COMPORTAMIENTO DE DIFERENTES CALIDADES DE ACEROS INOXIDABLES EN DISTINTOS ENTORNOS DE UN SISTEMA DE GESTIÓN DE AGUAS

Lucía Castrillejo¹, Fernando Ortega², Javier Samper³, Teresa Guraya¹

 ¹ eMERG. E. I. Bilbao UPV/EHU. P° Rafael Moreno Pitxitxi, 2. 48013, Bilbao, <u>luciacastrillejorobles@gmail.com</u>
 ² Consorcio de Aguas Bilbao Bizkaia. C/ San Vicente, 8. Edificio Albia 1. 48001, Bilbao.
 ³ Outokumpu. Avda Zugazarte, 8, 2°. 48930, Getxo.

Resumen: Se ha realizado un estudio comparativo del comportamiento de cuatro aceros inoxidables en distintos entornos agresivos de un sistema de gestión de aguas. Como material de contraste se empleó una placa de acero de bajo carbono galvanizado. Cada grupo de cinco placas se situó en 15 ubicaciones diferentes, con condiciones que abarcaron desde exposición al aire en ambientes marinos hasta inmersión en tanques de tratamiento primario con distinta salinidad o con variaciones en el nivel de agua. Las placas se mantuvieron en su ubicación por dos años, algunas conservándose en buen estado mientras que otras llegando a desaparecer sin conocer la causa. Tras su análisis visual y microscópico, las chapas galvanizadas exhibieron una variación del espesor del recubrimiento. En el resto de chapas se ha observado en general un deterioro superficial, predominando procesos de corrosión por picaduras en aquellas expuestas a cloruros, o corrosión galvánica preferencial en una fase de los aceros austenoferríticos.

Palabras clave: aceros inoxidables, corrosión, sistema de gestión de aguas, galvanizado, picaduras.

1. INTRODUCCIÓN.

El problema de la corrosión y deterioro de materiales está presente en todos los posibles entornos, llegando a ocasionar pérdidas estimadas de 2,5 billones de dólares (equivalente al 3,4% del PIB mundial) [1]. Dentro de las principales formas de corrosión se encuentran la uniforme (atmosférica o galvánica), localizada (como la filiforme, intergranular o por picaduras, entre otras) o asistida mecánicamente [2]. En función de la agresividad del ambiente y sus condiciones, un tipo de corrosión puede predominar sobre los otros, acelerando el proceso de degradación.

Cumpliendo con las tareas de abastecimiento y saneamiento, el Consorcio de Aguas Bilbao Bizkaia dispone de una red de más de 400 km para la distribución de agua, además de sus infraestructuras destinadas a potabilización y depuración. Tras la captación del agua en los embalses procedente de diversos ríos vizcaínos, ésta se somete a procesos de cloración y decantación para establecer los parámetros necesarios que aseguren su potabilidad. El proceso inverso de recogida de vertidos cuenta con equipamientos como el Sifón de Deusto, que traslada el agua de un lado a otro de la ría de Bilbao; o el bombeo de Lamiako y uno de los varios tanques de tormentas, que facilitan el almacenamiento de agua residual y evitan que se mezcle con el pluvial. Por último, las Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (EDAR), encargadas de la decantación y tratamiento del agua y sus fangos [3]. Esta extensión se traduce en el uso de varios tipos de materiales metálicos en base a la función estructural que desempeñen.

Los aceros inoxidables se caracterizan por su alta resistencia a la corrosión, gracias a su concentración mínima de 11 % en peso de cromo, registrando

aplicaciones desde 1930 [4]. En función de los aleantes y la microestructura, pueden subdividirse en ferríticos, martensíticos o austeníticos, siendo estos últimos los más resistentes a la corrosión gracias a la adición de níquel. A su vez se han desarrollado aleaciones que estabilizan tanto la fase austenítica como la ferrítica, conocidas como aceros dúplex y súper dúplex. Estos logran mejorar la resistencia a corrosión bajo tensiones -principal limitación de los aceros inoxidables austeníticos- sin comprometer el resto de las propiedades, por lo que se ha estudiado su aplicación en construcción y obra civil [5].

El objetivo de este proyecto consiste en evaluar el comportamiento a corrosión que ha tenido lugar a lo largo de dos años en cuatro tipos de aceros inoxidables en los entornos elegidos, tomando un acero galvanizado de bajo carbono como referencia. Tras identificar la respuesta de cada material, se establecerán los criterios que permitan determinar el más adecuado para cada entorno.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

2.1. Materiales.

Se utilizaron placas según estos tipos de calidades:

- 4307: acero inoxidable austenítico 304L
- 4404: acero inoxidable austenítico 316L
- 4462: acero inoxidable dúplex Forta DX 2205
- 4410: acero inoxidable súper dúplex Forta SDX 2507
- AISI 1015: acero de bajo contenido en carbono, con un galvanizado por inmersión de 90 μm de espesor

Para el cálculo del Pitting Resistance Equivalent Number (PREN) se utilizó la fórmula expresada abajo (1). Los valores obtenidos para cada material fueron 18, 24, 35 y 43, respectivamente.

$$PREN = %Cr + 3.3 \times %Mo + 16 \times %N$$
(1)

El tamaño de las chapas era de 210 x 297 mm, con espesores que variaban desde 1,82 mm para el acero 304L hasta 3,1 mm para el 2507. Todas presentaban cortes superficiales no muy profundos en dirección longitudinal y dos cordones de soldadura, de origen desconocido.

2.2. Entornos.

Los grupos de cinco placas fueron situados en 15 localizaciones distintas, recogidas en la Tabla 1, expuestas a diversas condiciones en función del ambiente.

Una vez emplazadas, los responsables de cada localización fueron tomando fotos de las chapas progresivamente a lo largo de dos años. Sin embargo, debido a la agresividad de determinados entornos y la subida y bajada del nivel del agua, algunas chapas se perdieron antes de completar el estudio.

2.3. Preparación de muestras.

Tras la recogida de las chapas se inspeccionaron visualmente y se lavaron en tres pasos con agua de grifo y un cepillo de cerdas suaves para eliminar la suciedad superficial. A continuación, se cortaron trasversalmente con sierra radial y cortadora metalográfica, según la Figura 1.a, hasta conseguir una muestra de tamaño adecuado para su análisis metalográfico.

En base al primer estudio visual, una selección de muestras se empastilló, se lijó y se pulió hasta 1 μ m (Figura 1.b). El ataque químico para revelar la microestructura se realizó con Nital para el caso del acero

galvanizado, mientras que para los aceros inoxidables se usaron ataques con los reactivos Carpenter y V2A.



Figura 1. Esquema del corte de cada chapa, donde se utilizó la pieza central (a). Disposición de las muestras estudiadas (b).

2.4. Observación.

Las muestras se observaron antes y después de su limpieza con un microscopio óptico Leica DM4000 M; y con un microscopio electrónico de barrido con filamento de W JEOL JSM-6400, operando a 20 kV, y con un detector EDX INCA X-sight Serie Si(Li) pentaFET de Oxford acoplado.

2. 5. Mediciones.

Se realizaron distintos tipos de mediciones con el software ImageJ para calcular la variación en espesor del galvanizado. También se analizó la cantidad de desperfectos por cm² en las chapas de algunas localizaciones.

 Tabla 1. Resumen de localizaciones y sus principales características.

Localización		Costera	Espacio	Contacto con agua	Cloruros	Otros		
1	D	Sí	Exterior	No	Sí	Erosión por partículas de tierra		
2	D	Sí	Exterior	No	Sí	Desarenadora		
3	D	No	Interior	No	No	Humedad, desodorización		
4	D	No	Exterior	Semi-inmersión	No	Tanque óxico		
5	D	No	Exterior	Semi-inmersión	No	Tanque anóxico		
6	D	No	Sumidero	Semi-inmersión	No	Fangos		
7	D	No	Interior	Semi-inmersión	Sí	Fangos y alta salinidad		
8	D	Sí	Exterior	Semi-inmersión	Sí	Agua bruta		
9	S	No	Sumidero	Asociado al nivel	Infiltración de la ría	Vertido agresivo, ΔT y ΔpH		
10	S	No	Sumidero	Asociado al nivel	Infiltración de la ría	Vertido agresivo		
11	S	No	Interior	Asociado al nivel	Infiltración de la ría	Separación de residuos sólidos		
12	S	No	Sumidero	Asociado al nivel	Infiltración de la ría	H ₂ S y alta condensación		
13	А	No	Sumidero	Asociado al nivel	Infiltración de la ría	Bombeo		
14	А	No	Interior	No	Sí	Armario clorador		
15	А	No	Interior	No	Sí	Armario clorador		
	D: Depuración, S: Saneamiento, A: Abastecimiento							

3. RESULTADOS.

La recopilación periódica de fotografías permitió realizar una comparación del estado superficial de las chapas desde el momento inicial hasta su retirada (Figura 2). En determinadas localizaciones, como la 1, 14 y 15, se observa un deterioro inmediato de la superficie pasados pocos meses. En algunos casos de chapas sumergidas en entornos bacterianos (4, 5 y 8) se advierte la presencia de un biofilm superficial al tacto. En el caso de las chapas con picaduras o desperfectos superficiales apreciados a simple vista se estimó un porcentaje de deterioro, medido en número de picaduras por cm². Los valores máximos oscilan en torno al 15-20% de la superficie dañada.



Figura 2. Recopilación de chapas: 304L ubicación 8 antes del primer lavado (a) y tras el último (b), 304L localización 1 (c), 2507 de la localización 5 tras lavados (d), 304L de la ubicación 6, completamente dañado, (e) y acero galvanizado de la zona 7 en proceso de corte (f).

La observación por microscopía óptica proporciona una vista general de la zona de soldadura y del material base, así como de las irregularidades superficiales. En algunas muestras ya se perciben alteraciones del material en forma de pequeñas perforaciones o discontinuidades. En el caso concreto del acero 304L sumergido en fangos se advierte pérdida de material en la zona de contacto con la soldadura (Figura 3).



Figura 3. Microscopía óptica de zona deteriorada entre el material base y el cordón de soldadura en la muestra 6.

Para el caso de las chapas galvanizadas se observó una variación en el espesor de galvanizado. En algunas muestras esta capa se había perdido total o parcialmente, mientras que en otras el recubrimiento ha engrosado llegando a alcanzar valores hasta cinco veces más altos, como ocurre con la ubicación 7. Durante el propio proceso de galvanizado se forman diferentes fases del sistema Zn-Fe, dependientes del tiempo de inmersión, resumidas en la Tabla 2 y la microestructura (Figura 4). Muchas de ellas son frágiles y provocan tensiones por desajuste entre el coeficiente de expansión térmica de las capas de zinc y del acero, dando lugar a microfisuras en la capa galvanizada [6] [7].



Figura 4. Detalle de microscopía SEM de las fases del galvanizado en la muestra 9.

|--|

Fases	Fórmula	Estructura	
αFe	Fe(Zn)	BCC	
Г	Fe_3Zn_{10}	BCC	
Г1	Fe_5Zn_{21}	FCC	
δ	FeZn ₁₀	Hexagonal	
ζ	FeZn ₁₃	Monoclínica	
ηZn	Zn(Fe)	HCP	

El análisis por SEM revela la existencia de picaduras en determinadas muestras, siendo más acusada en aceros dúplex y súper dúplex de las localizaciones 4, 5, 6 y 9. Las micrografías de estos materiales exhiben una preferencia a la corrosión hacia la fase más oscura que, tras el análisis composicional, se determinó como ferrítica.

4.- DISCUSIÓN.

Las discontinuidades entre el material base y el cordón de soldadura se han apreciado principalmente en las muestras de la ubicación 6. Sin embargo, debido a la falta de información sobre el material de aporte utilizado en la soldadura, no se puede afirmar que haya tenido lugar corrosión galvánica entre el cordón y el material base, pudiendo haber sido ocasionado por una aplicación defectuosa de la soldadura.

El grado de rugosidad o acabado superficial puede ser un factor crítico para el desarrollo del biofilm, aunque es una hipótesis en la que no se ha profundizado lo suficiente. La bibliografía sugiere una mayor actividad bacteriana en

el acero inoxidable 304L, debido a la ausencia de molibdeno [8]. Sin embargo, las chapas analizadas con SEM presentan una superficie similar en todos los materiales ubicados en tanques bacterianos. Esto puede ser debido a la exposición prolongada en este entorno, estabilizando la adhesión de las bacterias a partir de un determinado periodo de tiempo. La morfología del biofilm creado es dependiente de los cambios de pH y temperatura, así como de otras condiciones del medio, como la salinidad.

La presencia de microgrietas en el galvanizado está estrechamente relacionada con su resistencia a corrosión. Su densidad es dependiente de las características de los bordes de grano de la fase Γ , intercara del recubrimiento con el sustrato de acero. Las chapas cuyo galvanizado presenta espesores por debajo de las 90 µm son resultado de una posible delaminación. Para el caso de aquellas zonas con un grosor mayor que el inicial se realizó una comparación de imágenes SEM mediante electrones secundarios y retrodispersados, deduciendo fenómenos de corrosión en el interior de la capa galvánica, que eliminen el recubrimiento completamente. Este tipo de delaminación por corrosión ya se percibió a simple vista en el caso de la ubicación 7, sumergida en fangos.

El fenómeno de corrosión por picaduras se inicia cuando los iones cloruro penetran en la capa pasiva, acidificando el interior del material tras la reacción de hidrólisis [9]. A pesar de que la fase ferrítica de los aceros dúplex y súper dúplex es rica en cromo, elemento principal de esta capa pasiva, las picaduras nuclean y se propagan preferentemente sobre ella por la diferencia en los coeficientes de reparto (Figura 5). Según la bibliografía, este comportamiento se debe a la diferencia de PREN entre ambas fases, causando segregación de los aleantes y precipitación de fases secundarias [10]. Para obtener la mayor resistencia a corrosión por picaduras posible es necesario optimizar el endurecimiento por solución sólida en todo el acero, con el fin de obtener ambos PREN lo más similar posible.



Figura 5. Microscopía SEM de corrosión preferencial en fase ferrítica en el acero dúplex de ubicación 5.

Debido a la baja solubilidad de N en la fase ferrítica, este elemento se concentra prácticamente en la austenita, favoreciendo así la resistencia a la corrosión preferencial en esta fase. Por otro lado, algunos estudios indican la capacidad del N para cambiar los coeficientes de distribución de Cr y Mo entre las fases, pudiendo igualar o incluso invertir el PREN de ambas [11]. Asimismo, estos trabajos determinan que el uso de diferentes valores al considerar o no el dato del N en la fórmula puede dar lugar a distintas conclusiones sobre qué fase es más resistente a la corrosión, por lo que es necesario considerar las limitaciones de aplicar esta relación.

5.- CONCLUSIONES.

La caracterización de las muestras realizada en este proyecto proporciona una primera idea sobre qué materiales pueden ser utilizados o no en determinadas localizaciones de un sistema de gestión de aguas. Algunas de las conclusiones que se pueden obtener del estudio preliminar se recogen en la Tabla 3, donde se destaca en general un mejor comportamiento frente a la corrosión de los aceros inoxidables dúplex y súper dúplex frente a los austeníticos. Sin embargo, para lograr una comparación más fiable es recomendable colocar las chapas en las mismas condiciones en todos los lugares utilizando el mismo agarre y con la misma posición- a fin de evitar otros posibles mecanismos de corrosión que puedan manifestarse a más largo plazo. En el caso de las chapas galvanizadas es recomendable evaluar su comportamiento una vez determinado su espesor inicial y comprobado que se haya recubierto homogéneamente la superficie.

Teniendo en cuenta datos de propiedades mecánicas y análisis económicos, el material más competente sería el acero inoxidable dúplex 2205. De esta forma se conseguirían prestaciones similares a un precio más asequible que un súper dúplex 2507, mientras que se permitirían reducir espesores al presentar mayor resistencia mecánica que los aceros inoxidables 304L y 316L.

Tabla 3. Resultados del comportamiento a corrosión tras una evaluación inicial.

	Galvan.	304L	316L	2205	2507		
1	IC	SL	MD	IC	SL		
2	MD	SL	MD	SL	SL		
3	SL	SL	SL	SL	SL		
4	MD	MD	SL	IC	MD		
5	MD	MD	SL	IC	IC		
6	SL	MD	SL	SL	MD		
7	MD	SL	SL	SL	SL		
8	IC	MD	MD	SL	IC		
9	MD	MD	MD	SL	IC		
10	SL	SL	SL	SL	SL		
11	IC	SL	SL	SL	SL		
12	SL	SL	SL	SL	SL		
13	SL	SL	SL	SL	SL		
14	SL	SL	SL	SL	SL		
15	SL	SL	SL	SL	SL		
	IC: Inicio de Corrosión, MD: Material Dañado						

6.- AGRADECIMIENTOS.

Al Consorcio de Aguas Bilbao Bizkaia y su personal, con Fernando Ortega y Santos Panuero como responsables del estudio; Urko, Diego, Iñaki G. y Jon G. responsables del seguimiento de cada ubicación; Javier F., Eva M., Alejandro, Raúl, Aitor, Ricardo, Eneko, Josu y demás trabajadores del CABB por su implicación. Y a los técnicos de los Servicios de Investigación de la UPV/EH.

7.- REFERENCIAS.

- [1] NACE International, "National Association of Corrosion Engineers", 2016.
- [2] Anupoju, S, "9 different types of corrosion", https://theconstructor.org/structural-

engg/steel/different-types-corrosion/35536/, 2019.

- [3] Consorcio de Aguas Bilbao Bizkaia, Ciclo del Agua, https://www.consorciodeaguas.eus/web/CicloAgua/c iclo_agua.aspx, 2013.
- [4] Voronenko, B. I, "Austenitic-ferritic stainless steels: A state-of-the-art review", Ed. Metal Science and Heat Treatment, 1997.
- [5] Masayuki, A, "Research and Development Trends of Stainless Steel and Its Future Prospects", Nippon Steel Technical Report, 2021.
- [6] Marder, A. R, "The metallurgy of zinc-coated steel", Ed. Progress in Materials Science, 2000.
- [7] Lu Jintang; Che Chunshan; Kong Gang; Xu Qiaoyu; Chen Jinhong, "Influence of silicon on the α-Fe/Γ interface of hot-dip galvanized steels", Ed. Elsevier, Surface & Coatings Technology, 2006.
- [8] Percival, S.L; Knapp, J.S; Edyvean, R; Wales, D.S, "Biofilm development on stainless steel in mains water", Ed. Elsevier, 1998.
- [9] Kopeliovich, D, "Pitting Corrosion", https://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=p itting_corrosion, 2015.
- [10] Backhouse, A, Baddoo, N, "Recent developments of stainless steels in structural applications", Ce/papers, 2021.
- [11] Fermenia, M, "Corrosion Behavior of Duplex Stainless Steels in Acidic-Chloride Solutions Studied with Micrometer Resolution", Ed. Materialvetenskap, 2003.