con ataque

corrosivo considerable en regiones superficiales, y luego un avance más propio del tipo intergranular para la muestra TTSa+ST.



Figura 4: Imágenes SEM en muestras: a) TTSw+ST, y b) TTSa+ST.

De acuerdo con la observación microestructural y los resultados de los ensayos de DRX obtenidos, si bien se destaca la presencia de carburos $Cr_{23}C_6$ para las tres condiciones de muestras empleadas (as-received y las dos variaciones de tratamientos térmicos), fue aquella en estado AR la que evidenció menor daño por corrosión, y esto claramente puede explicarse por una distribución de partículas de carburos de cromo homogénea en toda la microestructura, es decir, en bordes de grano y también dentro de los granos de hierro gamma, diferencia fundamental con las muestras que poseen tratamiento térmico donde estas fases se observan mayormente en borde de grano. Es decir, las condiciones más agresivas de nucleación y crecimiento de la corrosión se presentaron en aquellas muestras con tratamiento térmico, independientemente de la condición de enfriamiento empleada, es decir, agua o aire. Este tipo de partículas de carburos (Cr₂₃C₆), encontradas mayormente en límites de grano, sensibilizan al acero a la corrosión intergranular, permitiendo el gran avance del fenómeno corrosivo, provocando fragilización del material alcanzando incluso la decohesión de los granos. Este resultado coincide con lo manifestado por Sahlaoui et al, (2004) en su estudio acerca de los tipos de precipitados y la corrosión intergranular en un acero AISI 316L. Además, se encontró por DRX la formación de carburo complejo de C₁₉Cr₇Mo₂₄ en la muestra TTSa+ST (tratada térmicamente con enfriamiento en aire). Esta partícula, al tener una composición compleja, puede provocar un empobrecimiento de cromo y molibdeno extra en la matriz alrededor de la partícula, lo que aumenta la susceptibilidad a la corrosión (intergranular y picado) en esta muestra con enfriamiento de solubilización en aire. Se sabe que la presencia del Mo en el acero inoxidable puede ayudar a mejorar la resistencia a la corrosión por picado, sin embargo, la cantidad de átomos de molibdeno (24), en conjunto con los siete (7) átomos de Cr que posee cada precipitado en su estequiometría, podrían generar que la formación de ésta se considere aún más perjudicial debido al empobrecimiento excesivo de cromo y molibdeno obtenido en la matriz circundante a las partículas. Esto aumentaría la susceptibilidad a la corrosión, especialmente en ambientes que favorecen la corrosión por picado e intergranular, como lo es la atmósfera de cloruros de este trabajo.

Para finalizar, en la figura 5 se evidencia el comportamiento de la velocidad de corrosión para cada condición de muestra con tratamiento térmico, es decir, sensibilizada a 1100°C/1h, y enfriamiento posterior en agua o aire, y posterior sensibilización microestructural a 650°C/6h con enfriamiento lento en horno, es decir, muestras TTSw+ST y TTSa+ST, respectivamente. Se aclara que los datos correspondientes a las muestras en condición AR no se graficaron pues la pérdida de masa fue despreciable frente a aquellas con tratamiento térmico. El máximo en la tasa de corrosión se da en las primeras horas de exposición a la atmósfera salina, luego la misma desciende marcadamente hasta las 50h, para mantenerse prácticamente constante hasta alcanzar el máximo de duración del ensayo (96h). Este comportamiento de la tasa de corrosión se encuentra de acuerdo con el presentado por Suleiman et al, (2020) para un ensayo de corrosión con distintas concentraciones de HCl en muestras de AISI 316.





Figura 5: Velocidad de corrosión de las muestras.

Si bien las muestras bajo ambas condiciones registraron un comportamiento similar durante el ensayo en niebla salina, aquella con enfriamiento en aire fue la que presentó los valores más altos de velocidad de corrosión frente a su par con enfriamiento en agua. Esto podría obedecer a la distribución marcada de partículas de carburos en bordes de grano de hierro gamma, tanto de Cr₂₃C₆ como del carburo complejo de C₁₉Cr₇Mo₂₄. Estos carburos detectados por DRX en la muestra con enfriamiento en aire reducen marcadamente la resistencia a la corrosión del acero inoxidable al decromizar zonas cercanas a los bordes de grano. De esta forma, dejan al acero en estado de susceptibilidad a la corrosión bajo condiciones de servicio no ideales, por ejemplo, en atmósfera de niebla salina, al generar zonas sensibles al ataque de los iones cloruro, favoreciendo así la ruptura de la película pasivante protectora y acelerando la reacción de corrosión, Abd Rashid et al, (2012), Rodríguez et al, (2013), Afolabi et al, (2011). Debe tenerse en cuenta que la estabilidad de la película dependerá de la relación Cr/Fe, del óxido metálico de mayor valencia formado y de la concentración de defectos, Mauri (2011), Ohtsuka et al, (2016) y Talha et al, (2019).

Conclusiones

Como resultado de los tratamientos térmicos realizados, se obtuvo una microestructura sensibilizada a la corrosión, la cual presentó mayor nivel de degradación en comparación con el material en condición asreceived. Además, se identificaron dos formas de avance localizadas de la corrosión en el material con tratamiento térmico, picado e intergranular, en algunos casos con grietas asociadas y localizadamente, desgranamiento del material. El mayor daño microestructual lo presentó la muestra que había sido previamente solubilizada a 1100°C/1h con enfriamiento en aire y posterior tratamiento de sensibilizado a 650°C/6h, lo cual podría obedecer a las fases nocivas desarrolladas en el tratamiento térmico, principalmente Cr₂₃C₆ y carburo complejo de C₁₉Cr₇Mo₂₄, que tenderían a decromizar aún más zonas cercanas a bordes de grano, permitiendo un avance más crítico de la corrosión

Referencias

Abd Rashid, M. W., Gakim, M., Rosli, Z. M. y Asyadi Azam, M. (2012). Formation of Cr23C6 during the sensitization of aisi 304 stainless steel and its effect to pitting corrosion. International Journal of Electrochemical Science, 7, 9465-9477. doi: 10.1016/S1452-3981(23)16211-0

Afolabi, A. y Peleowo, N. (2011). Effect of heat treatment on corrosion behaviour of austenitic stainless steel in mild acid medium. Anales de International Conference on Chemical, Ecology and Environmental Sciences.

Bertucelli, M. J., Inés, M. N., Delpupo M. N. y Mansilla G. A. (2018). Corrosion study in sae 1016 electrogalvanized steel. XI Corrosion Latinamerican Congress, Latincorr, 031, 23-25.

Frankel, G.S. (2003). Corrosion: fundamentals, testing, and protection. ASM Handbook, 13A, 236-241.

Grubb, J. F., DeBold, T. y Fritz, J.D. (2005). Corrosion of wrought stainless steels. Corrosion Materials, 13B, 54-77.

Gileadi, E. y Kirowa-Eisner, E. (2005). Some observations concerning the tafel equation and its relevance to charge transfer in corrosion. Corrosion Science, 47, 3068-3085. doi: 10.1016/j.corsci.2005.05.044

Gonzales S., Combarmond L., Tran M. T., Wouters Y. y Galerie, A. (2008). Materials Science Forum, 595-601.

Kain, V., Prasad, R. C., De, P. K., y Gadiyar, H. S. (1995). Assessment of the corrosion behavior of SS 304L in nitric acid environments—an alternative approach. Journal of Testing and Evaluation, 23, 50-54. doi.org/10.1520/JTE10398J

Kocsisová, E., Dománková, M., Slatkovský, I. y Sahul, M. (2014). Study of the sensitization on the grain boundary in austenitic stainless steel aisi 316. Research paper, special number, 22. Doi:10.2478/rput-2014-0019

Maurice, V. y Marcus, P. (2018). Progress in corrosion science at atomic and nanometric scales. Progress in Materials Science, 95, 132-171. doi:10.1016/j.pmatsci.2018.03.001

Ohtsuka, T., Ueda, M. y Abe, M. (2016). Aging of passive oxide on SUS304 stainless steel in a sulfuric acid solution. Journal of the Electrochemical Society, 163, 459-469. doi: 10.1149/2.0721608jes

Padilha, A. F., Lesley, R. y Rangel Rios, P. (2007). Stainless steels heat treatment. Steel Heat Treatment Handbook. 2 Ed. 695-739.

Rodríguez, C. J., Figueroa, Y. y Prin, J. (2013). Efecto de la temperatura en el comportamiento del acero inoxidable Austenítico 316L frente a la corrosión electroquímica. Saber, Universidad de Venezuela, 25, 302-308. ISSN: 1315-0162.

Sahlaoui, H., Makhlouf, K., Sidhoma, H. y Philibert, J. (2004). Effects of aging conditions on the precipitates evolution, chromium depletion and intergranular corrosion susceptibility of aisi 316L: experimental and modeling results. Materials Science and Engineering, 372, 98-108. doi: 10.1016/j.msea.2003.12.017

Scully, J.R. (2000). Polarization resistance method for determination of instantaneous corrosion rates. Corrosion Science, 56, 199–218. doi: 10.5006/1.3280536.

Somervuori, M., Johansson, L. S., Heinonen, M. H., Van Hoecke, D. H. D., Akdut, N. y Hanninen, H. E. (2004). Characterisation and corrosion of spot welds of austenitic stainless steels. Materials and Corrosion, 55, 421-436. doi: 10.1002/maco.200303753

Suleiman, I. Y., Sani, A. M. y Clifford, O. O. (2020). Characterization and corrosion behaviours of aisi 316 in hydrochloric environment at various concentrations. Zastita Materijala, 61, 220-228. doi:10.5937/zasmat2003220S

Talha, M., Ma, Y., Lin, Y., Pan, Y., Kong, X., Sinha, O.P. y Behera, C.K. (2019). Corrosion performance of cold deformed austenitic stainless steels for biomedical applications. Corrosion Reviews, 37, 283–306. doi: 10.1515/corrrev-2019-0004

