

Influencia de los elementos de aleación Ti y Nb en la resistencia a la corrosión de las uniones soldadas de acero inoxidable austenítico Cr, Ni, Ti, Nb.

PEDRO PRATS ARDILÁ
de DELTAMETAL

Dr. Ingeniero Industrial. Director Técnico

JOSE MANUEL PRADO POZUELO

E.T.S.I. Industriales de Barcelona

PRESENTACION

Los aceros inoxidable austeníticos, de elevado contenido en cromo y níquel, presentan un gran campo de aplicación en la industria aeronáutica, química y energética en general. Su denominación de austeníticos se debe al hecho de conservar, a la temperatura ambiente, la estructura gamma.

Se utilizan con un tratamiento térmico adecuado, del cual dependen fundamentalmente sus propiedades físicas y mecánicas. Este tratamiento consiste en un calentamiento a temperaturas próximas a 1100°C seguido de un enfriamiento rápido con aire o con agua.

Dentro de este grupo de aceros, los de contenidos del 18% de cromo y 8% de níquel son muy utilizados en la industria por su resistencia a la corrosión atmosférica, agua, ácidos orgánicos y minerales, y otros productos generalmente agresivos para el acero.

En estos aceros inoxidable las estructuras homogéneas de austenita, obtenidas por el tratamiento indicado, son el resultado de un falso equilibrio: el carbono está en solución gracias rapidez del enfriamiento. El mantenimiento de un acero inoxidable austenítico en la zona de temperaturas comprendidas entre 500 y 800°C, provocará la precipitación del carbono en forma, generalmente, de carburos de cromo. De este hecho se derivan importantes modificaciones de las propiedades físicas y de resistencia a la corrosión en el material afectado.

Aparece la denominada corrosión intergranular.

Según la teoría clásica, formulada en 1.933 por Bain, Aborn y Rutherford, el motivo de la corrosión intergranular es la precipitación de carburos de cromo en los bordes de grano, que causan el empobrecimiento en cromo en las zonas inmediatamente adyacentes; las cuales se comportarán anódicamente frente al resto de la matriz, proporcionando un camino crítico para el avance de la corrosión en borde de grano.

Uno de los métodos utilizados para evitar este tipo de corrosión es el uso de elementos estabilizadores como el titanio y el niobio, que tienen mayor afección por el carbono que el cromo. La fijación del carbono como carburos de titanio o de niobio impide la precipitación de carburos de cromo y la aparición, consecuentemente, de zonas empobrecidas en cromo.

De los aceros inoxidable estabilizados los más utilizados son el 321 y el 347, según denominación AISI, que contienen, respectivamente, titanio en una proporción mínima de cinco veces el contenido de carbono, y niobio en diez veces el contenido en carbono, para cumplir su función estabilizadora. El contenido en carbono no ha de ser superior al 0.080%.

Industrialmente el material de uso generalizado es la calidad tipo 321, cuya denominación según la definición UNS (Unified Numbering System) se designa como S32100, según normas DIN alemanas se identifica como 1.4541, según normas francesas NFA como TSZ6CNT18-10, y según las normas rusas GOST como 06CH18N10T, 08CH18N10T, 09CH18N10T, o 12CH18N10T. Nosotros en este trabajo lo designaremos siempre como calidad o tipo 321.

La composición química de este material, uniformando criterios de las diferentes normativas, es la siguiente:

- C \leq 0.08%
- Mn \leq 2%

- Si \leq 0.75%
- P \leq 0.040%
- S \leq 0.030%
- Cr = 17/20%
- Ni = 9/12%
- Ti = 5xC/0.7%

Pero, otra manera de combatir la mencionada corrosión intergranular es la de reducir el contenido de carbono a niveles por debajo del 0.030%.

Se trata de la calidad 304L (low carbon), cuya denominación según UNS es S30403, según normas DIN es 1.4306, según normas francesas NFA se designa TSZ2CN 18-10, y según normas rusas GOST como 03CH18N11. Nosotros designaremos este material simplemente como calidad o tipo 304L.

La composición química de la calidad 304L, salvando las pequeñas diferencias existentes en las normativas, es la siguiente:

- C \leq 0.030%
- Mn \leq 2%
- Si \leq 0.75%
- P \leq 0,040%
- S \leq 0.030%
- Cr = 18/20%
- Ni = 10/12%

Los bajos contenidos de carbono impiden que se formen los carburos de cromo.

Nos encontramos pues dos posibilidades para evitar la corrosión intergranular: estabilizar el material con la adición de titanio, o reducir el contenido de carbono. De hecho estas dos posibilidades han encontrado sus defensores y aún hoy en día grandes ingenierías las continúan usando.

En concreto las centrales nucleares de diseño ingeniería alemana, La Kraftwerk Union Aktiengesellschaft (KWU), utilizando el código alemán de recipientes a presión, el AD-Merkblätter, prefieren la opción de estabilizar, es decir, usan 321 (para ellos 1.4541).

Sin embargo, las centrales nucleares de diseño e ingeniería americanas, Westinghouse, utilizando el código ASME, prefieren la opción de bajar el contenido de carbono, es decir, usan 304L.

Ambas tendencias tienen en común que a la hora de evaluar la resistencia a la corrosión intergranular de estos aceros utilizan el mismo tipo de ensayo de sulfato de cobre, el ensayo Strauss-Monypenny más o menos modificado. En la mayoría de los casos el resultado es igualmente satisfactorio.

Sin embargo ni es la corrosión intergranular la única amenaza de los aceros inoxidables austeníticos ni es el ensayo de sulfato de cobre el más sensible para detectar la resistencia a la corrosión de estos aceros.

Si nos interesan los aceros calidad 321 y 304L también nos interesan sus correspondientes soldaduras. Estudiaremos su resistencia a la corrosión. Todas las probetas ensayadas contendrán en su centro soldadura.

Hacemos notar que en la soldadura de la calidad 321 es donde se usan electrodos estabilizados con niobio, en vez de titanio. Este material se denomina 347 y es de la misma composición que el 321 a excepción del titanio, que es sustituido por el niobio en una cantidad de diez veces el contenido de carbono.

El material 304L se suelda utilizando electrodos generalmente denominado 308L, de igual composición que el 304L a excepción de los contenidos de cromo y níquel que son un 2% más elevados.

Tal como hemos indicado al comienzo, los tratamientos térmicos son muy importantes para el buen comportamiento del acero inoxidable austenítico. También estudiaremos el comportamiento frente a la corrosión de los materiales calidad 321 y 304L soldados sin ningún tratamiento térmico post soldadura, sensibilizados e hipertemplados.

El tratamiento térmico de sensibilización consistirá en la permanencia del material a 650°C durante una hora.

El tratamiento térmico de hipertemple consistirá en la permanencia del material a 1050°C durante un tiempo, a razón de 3 minutos por milímetro de espesor, seguido de un enfriamiento rápido de agua.

OBJETO

Ya hemos comentado en la presentación que precede que el más universal de los aceros inoxidable austeníticos, el 304, presenta un tendón de Aquiles en la corrosión intergranular. También hemos indicado que las soluciones a este problema se reducían a dos: estabilizar con titanio (calidad 321) o disminuir el contenido de carbono (304L).

A partir de este punto los estudios sobre las propiedades de cada material han ido por separado. Abundan los estudios sobre las virtudes del inoxidable estabilizado con titanio o niobio comparando sus resultados frente al 304, al que lógicamente mejoran.

Posteriormente se estudian los efectos secundarios del titanio y se intenta mejorar la aleación. Los carbonitruros y los óxidos de titanio presentan sus inconvenientes y se piensa en el niobio como mejor estabilizante, surgiendo la calidad 347: el contenido de niobio ha de ser diez veces, al menos, el contenido de carbono.

Pero, dependiendo de las condiciones de utilización, también un excesivo contenido en niobio puede presentar inconvenientes. Se requiere, entonces, jugar con otros elementos, como el carbono y el nitrógeno, para conseguir los mejores resultados para una aplicación concreta.

Menos abundantes son los estudios sobre las excelencias de la calidad 304L aunque a veces se decanta como preferible al 321 en algunas circunstancias.

Tan sólo hemos encontrado un estudio en el que, de cierta manera, se compara la resistencia a la corrosión de la calidad 321 y la del 304L y exclusivamente frente al ácido nítrico.

Consideramos, pues, que se necesita establecer una comparación abierta entre las dos calidades. Y esta comparación realizarla frente a diversos medios corrosivos.

Es por tanto el objeto de este trabajo el comparar la resistencia a la corrosión del acero inoxidable austenítico calidad 321 con la resistencia a la corrosión del también acero inoxidable austenítico calidad 304L.

De la comparación deduciremos la influencia de los elementos de aleación de titanio y niobio tanto en el metal base como en sus soldaduras.

Serán tenidos en cuenta otros factores que podrán intervenir en los resultados: elemento traza, estructura metalográfica y tratamientos térmicos.

Especial atención pondremos en la soldadura, analizando los aportes utilizados: 347 para el soldeo del material 321, y 308L para el 304L; considerando los procedimientos de soldadura aplicados, las técnicas y los gases.

La resistencia a la corrosión de ambos materiales se probará utilizando ensayos de corrosión acelerada. Estos ensayos serán fundamentalmente de dos tipos: químicos y electroquímicos.

MATERIAL ENSAYADO

Para la realización de los ensayos hemos preparado nueve series de probetas. Cuatro de las series son de la calidad AISI 321 (DIN 1.4541) soldaduras con material ER 347 (DIN 1.4551). Las otras cinco series con calidad AISI 304L (DIN 1.4306) soldadas con material ER 308L.

Así pues, en la presentación de cada serie lo primero que indicaremos es su calidad tipo 321 o tipo 304L.

Posteriormente indicaremos el procedimiento de soldadura empleado. Normalmente se ha utilizado el procedimiento TIG con aporte de material en máquina automática, el procedimiento arco sumergido, o una combinación de ambos procedimientos.

De cada serie analizaremos su composición química llamando la atención sobre sus principales elementos carbono, cromo y níquel, en el caso del 321 también el titanio, y en el caso del metal de aporte ER 347, el niobio. Analizaremos tanto el metal base como la soldadura de cada serie.

De cada serie se han preparado diversos grupos de probetas. Un grupo de probetas se ha preparado sin ningún tratamiento térmico. En la nomenclatura llevarán una "C", de "crudas", como suelen denominarse. Hay un segundo grupo de probetas que han sido sometidas a un tratamiento térmico de sensibilización: 650°C durante una hora; en un intento de estropear su estructura metalográfica provocando posibles precipitaciones de carburo de cromo. Las probetas así tratadas llevarán una "S" después de la letra indicadora de la serie.

El tercer grupo de probetas de cada serie lo componen las que han sido sometidas a un tratamiento térmico de hipertemple: calentamiento a 1050°C, permanencia a esta temperatura a razón de 3 minutos por milímetro de espesor, y enfriamiento rápido en agua.

Con estos tres grupos queremos representar los tres posibles estados en que las soldaduras suelen trabajar: crudas, las realizadas a pie de obra; sensibilizadas, las soldaduras recalentadas donde no se ha respetado la temperatura máxima entre pasadas; y las hipertempladas, estado ideal de las soldadura, propio de los materiales manufacturados en fábricas adecuadas.

Se determina la cantidad de probetas de cada grupo y de cada serie. En total se han preparado 246 probetas, 123 del tipo 321 y 123 del tipo 304L.

Se describe también la forma de las probetas en principio todas ellas cilíndricas, tipo largo o corto.

Las probetas tipo largo se han destinado a los ensayos de cloruro férrico. Las probetas tipo corto se han utilizado en la realización de los ensayos de ácido sulfúrico, ácido nítrico y cloruro de magnesio.

Para los ensayos de ácido oxálico y los potencióstáticos se han utilizado secciones de dichas probetas preparando en cada momento la superficie expuesta, sea soldadura, zona afectada por el calor o metal base.

Para el ensayo de sulfato de cobre se ha utilizado directamente trozos de chapa con soldadura, sin mecanización de probetas cilíndrica.

Dado que el contenido en ferrita es determinante en el comportamiento de las soldaduras, se determinó mediante ferritómetro Dr. Förster. Se expone el valor medido en % de ferrita delta de cada grupo de cada serie.

Igualmente se muestra esta misma ferrita mediante probeta micrográfica y procedimiento KWU, que de una manera menos exacta pero más ilustrativa confirman los tantos por ciento hallados anteriormente.

El acabado superficial del mecanizado general de las probetas redondas para ensayos químicos en medio ácido oscila de 0.81 micro m a 1.50 micro m Ra.

El acabado de las superficies para análisis electroquímicos y metalográficos ha sido de 0.08 micro m a 0.10 micro m Ra.

En las Tablas 1 y 2 se resumen las características químicas y metalográficas de las probetas.

TIPOS DE ENSAYOS REALIZADOS

Tal como hemos dicho anteriormente vamos a someter a las probetas tanto calidad 321 como calidad 304L a una serie de ensayos comunes para comparar resultados.

Los ensayos serán de dos tipos: químicos y electroquímicos. Los ensayos químicos consisten en la inmersión de las probetas en determinado medio ácido a una cierta temperatura. Los medios ácidos elegidos coinciden con los generalmente utilizados para conocer la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidables: sulfato de cobre, sulfato férrico, ácido nítrico, cloruro férrico y cloruro de magnesio. Normalmente estos ensayos se realizan a temperatura de ebullición de la solución correspondiente; normalmente entre los 120°C y los 150°C.

Exceptuamos, sin embargo, el ensayo de cloruro férrico: dada su agresividad no se requieren temperaturas superiores a la ambiente para ver sus efectos sobre el acero inoxidable. Es más, cuando el material no es especialmente resistente a las picaduras, se hace necesario reducir la temperatura. En nuestro caso el ensayo de cloruro férrico lo vamos a realizar a sólo 10°C.

Los ensayos electroquímicos se realizan a temperatura ambiente, en medio ácido como el oxálico, el sulfúrico, el cianato potásico o el cloruro sódico. Además el equipo eléctrico necesario para establecer la diferencia de potencial requerida entre las probetas y los electrodos de referencia. De estos ensayos destacamos los ensayos potenciodinámicos de Pasivación-Reactivación-Potenciocinéticos (PRP) y el de determinación del potencial de picadura, con sus correspondientes curvas de polarización.

En los ensayos químicos buscamos fundamentalmente ataques superficiales, que se traducen en la correspondiente pérdida de peso por unidad de superficie y por hora de ensayo. Eventualmente realizaremos tomas de potenciales respecto a un electrodo de referencia.

En los ensayos electroquímicos obtendremos milivoltios y miliamperios. O simplemente estructuras metalográficas más o menos afectadas por el ataque.

Aunque no lo utilizamos como ensayo de corrosión mencionamos aquí el sistema metalográfico para obtener la estructura de la ferrita delta. Hemos utilizado una solución Murakami modificada a base de hidróxido de potasio y hexacianoferrato de potasio.

En las tablas 3 y 4 se resumen los ensayos utilizados.

DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

En este capítulo vamos a comparar y a analizar las diferentes respuestas de las dos calidades de probetas objeto de este trabajo 321 y 304L, frente a cada uno de los ensayos.

No es necesario insistir de manera particular en los resultados obtenidos en los dos ensayos clásicos: con ácido oxálico y con sulfato de cobre. No obstante haremos algún comentario seguidamente.

El comportamiento frente al ataque electrolítico con ácido oxálico ha sido excelente por parte de las dos calidades; no cabía esperar otra cosa. Tanto el 321 como el 304L responden a las expectativas haciendo valer su extra calidad frente al 304. Y esto en cualquiera de los tres estados de tratamiento térmico: "crudo", sensibilizado o hipertemplado. Y tanto en metal base, como en soldadura, como en zona de transición térmica.

La única indicación que conviene realizar es que en la micrografía del metal base de las probetas 321 en estado sensibilizado ya aparecen carburos de titanio en borde de grano.

Aparte de esto el ensayo con ácido oxálico nos sirve para anotar cierta caracterización metalográfica de ambos materiales. El tamaño de grano en estado crudo del 321 es del 7 al 8, y el del 304L está entre el 6 y el 7. En estado hipertemplado los tamaños de grano aumentan, siendo ahora del 6 al 7 para el 321, y del 5 al 6 para el 304L.

En lo que respecta al contenido en ferrita delta de la soldadura también podríamos destacar alguna diferencia, confirmando los datos aportados en el capítulo 3, cuando presentábamos cada una de las series de probetas. La calidad 321 presenta unos contenidos medios en ferrita delta del 8% para el estado crudo, 7.5% para el estado sensibilizado y 3% para el hipertemplado.

La calidad 304L presenta contenidos algo inferiores: 7.5% para el estado crudo, 7% para el estado sensibilizado y 2% para el hipertemplado.

En estas diferencias de contenido ferrita delta encontraremos más tarde motivos para justificar el diverso comportamiento de diversas calidades frente a otros ensayos. Pero hasta entonces, sólo podemos dictaminar que ambas calidades se comportan satisfactoriamente frente al ácido oxálico, siguiendo los criterios generalmente aceptados.

Digamos también algo sobre el ensayo con sulfato de cobre. Ya indicábamos que ambas calidades han superado sobradamente el ensayo en los tres estados de tratamiento térmico. Las calidades 321 y 304L, si lo son, están hechas para pasar este ensayo sin problema. De aquí el que se haya considerado tradicionalmente a ambas calidades como de igual resistencia a la corrosión intergranular. La observación macroscópica de los ensayos de doblado no nos muestra ninguna diferencia.

Pero son los ensayos siguientes los que nos van a indicar las diferencias. Vamos a discutir sus resultados.

321 y 304L frente al sulfato férrico

De los resultados obtenidos deducimos tres datos comparativos: pérdida en peso, potencial electroquímico y aspecto.

En pérdida en peso podemos realizar la siguiente comparación:

Pérdida media en g/m² h

PROBETAS	321	304L
crudas	4.7517	2.8018
sensibilizadas	6.6551	3.0606
hipertempladas	3.6567	2.6871

La pérdida media de las probetas 321 son superiores en un 70% en estado crudo, un 123% en estado sensibilizado y un 37% en estado hipertemplado.

En la figura 1 se presenta un gráfico de barras comparativo.

En lo que respecta a los potenciales electroquímicos de las probetas durante el ensayo, podemos comparar los valores medios obtenidos.

En la figura 2 se representan conjuntamente los gráficos de cada calidad.

Figura 1

Figura 2

De este gráfico deducimos que las probetas 304L presentan un potencial más positivo, más noble, que las probetas 321.

Además, a lo largo de los diferentes períodos de corrosión el potencial de las probetas 321 decae con mayor pendiente, lo que indica una corrosión más intensa.

En cuanto a la observación macrográfica la diferencia la notamos en que en las probetas de 321 se han marcado más las soldaduras, produciéndose un ataque preferencial en el metal base inmediato a la soldadura, la zona de anclaje. Este ataque es muy marcado en las probetas sensibilizadas. En las probetas 304L el ataque ha sido más suave.

La corrosión en las probetas 321 ha sido más incisiva siguiendo los carburos de titanio y las líneas de laminación del metal base. En la soldadura el ataque ha sido más homogéneo.

En las probetas 304L el ataque ha sido más ligero tanto en el metal base como en la soldadura.

321 y 304L frente al ácido nítrico

También aquí obtenemos tres datos comparativos: pérdida en peso, potencial electroquímico y aspecto.

De la pérdida en peso podemos comparar la MEDIA TOTAL referida a las probetas 321, con los datos de las probetas 304L. Obtenemos así la siguiente tabla comparativa:

Pérdida media en $\text{g/m}^2 \text{ h}$

PROBETAS	321	304L
crudas	1.1687	0.1885
sensibilizadas	9.1338	0.2632
hipertempladas	0.8541	0.1799

Las diferencias son muy significativas. En la figura 3 se representa el correspondiente gráfico de barras.

Aparte de la diferencia de conjunto de ambas calidades queremos indicar un aspecto más: se puede observar que la pérdida en peso de las probetas 321 va en aumento en cada fase. Sin embargo, las probetas 304L tienen una ligera pasivación en los estados crudo e hipertemplado. Las pérdidas son inferiores de una fase respecto a la anterior. Sólo en el estado sensibilizado comienza a incrementarse la pérdida en la tercera fase.

La figura 4 muestra un gráfico comparativo referente a los potenciales de las probetas, medidos durante el ensayo.

Figura 3

Figura 4

De este gráfico deducimos que los potenciales de entrada de las probetas 321 son más positivos que los de las probetas 304L. Y que este potencial se mantiene siempre por encima, e incluso se eleva. Por la pérdida en peso conocemos la intensidad de la corrosión y de ahí que se haya producido una polarización de concentración, sobre todo en la segunda y tercera fases de las probetas 321.

En las probetas de 304L se produce el descenso normal de tensión durante las primeras 24 horas de ensayo, manteniéndose posteriormente, debido también a la intensidad de corrosión.

Por la observación macrográfica notamos que la corrosión es más intensa en las probetas 321, y de éstas, en las sensibilizadas. También en este ensayo las zonas preferentemente atacadas han sido las de anclaje de la soldadura en el metal base.

La inevitable presencia de carburos de titanio en borde de grano de las probetas 321 determina un ataque preferente. La presumible presencia de carburos de cromo en las probetas 304L sensibilizadas no es suficientemente significativa como para detectar corrosión localizada.

La susceptibilidad del material 321 a la corrosión intergranular en medios de ácido nítrico se ve incrementada a altas temperaturas debido a la formación de la fase sigma, incentivada por la presencia de titanio.

El material 304L no presenta este problema.

321 y 304L frente al cloruro férrico

También de este ensayo obtenemos información de pérdida de peso, potencial electroquímico y aspecto.

De las pérdidas medias en peso de las probetas 321 y de las probetas 304L realizamos la siguiente tabla comparativa:

Pérdida media en $\text{g/m}^2 \text{ h}$

PROBETAS	321	304L
crudas	9.7505	0.7617
sensibilizadas	10.8017	0.9183
hipertempladas	7.3527	0.6861

La pérdida en peso por picaduras del material 321 es unas diez veces superior a la del 304L.

Para comparar los potenciales hemos preferido, en esta ocasión, separar los diversos estados de tratamiento térmico. Por ello confeccionamos primero tres gráficos comparativos con los valores de tensión de las probetas crudas, sensibilizadas e hipertempladas calidad 321 y los valores correspondientes a la calidad 304L. Dichos gráficos están representados en las figuras 6, 7 y 8.

Figura 5

Figura 6

Figura 7

Figura 8

En el gráfico de las probetas crudas observamos cómo partiendo de un mismo potencial, en 24 horas, las probetas 321 llegan a cambiar de polaridad mientras que las de 304L tienen un descenso de menos pendiente conservando el potencial positivo. Algo

parecido sucede con las probetas sensibilizadas; sólo que ahora las probetas 321 llegan a potenciales negativos a las 8 horas del inicio del ensayo.

En cambio en las probetas hipertempladas observamos que las de 321 comienzan con un potencial 60 mV más positivo y con una pendiente de corrosión semejante a las de 304L. Sin embargo a las dos horas del ensayo la pendiente de corrosión de las probetas 304L se reduce y a partir de las 13 horas de ensayo estas probetas se mantienen con potenciales más positivos que las de 321. Estas, a su vez, se mantienen en potenciales positivos hasta justamente las 24 horas de ensayo.

Si representamos ahora una única curva media por cada calidad, obtenemos el gráfico comparativo de la figura 9.

Figura 9

De este gráfico se deduce que aunque el potencial de partida de las probetas 321 sea más elevado, la pendiente de corrosión es más intensa y se hace negativo hacia las 15 horas, aproximadamente, de ensayo.

La corrosión por picaduras de las probetas 304L es menos intensa y en 24 horas no se alcanzan potenciales negativos frente al electrodo de referencia.

Realicemos seguidamente la comparación macrográfica. Se trata de observar la cantidad de picaduras y el tamaño de las mismas.

El tamaño de las picaduras, al menos externamente, es semejante en los dos tipos de probetas. Sin embargo en lo que respecta al número de picaduras podemos establecer que las probetas de 321 tienen, por término medio, diez veces más picaduras que las de 304L.

La distribución de las picaduras en las probetas 321 es homogénea en el material

base; en las probetas sensibilizadas se observa una tendencia a la concentración en la zona de anclaje (metal base adyacente a la soldadura). La soldadura se ve afectada muy ocasionalmente.

En las probetas 304L las picaduras se distribuyen de forma aleatoria a lo largo de toda la probeta sin que se diferencien zonas de concentración. Muy ocasionalmente encontramos alguna picadura en la soldadura.

Micrográficamente podemos confirmar el tamaño interno de las picaduras en su forma típica de caverna.

La forma y dimensiones de las picaduras son muy semejantes.

Micrográficamente hemos rastreado el fondo de las cavernas tratando de descubrir algún camino preferencial de la corrosión. No se ha encontrado nada anormal en ninguna de las dos calidades, tanto en metal base como en la soldadura.

Sólo se nos confirma la mayor proporción de ferrita delta en las soldaduras de las probetas de 321 y la presencia de carburos y carbonitruros de titanio en el metal base de las mismas. Elementos de juicio suficientes por se determinantes en la disminución de la resistencia a la corrosión del acero frente a las picaduras.

321 y 304L frente al cloruro de magnesio

De los resultados obtenidos de este ensayo deduciremos dos aspectos comparativos: pérdida en peso y aspecto superficial.

Para comparar las pérdidas de peso tomaremos los valores medios de las probetas calidad 321 y los valores medios de las probetas calidad 304L. Con estos resultados podemos confeccionar la siguiente tabla:

Pérdida media en $\text{g/m}^2 \text{ h}$

--	--	--

PROBETAS	321	304L
crudas	6.6852	2.8569
sensibilizadas	8.4569	2.9786
hipertempladas	2.7548	1.4794

Las pérdidas son de 2 a 3 veces superiores en las probetas calidad 321. En la figura 10 se muestra el gráfico de barras correspondiente.

Figura 10

Al menos podemos indicar que las diferencias ya no son tan alarmantes como las probadas en ensayos anteriores.

Para examinar la superficie y poder detectar posibles microfisuras nos hemos ayudado de la técnica de Líquidos Penetrantes.

No se han encontrado fisuras en ninguna de las probetas de ambas calidades. No hay pues diferencias en lo que respecta a tensiones residuales de soldadura. Diferente pudiera haber sido si hubiéramos aplicado una tensión externa; en cuyo caso la presencia de titanio hubiera supuesto desventajas pues da lugar a deslizamientos, disminuye la energía de apilamiento y habría provocado dislocaciones coplanares.

Sí podemos observar que el ataque corrosivo ha sido uniforme (no hay picaduras) centrándose, en esta ocasión, en la soldadura. Las diferencias de ataque son las hasta el momento confirmadas en cada ensayo: corrosión más intensa en las probetas 321 que en las de 304L; corrosión más intensa en las probetas sensibilizadas que en las crudas, y en éstas más que en las hipertempladas.

321 y 304L frente a los ensayos potenciodinámicos

Del ensayo PRP (Pasivación-Reactivación-Potenciodinámico) obtenemos la intensidad crítica, el potencial de pasivado y la energía de pasivación. Del ensayo de picadura, el potencial de picadura.

Para comparar la intensidad crítica podemos componer la siguiente tabla:

Intensidad crítica en $\times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$

PROBETAS	321	304L
crudas	95.0	71.2
sensibilizadas	108.5	75.6
hipertempladas	81.3	70.0
MEDIA	95	72.3

Las intensidades conseguidas en el 321 son superiores. Esto indica mayor corrosión.

Para comparar el potencial del pasivado formaremos otra tabla con los correspondientes datos de tensión.

Potencial de pasivado en mV

PROBETAS	321	304L
crudas	+213.0	+71.2
sensibilizadas	+216.3	+75.6
hipertempladas	+197.6	+70.0
MEDIA	+209	+166.6

Los potenciales de pasivado del 321 son superiores; esto indica mayor tiempo sometido a corrosión, antes de alcanzar el pasivado.

En la figura 11 se representan las curvas potenciodinámicas de los valores medios de cada calidad.

Figura 11

Y si nos referimos a la energía de pasivación, esto es, la energía que ha sido necesaria para llevar una probeta del estado activo hasta el pasivo, podemos preparar una tabla semejante a las anteriores:

Energía de pasivación en $\times 10^{-3} \text{ W/cm}^2$

PROBETAS	321	304L
crudas	19.2	12.5
sensibilizadas	22.5	13.7
hipertempladas	15.1	12.0
MEDIA	18.9	12.7

El 321, de más difícil pasivación, ha requerido mayor energía. Mientras en un proceso corrosivo no se consiga un determinado valor intensidad/tensión, el material se continuará corroyendo.

En la figura 12 se representa el correspondiente gráfico de barras.

Figura 12

Queda patente, dentro de cada calidad, las diferencias entre las probetas según su estado de tratamiento térmico.

De la medición del potencial de picadura podemos obtener la siguiente tabla comparativa.

Potencial de picadura en mV

PROBETAS	321	304L
crudas	398	380
sensibilizadas	320	367
hipertempladas	523	381
MEDIA	417	376

Esto indica que el 321 tiene un potencial más noble que el 304L frente a las picaduras. Con ello nos ratifica los resultados potencioestáticos del ensayo de cloruro férrico. Pero, una vez iniciadas las picaduras, la pendiente de la intensidad de corrosión es superior en el 321 que en el 304L. Aproximadamente para el 321 la pendiente es de unos 85°, y para el 304L de unos 70°.

En la figura 13 se representa la gráfica correspondiente.

Figura 13

Estos ensayos potenciodinámicos, de ejecución más rápida, nos vienen a confirmar todos los resultados conseguidos en los ensayos químicos y potencioestáticos. Además nos aportan de manera cuantitativa la intensidad de corrosión por unidad de superficie de los materiales.

Por ser éste uno de los datos más importantes a tener en cuenta en los estudios de corrosión, insistimos sobre ello y volvemos a destacar la diferencia encontrada:

- la intensidad crítica media para el 321 ha sido de $95 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$.

- la intensidad crítica media para el 304L ha sido de $72.3 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$.

Las soldaduras

Ya hemos explicado anteriormente que la soldadura de las probetas, lo que es metal fundido, ha tenido un comportamiento correcto en ambas calidades.

Este comportamiento, en las probetas calidad 321, sin duda se debe a que este metal no está soldado con titanio como estabilizador. Sus efectos nocivos en el soldeo son conocidos en la práctica industrial y por ello se evita. En su lugar se utiliza niobio, calidad AISI 347. Durante el soldeo el titanio forma óxidos y nitruros que anulan su efecto estabilizador. En cambio el niobio no reacciona de este modo cumpliendo posteriormente su función formando los carburos correspondientes.

El único ensayo que ha puesto a prueba la resistencia de las soldaduras frente a la corrosión ha sido el de cloruro de magnesio. Las soldaduras de las probetas calidad 304L (en soldadura 308L) han resistido mejor que las de 321 (en soldadura 347). Esta diferencia la encontramos tanto en el contenido de ferrita delta de cada una de ellas como en la cristalización que se ha seguido.

El contenido medio en ferrita delta de las soldaduras "crudas" de calidad 321 suele ser del 8%; en las soldaduras correspondientes de 304L, del 7.5%. En las probetas sensibilizadas los contenidos respectivos son del 7.5% y 7%; y en las hipertempladas del 3% y 2%.

Pero más que la tenacidad de la ferrita delta, lo que más incide en la resistencia a la corrosión es la forma de la misma. En las probetas 321 la ferrita forma como una trama de hilos muy finos que llegan a cerrarse sobre ellos mismos, llegando a dominar a la matriz austenítica.

Sin embargo en la soldadura de las probetas 304L las ramificaciones de ferrita delta, aún siendo más gruesas, son más cortas y no llegan a encerrar a la austenita.

Los diversos procedimientos de soldadura utilizados también han incidido sobre el comportamiento a la corrosión de las soldaduras. Según diversos autores sucesivos recalentamientos de la soldadura provocados por las diversas pasadas de un determinado proceso de soldeo, pueden provocar la aparición de la fase sigma. Sin embargo, en nuestro caso lo que se ha producido ha sido un favorecer la aparición de la fase alfa.

El proceso que más recalentamientos ha provocado ha sido el sistema TIG. Este proceso siendo el más recomendado para garantizar uniones con buenas características mecánicas no ha resultado ser el que más haya favorecido la resistencia a la corrosión. De manera particular ha afectado a las probetas calidad 321 en la zona de anclaje. La formación de carburos de titanio ha ido en aumento provocando el ataque en "cuchillo" (knife-line).

En el soldeo por arco sumergido la composición del flux influye en el baño fundido. Un flux enriquecido con cromo y níquel aporta estos elementos de aleación para compensar la parte que se oxida durante el proceso de soldadura. En nuestro trabajo el flux se ha mantenido como constante en todos los procesos de arco sumergido tanto en la soldadura de las probetas calidad 321 como en las de calidad 304L.

Los inputs térmicos utilizados durante el soldeo influyen decisivamente sobre las zonas de anclaje de la soldadura (metal base adyacente al metal fundido), así como la temperatura entre pasadas.

La corrosión es proporcional al tiempo de permanencia a una cierta temperatura, ya que, como hemos comentado anteriormente, induce a la aparición de carburos sea de titanio para el 321, sea de niobio para el 347, sea de cromo para el 304L y el 308L. La soldabilidad de las aleaciones que contienen titanio, como es la calidad 321, es inferior a la del 304L. Ello exige a iguales parámetros de tensión e intensidad, una velocidad más lenta, es decir, mayor input térmico.

En lo referente a los contenidos de ferrita delta hemos de señalar su efecto perjudicial si el material ha de estar expuesto a altas temperaturas durante largos períodos

de trabajo; la ferrita delta suele tornarse fase sigma. Entonces aparecen los problemas de fragilidad. La misma presencia de carburos de titanio induce la aparición de esta fase sigma, si se dan las citadas circunstancias de temperatura y tiempo.

Los tratamientos térmicos

Podemos asegurar que no ha habido sorpresas. Para ambas calidades un material en estado sensibilizado es el que peor comportamiento presenta frente a la corrosión. El estado "crudo", sin ningún tratamiento térmico posterior a la soldadura, es menos malo. El mejor tratamiento térmico es el de hipertemple.

Podemos comparar ambas calidades dentro del mismo estado de tratamiento térmico. Teniendo en cuenta que siempre es la calidad 304L la que se comporta mejor, podemos afirmar que en el estado de hipertemple es donde las diferencias son menores. En estado crudo las diferencias son algo mayores y en el estado sensibilizado estas diferencias son ya muy superiores.

En el 321 la diferencia fundamental de un estado a otro es la mayor o menor proporción de carburos de titanio; a mayor contenido de estos carburos su comportamiento frente al 304L se distancia más. Esto nos está indicando que es precisamente la presencia de carburos de titanio lo que ocasiona el incremento de corrosión.

Se ha escrito sobre la posibilidad de la formación de carburos de cromo en los materiales 321 a pesar de la presencia del titanio. Esto sucedería hacia los 550° C, antes de que empezaran a formar los carburos de titanio. No ha sido así en nuestro caso. Hemos rastreado todas nuestras probetas de 321 buscando carburos de cromo y sólo los hemos encontrado de titanio; sobre todo en las probetas sensibilizadas.

Sí es cierto que durante los tratamientos térmicos el titanio de la superficie del material reacciona con la atmósfera oxidante formando óxidos de titanio. Y si la atmósfera del horno es neutra a base de nitrógeno se forman nitruros de titanio. Ambos compuestos

son vulnerables a la corrosión intergranular.

Dentro de los tratamientos térmicos tradicionales aplicables a los materiales calidad 321 está el de estabilización a 900° C. Este tipo de tratamiento es cada vez más excepcional siendo de poco uso individual. Sin embargo, existen estudios sobre un efecto reductor de la sensibilización cuando el material ha de trabajar en condiciones muy desfavorables. La estabilización también produce la precipitación de los carburos de titanio aunque en menor proporción que en la sensibilización. De partida el hipertemple supera el estabilizado.

Otros factores

Ya hemos apuntado que el principal factor que incide en la corrosión del material 321 es la presencia de carburos de titanio. El carburo de titanio, sea en borde de grano sea en la matriz austenítica, es una heterogeneidad que nuclea puntos de corrosión pudiendo llegar a formar incluso pares galvánicos.

Hay quien señala como posible punto débil del 321 la falta de homogeneidad del titanio dentro de la aleación. No ha sido éste nuestro caso. Hemos encontrado al titanio y sus correspondientes carburos bien distribuidos.

Si analizamos las estructuras metalográficas estudiadas a lo largo de este estudio, en principio no apreciamos notables diferencias.

En la sección longitudinal sólo podemos apreciar el mayor tamaño de grano del material 304L, como ya explicitamos anteriormente.

En la sección transversal, con material sensibilizado, los bordes de grano de trazo grueso en la probeta 321 son carburos de titanio y en la probeta 304L son carburos de cromo.

Esto lo podemos comprobar mediante análisis cuantitativo por rayos X en el mismo microscopio electrónico de barrido utilizado.

Con objeto de realizar un análisis a fondo hemos incluso buscado fase sigma. No la hemos encontrado. En su lugar hemos localizado fase alfa atrapada entre los granos de austenita. La cantidad y forma de la fase alfa en ambos materiales es bien diferente: granos pequeños y alineados en forma de bandas en el 321, y manchas alargadas y aisladas en el 304L. Ha habido ensayos como el de ácido nítrico que ha atacado preferentemente estas bandas.

Así pues hemos de subrayar que el segundo factor determinante de la mayor susceptibilidad a la corrosión del material 321 es su mayor contenido en fase alfa. No olvidemos que el titanio es alfégeno, al igual que el niobio.

En la probeta 321, a pesar del hipertemple, los carburos de titanio no se disuelven del todo. Desaparecen de los bordes de grano pero quedan distribuidos en granos muy finos dentro de la matriz austenítica.

En la probeta 304L se aprecian formaciones muy finas de carburos de cromo en borde de grano. Y esto sólo con los efectos del soldeo, sin haber sido sometida al tratamiento térmico de sensibilización. Estos carburos de cromo son insignificantes si los comparamos con las normales de un material calidad 304. En éste se observarían a 200 aumentos, nosotros estamos analizando nuestra probeta de 304L con 2.300 aumentos.

Para acabar este capítulo de discusión-comparación queremos indicar que los problemas planteados por el titanio se han intentado subsanar sustituyéndolo por el niobio y reduciendo el contenido de carbono. El problema que pudiera aparecer con las características mecánicas se pretende superar utilizando en nitrógeno como aleante, que además es gammágeno.

CONCLUSIONES

Hemos expuesto los resultados de los ensayos y los hemos discutido. A lo largo de la discusión hemos ido anotando las diferencias encontradas entre los dos materiales objeto de este estudio: el 321 y el 304L. También hemos descubierto las causas de dichas

diferencias. Ahora sólo nos basta resumir todo ello en forma de conclusiones:

PRIMERA: El material 304L tiene mejor resistencia a la corrosión que el material 321 frente al sulfato férrico en solución de ácido sulfúrico al 50%. Esta diferencia es ligera, aunque significativa, en el estado de hipertemple. Es algo superior en el estado crudo y muy superior en el estado sensibilizado. El potencial inicial del material 304L en este medio es superior al del 321. Una vez iniciada la corrosión la cinética de la misma es superior en el material 321. Se detecta el ataque preferencial en la zona de anclaje de la soldadura de las probetas crudas y sensibilizadas del material 321.

SEGUNDA: El material 304L tiene mucha mejor resistencia a la corrosión que el material 321 frente al ácido nítrico. Esta diferencia es del mismo orden en los estados crudo e hipertemplado. Esta diferencia es enorme en el estado sensibilizado. El material 321 tiene una inercia de corrosión creciente en cada uno de los tres estados de tratamiento térmico. El material 304L tiene una inercia de corrosión decreciente en los estados crudo e hipertemplado, y mantiene una inercia estable en el estado sensibilizado. Se detecta corrosión preferencial en la zona de anclaje de la soldadura de las probetas sensibilizadas del material 321.

TERCERA: El material 304L tiene una resistencia a la corrosión muy superior al material 321 frente al cloruro férrico. Esta diferencia se puede evaluar del orden de diez veces y es similar en cada uno de los estados de tratamiento térmico. En el estado de hipertemple el potencial inicial del material 321 es superior en este medio al del 304L, pero al ser también superior la cinética de corrosión, en pocas horas su potencial llega a ser inferior al del 304L. En los estados crudo y sensibilizado los potenciales de partida son similares pero el 321 tiene siempre una cinética de corrosión superior. La zona de anclaje del material 321 en estado sensibilizado es zona de ataque preferente. Salvo este caso, la distribución de las picaduras en los dos materiales es muy uniforme.

CUARTA: El material 304L tiene mejor resistencia a la corrosión que el material 321 frente al cloruro de magnesio. Esta diferencia es ligera en el estado de hipertemple. Es algo superior en el estado crudo y muy superior en el estado sensibilizado. La zona preferente de corrosión para todas las probetas de ambas calidades ha sido la soldadura,

metal fundido, y de una manera uniforme.

QUINTA: Las principales magnitudes potenciodinámicas del material 304L frente a la corrosión son mejores que las del material 321. La intensidad crítica de corrosión del material 304L es inferior a la del 321. El potencial del pasivado del material 304L es inferior al del 321. La energía de pasivación del material 304L es inferior a la del 321. El potencial de picadura del material 304L es inferior al del 321, pero la cinética de corrosión del 304L es muy inferior a las del 321.

SEXTA: El tratamiento térmico de hipertemple es el mejor para los dos materiales. El tratamiento térmico de sensibilizado es el peor para los dos materiales.

SÉPTIMA: En general el material 304L tiene mejor resistencia a la corrosión que el material 321. Para ello es necesario que el material 304L no contenga ni en el metal base ni en la soldadura un contenido en carbono superior al 0.030%. Con esta condición los carburos de cromo, que necesariamente se llegan a formar por efectos del soldeo o por el tratamiento térmico de sensibilizado, son muy finos y no llegan a nuclear zonas de corrosión preferente.

OCTAVA: La causa principal de la mayor susceptibilidad a la corrosión del material 321 es la presencia de carburos y carbonitruros de titanio. La presencia de carburos de titanio en la matriz austenítica es permanente en los tres estados de tratamiento térmico. La presencia de carburos de titanio en borde de grano se detecta en la zona de anclaje de la soldadura, por efectos del soldeo. La presencia de carburos de titanio en borde de grano se multiplica con el tratamiento térmico de sensibilizado. Las zonas con carburos de titanio en borde de grano son zonas de corrosión preferente: se produce el ataque "en cuchillo" (knife-line).

NOVENA: La segunda causa de la mayor susceptibilidad a la corrosión del material 321 es la mayor proporción de ferrita alfa retenida entre los granos de austenita. La fase alfa se encuentra en las dos calidades, pero las capas que forman en el 321 son más extensas y continuas que en el 304L: el titanio hace valer su carácter alfégeno.

DÉCIMA: El proceso de soldadura TIG multipasadas provoca en el material mayor susceptibilidad a la corrosión intergranular que el proceso de soldadura por arco sumergido. La aportación de calor repetidas veces sobre la misma zona tiene efecto acumulador en la formación de carburos de titanio en el material 321, y de carburos de cromo en el 304L.

UNDÉCIMA: La sustitución del titanio por niobio en la soldadura del material 321 amortigua de forma significativa la susceptibilidad a la corrosión del metal fundido. Los carburos de niobio no inciden tanto en la corrosión como los carburos de titanio.

DUODÉCIMA: Las soldaduras estabilizadas con niobio son ligeramente más susceptibles a la corrosión intergranular que las soldaduras del metal 304L. Causa de ello es la mayor proporción de ferrita delta que retienen y de que ésta presenta una forma ramificada que incide negativamente sobre la cohesión de la matriz austenítica.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos la colaboración recibida de las siguientes personas y entidades: Rvd. P. Pedro José Hidalgo del ICAI, Dña. Montserrat Marsal de la E.T.S. de Ingenieros Industriales de Barcelona, y D. Francisco Pordoy de Austinox S.A.

BIBLIOGRAFIA

- Di Caprio G.: "Los aceros inoxidable", Ebrisa, Barcelona, 1.987.
- Apráix J.: "Tratamientos Térmicos de los Aceros", Dossat, Madrid, 1.971.
- Fontana M.G., Greene N.D.: "Corrosión Engineering", Mc Graw Hill, New York, 1.967.
- Franks R.: "Corrosión Handbook", John Wiley, New York, 1.948.
- Raninger C., Ibars J., Portolés A.: "Influencia de los tratamientos térmicos en la corrosión de los aceros inoxidable austeníticos estabilizados con titanio", Rev. Iber. Corros. y Protección, Vol XVI, núm. 1, 1.985, 33-40.
- De Santis R.: "Gli acciai inossidabili: tipi, caratteristiche e unificazioni con particolare

riferimento agli impieghi nucleari", Comunicazioni, Milano, 1.985.

- Kirk-Othmer: "Encyclopedia of Chemical Technology", Vol. 21, 3th Edition, John Wiley and sons, New York, 193.
- Monypenny J.H.G.: "Stainless Iron and Steel", Chapman, Hall, London, 1.951.
- García Poggio y otros: "Fallos por Corrosión", INTA, Madrid, 1.974.
- González J.A.: "Teoría y práctica de la lucha contra la corrosión", CSIC, Madrid, 1.984.
- Morris P.E.: "Galvanic and Pitting Corrosion", ASTM STP-576, Philadelphia, 1.976.
- Ailor N.H.: "Handbook of Corrosion Testing and Evaluation", Wiley, New York, 1.871.
- Rescalvo J.A., Ruiz Bauzá J.L.: "Agrietamientos intergranulares por corrosión-tensión de los aceros inoxidables en Centrales Nucleares: su detección y evaluación", comunicación CIAT Nuclear, S.A.
- American Welding Society: "The Welding of Austenitic Chromium-Nickel Piping and Tubing", AWS D 10.4.
- American Welding Society: "Welding Handbook", 1.969.
- Amo J.M^a: "Soldadura de los aceros inoxidables", Soldadura, Vol. 15 (1.985).
- Calvo F.A.: "Problemas metalúrgicos de la soldadura", Metalurgia (1.982).
- Han H.: "Welding of stainless steels", Gangtie, Vol. 21 (1.986) 39.
- Miller G.L.: "Tantalum and Niobium", Butterworths Scientific Publications, London, 1.959.
- Voromin V.P., Maslov V.A., Shul'te A.Y., Sukhinin Y.V., Shklyar L.V., Barba N.I.: "Intergranular corrosion of welds of stainless steels", Fix. Khim. Mekh. Mater. Vol. 22 (1.987) 96-99.
- Comstock G.F.: "Titanium in Iron and Steel", John Wiley, New York, 1.955.
- Truman F.E.: "Methods available for avoiding stress corrosion cracking of austenitic stainless steels in potentially dangerous environments", Comunicación, Birmingham, 1.968.

