

**EFFECTO DEL ION SULFATO EN LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN POR
PICADO DE UN ACERO INOXIDABLE SÚPER DÚPLEX UNS S-32750**

SARA TATIANA NAVARRO MARTÍNEZ

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA
2020**

**EFFECTO DEL ION SULFATO EN LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN POR
PICADO DE UN ACERO INOXIDABLE SÚPER DUPLEX UNS S-32750**

SARA TATIANA NAVARRO MARTÍNEZ

**TRABAJO DE GRADO PARA OPTAR EL TÍTULO DE INGENIERA
METALÚRGICA**

Director:

MAURICIO RINCÓN ORTIZ

Ph.D en ciencia y tecnología mención materiales

Co-directora:

ANA MARÍA PÉREZ CEBALLOS

Ph.D en Ingeniería

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2020

DEDICATORIA

A mi mamá y hermana por ser mi refugio y los pilares fundamentales de mi vida

A Luisa por ser mi ejemplo de persistencia e iluminarme siempre con su luz

A mi tía Marta por darnos el regalo más especial, Luisa

A Nando por brindarme su amor incondicional

A Stefanny, por ser mi amiga de siempre

A Lei, Sari y Pao, por su amistad sincera

A D por su infinita paciencia hacia mi

Sara T. Navarro M.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	14
1. OBJETIVOS	15
1.1 OBJETIVO GENERAL	15
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
2. MARCO TEÓRICO	16
2.1 ASPECTOS GENERALES DE LOS ACEROS INOXIDABLES.....	16
2.2 CORROSIÓN DE ACEROS INOXIDABLES EN AMBIENTES COMPUESTOS POR EL ION SULFATO (SO_4^{-2}).....	17
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	21
3.1 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS	21
3.2 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL	21
3.3 PREPARACIÓN DE SOLUCIONES	22
3.4 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA.....	22
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	24
4.1 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL	24

4.2 CORROSIÓN GENERALIZADA	27
4.3 CORROSION LOCALIZADA.....	31
5. CONCLUSIONES	38
BIBLIOGRAFIA	39
ANEXOS.....	43

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Composición química del acero en estudio.	21
Tabla 2. Composición química de las fases en el material estudiado.	25
Tabla 3. Coeficiente de partición para los elementos presentes en el material.	26
Tabla 4. Fracción volumétrica de las fases y espaciamiento interaustenítico para cada sección estudiada.	27
Tabla 5. Velocidades de corrosión para la sección longitudinal del acero UNS S32750 en los diferentes medios estudiados.	31
Tabla 6. Velocidades de corrosión para la sección transversal del acero UNS S32750 en los diferentes medios estudiados.	31
Tabla 7. Tamaño de los pozos de picado presentes en cada sección del acero UNS S-32750 y solución acuosa aireada empleada.	34
Tabla 8. Potenciales de picado del acero UNS S-32750 determinados por la técnica electroquímica CPP en las diferentes soluciones acuosas aireadas.	35
Tabla 9. Potenciales de repasivación del acero UNS S-32750 determinados por la técnica electroquímica CPP en las diferentes soluciones acuosas aireadas.	36

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Microestructura del acero inoxidable súper dúplex UNS 32750 en estado laminado a 280X a) Sección longitudinal b) Sección transversal.....	24
Figura 2. Microestructura del material obtenida a través del SEM a 1000X a) Sección longitudinal b) Sección transversal.....	25
Figura 3. Circuito equivalente empleado para modelar el comportamiento electroquímico del material en estudio.....	28
Figura 4. Diagrama de Nyquist para el acero UNS S32750 en las diferentes soluciones acuosas aireadas a) Sección longitudinal b) Sección transversal.....	29
Figura 5. Curvas obtenidas por medio de la Extrapolación de Tafel para el acero UNS S-32750 en las diferentes soluciones acuosas aireadas a) Sección longitudinal b) Sección transversal.	30
Figura 6. Curvas CPP del acero UNS S32750 en las diferentes soluciones acuosas aireadas a) Sección longitudinal b) Sección transversal.....	32
Figura 7. Micrografía del acero inoxidable súper dúplex UNS S-32760 expuesto a la técnica CPP en una solución acuosa aireada de Na_2SO_4 a) Sección longitudinal Na_2SO_4 (0,64M) b) Sección transversal Na_2SO_4 (0,35M).....	33
Figura 8. Micrografía del acero inoxidable súper dúplex UNS S-32760 expuesto a la técnica CPP en una solución acuosa aireada de NaOH (3,75M) - Na_2SO_4 (0,64M) a) Sección longitudinal b) Sección transversal.....	34
Figura 9. Diagrama de Pourbaix a 25°C a) Sistema Cr-Fe b) Sistema Mo-Fe.....	36

LISTA DE ANEXOS

Anexo A. Composición química y valor del PREN de aceros inoxidables	43
Anexo B. Condiciones de trabajo para las pruebas electroquímicas	43
Anexo C. Diagrama de resistencia a la polarización lineal para el acero UNS S32750 en las diferentes soluciones acuosas aireadas. a) Sección longitudinal b) Sección transversal.....	43
Anexo D. Valores obtenidos de R_p en las técnicas de Polarización lineal y Espectroscopía de Impedancia Electroquímica	44
Anexo E. Diagrama de Bode para el acero UNS S-32750 en las diferentes soluciones acuosas aireadas a) Sección longitudinal b) Sección transversal.....	44
Anexo F. Micrografías del acero inoxidable súper dúplex UNS S-32760 expuesto a la técnica CPP en una solución acuosa aireada de 0,61 M NaCl a) Reconstrucción 3D a 560X b) Sección transversal.....	45
Anexo G. Micrografía de la sección longitudinal para el acero inoxidable súper dúplex UNS S-32760 expuesto a la técnica CPP en una solución acuosa aireada de 0,35 M Na_2SO_4	46
Anexo H. Micrografías del acero inoxidable súper dúplex UNS S-32760 expuesto a la técnica CPP en una solución acuosa aireada de 3,75M NaOH a) Sección longitudinal b) Sección transversal	46

Anexo I. Desviación estándar de los potenciales de picado del acero UNS S-32750 determinados por la técnica electroquímica CPP en concentraciones variables de Na_2SO_4 a) Sección longitudinal b) Sección transversal47

Anexo J. Desviación estándar de los potenciales de repasivación del acero UNS S-32750 determinados por la técnica electroquímica CPP en concentraciones variables de Na_2SO_4 a) Sección longitudinal b) Sección transversal48

RESUMEN

TÍTULO: EFECTO DEL ION SULFATO EN LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN POR PICADO DE UN ACERO INOXIDABLE SÚPER DÚPLEX UNS S-32750*

AUTOR: SARA TATIANA NAVARRO MARTÍNEZ **

PALABRAS CLAVES: Acero inoxidable súper dúplex UNS-S32750, corrosión por picado, sulfato, potenciales críticos.

DESCRIPCIÓN:

Los aceros inoxidables súper dúplex (SDSS) tienen una matriz bifásica (ferrita-austenita) con alto porcentaje de elementos de aleación, los cuales le confieren excelentes propiedades en cuanto a la resistencia a la corrosión por picado y por rendijas en medios agresivos. En el presente trabajo se estudió el comportamiento frente a la corrosión generalizada y localizada del acero UNS S- 32750 en estado laminado en las siguientes soluciones: 0,61M NaCl, 0,35M y 0,64M de Na₂SO₄, 3,75M NaOH y 3,75M NaOH-0,64M Na₂SO₄ a una temperatura de 25°C.

Se aplicaron técnicas electroquímicas como Extrapolación de Tafel, Resistencia a la Polarización, Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) y curvas de Polarización Potenciodinámicas Cíclicas para determinar las velocidades de corrosión y los potenciales críticos de cada sección estudiada (longitudinal-transversal). La información se complementó con técnicas de caracterización metalográfica como Microscopía Óptica y Microscopía Electrónica de Barrido.

Los resultados indicaron que no existen modificaciones significativas en el porcentaje de fases y espaciamiento interaustenítico de las secciones estudiadas. La mayor velocidad de corrosión de todos los sistemas estudiados tiene lugar en la solución de NaOH-Na₂SO₄ con un valor de 1,115 µm/año. Se observaron pozos de picado en la sección longitudinal para la solución de 0,64M de Na₂SO₄ y 3,75M NaOH-0,64M Na₂SO₄, mientras que en la sección transversal el material presenta picaduras a una concentración de 0,64M de Na₂SO₄. Finalmente se evidencia el efecto negativo del ion SO₄⁻² sobre la resistencia a la corrosión generalizada y localizada del material, cuando está en contacto con iones OH⁻.

* Trabajo de grado

** Facultad Fisicoquímica. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Director: Ph.D. en ciencia y tecnología mención materiales Mauricio Rincón Ortiz. Codirector: Ph.D. en ingeniería Ana María Pérez Ceballos.

ABSTRACT

TITLE: ION SULFATE EFFECT ON THE CORROSION RESISTANCE OF A UNS S-32750 SUPER DUPLEX STAINLESS STEEL*

AUTHOR: SARA TATIANA NAVARRO MARTINEZ **

KEYWORDS: Super duplex stainless steel UNS S-32750, pitting corrosion, critical potentials, sulfates.

DESCRIPTION: Super duplex stainless steels (SDSS) have a biphasic matrix (ferrite-austenite), with a high percentage of alloy elements which gave them excellent properties in terms of resistance to pitting and crevice corrosion in aggressive environments. In the present work, a study of the behavior regarding generalized and localized corrosion of UNS S 32750 steel in a rolled state in a solution of 0,61M NaCl, 0,35M and 0,64M Na₂SO₄, 3,75M NaOH and 3,75M NaOH - 0,64M Na₂SO₄ at 25°C was carried out.

Electrochemical techniques like Tafel Extrapolation, Polarization Resistance, Electrochemical Impedance Spectroscopy and Cyclic Potentiodynamics Polarization curves were applied to determine the corrosion rates and critical potentials of each section studied (cross and longitudinal section). The information was complemented with metallographic characterization techniques such as Optical Microscopy (OP) and Scanning Electron Microscopy (SEM).

The results showed that there are no significant changes in the percentage of phases and inter-austenite spacing of the sections studied. The highest corrosion rates obtained were in the solution of NaOH-Na₂SO₄ with a value of 1,115 µm/year. The pits in the longitudinal section were seen for 0,64M of Na₂SO₄ and 3,75M NaOH-0,64M Na₂SO₄ solutions, meanwhile the pit in the transversal section it is presented at a concentration of 0,64M of Na₂SO₄. Finally, the negative effect of SO₄²⁻ ion in the general and localized corrosion resistance for UNS S-32750 stainless steel is evidenced, when in contact with OH⁻ ions.

* Degree project. Modality: Research Project

** School of Metallurgical Engineering and Materials Science, Colombia. Adviser: Ph.D. in science and technology mentioned materials Mauricio Rincón Ortiz. Coadviser: Ph.D. in engineering Ana María Pérez Ceballos.

INTRODUCCIÓN

La industria de pulpa y papel está situada entre una de las más grandes del mundo cuya economía se centra en países como Japón, Canadá, Suecia, Finlandia, Estados Unidos y Francia. En Colombia, el sector representa cerca del 4,6% del PIB industrial, con un aporte en la producción mundial de papel y cartón de 0,3% y 0,1% de pulpa, mientras que en Latinoamérica representa el 6% de la fabricación de papel y cartón y 13% de pulpa¹.

A lo largo de los años se ha evidenciado que uno de los procesos más empleados en esta industria es la técnica del sulfato o proceso kraft, este consiste en la producción de pulpa mediante el uso de sulfato de sodio, a través de una serie de reactores llamados digestores kraft; actualmente fabricados en aceros inoxidable súper dúplex. El licor blanco usado en el proceso contiene concentraciones elevadas de NaOH y Na₂S, por lo tanto, es considerado uno de los licores más agresivos en esta industria, siendo posible la presencia de especies como HS⁻, S²⁻, S₂O₃²⁻, SO₄²⁻, las cuales no son añadidas intencionalmente².

Los gastos generados por fenómenos corrosivos en la industria de pulpa y papel se encuentran alrededor de 11 billones de dólares por año a nivel mundial³, por este motivo, en el presente trabajo se busca estudiar el efecto generado por el ion sulfato sobre la resistencia a la corrosión de un acero inoxidable súper dúplex UNS S-32750, esto implica que el material sea expuesto a diferentes medios donde la concentración del ion variará; posteriormente se aplicarán pruebas de caracterización electroquímica a temperatura ambiente.

¹ ANDI, Radiografía de un sector comprometido con la sostenibilidad: Informe de sostenibilidad Cámara de la Industria de Pulpa, Papel y Cartón, 2017, p. 27-28.

² BHATTACHARYA, Ananya; SINGH, Preet M. Electrochemical behaviour of duplex stainless steels in caustic environment. En: Corrosion Science. 2011, vol 53, p. 71-81.

³ Industry-Specific Corrosion: Pulp and paper <https://www.swerea.se/en/areas-ofexpertise/corrosion-surfacing-technology/industry-specific-corrosion/pulp-paper>, (Consultado Octubre 2018)

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

Determinar el efecto de la concentración del ion sulfato sobre la resistencia a la corrosión generalizada y localizada (picado) de un acero inoxidable súper dúplex UNS S-32750 en estado laminado.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Obtener las velocidades de corrosión en el acero inoxidable súper dúplex UNS S-32750, a diferentes concentraciones de ion sulfato, utilizando técnicas electroquímicas.

Evaluar los potenciales críticos de corrosión de un acero inoxidable súper dúplex UNS S-32750, en soluciones con diferentes concentraciones de sulfato, empleando la técnica de Polarización Potenciodinámica Cíclica.

Identificar la presencia o no de picaduras en un acero súper dúplex UNS S-32750, luego de ser expuesto a soluciones de sulfatos empleando técnicas de caracterización superficial como microscopía óptica.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 ASPECTOS GENERALES DE LOS ACEROS INOXIDABLES

En el año 1927 aparecieron los aceros inoxidable dúplex (DSS por sus siglas en ingles), los cuales consisten en una matriz bifásica de ferrita y austenita en fracciones volumétricas relativamente iguales; se caracterizan por presentar un alto porcentaje de cromo y diversos elementos de aleación, siendo ampliamente usados en industrias que requieran una elevada resistencia a la corrosión⁴. En la década de 1940 comienza la distribución de estos aceros inoxidable en Francia, Suecia y Estados Unidos⁵.

Factores como la escasez de níquel, la necesidad de la industria petrolera por un material que soportará ambientes agresivos y un mejoramiento en las técnicas de producción, impulsaron su desarrollo entre los años 1960 y 1970. Uno de los logros de esta época fue obtener la estabilidad de las propiedades del material a altas temperaturas, debido a la adición de nitrógeno⁶. En el año 1980 aparecen los aceros inoxidable súper dúplex (25% Cr, 6-7%Ni, 3-4% Mo, 0,2-0,3%N, 0-2% Cu y 0-2% W), los cuales soportan ambientes más agresivos y presentan una alta estabilidad térmica en la soldadura⁷.

La diferencia entre los aceros inoxidable dúplex y súper dúplex (SDSS por sus siglas en inglés) radica en la composición química, ya que este último tiene mayores contenidos de Cr, Ni, Mo y N, además de la adición de W ^{8,9}. Todos los elementos de aleación afectan de alguna forma la resistencia a la corrosión por picado del

⁴ GUNN N, Robert. Duplex Stainless Steels. Inglaterra: Abington Publishing, 2003. p. 1-10 (Developments, grades and specifications). ISBN 1-85573-318-8.

⁵ PEREZ CEBALLOS, Ana María. Estudio de la difusión y fragilización por hidrógeno de un acero inoxidable súper dúplex. Tesis de Doctora en Ingeniería: Universidad de Antioquia. Facultad de Ingeniería, 2015. p. 15-53.

⁶ ARMAS- ALVAREZ, Iris. Duplex Stainless Steels: Brief History and Some Recent Alloys. En: Recent Patents on Mechanical engineering, 2008, vol. 1 no.1., p. 51-57.

⁷ GUNN N, Robert. Op. cit, p. 1-10

⁸ Ibid., p. 1-10

⁹ PEREZ CEBALLOS, Ana María Op. cit, p. 15-53.

material, por tal motivo existen unos valores característicos del número de resistencia equivalente (PREN, pitting resistance equivalent number); relacionando los elementos de aleación principales según la siguiente expresión:

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

Para los aceros inoxidable súper dúplex el PREN se encuentra en valores mayores que 40, a medida que este número aumenta mejor es el comportamiento del material frente a la corrosión localizada (picado)¹⁰. En el **anexo A** se presenta la composición química y el valor del PREN para aceros inoxidable dúplex, súper austeníticos y súper dúplex.

2.2 CORROSIÓN DE ACEROS INOXIDABLES EN AMBIENTES COMPUESTOS POR EL ION SULFATO (SO₄²⁻)

La industria de pulpa y papel emplea diferentes etapas para la obtención del producto final, dentro de las cuales se encuentran involucrados una gran cantidad de compuestos orgánicos e inorgánicos,¹¹ entre ellos el hidróxido de sodio (NaOH) y sulfuro de sodio (Na₂S) mejor conocido como licor blanco, debido a la oxidación de los compuestos con el aire pueden estar presentes diferentes especies del azufre como HS⁻, SO₄²⁻, SO₃²⁻¹², estas sustancias no se agregan intencionalmente al licor y pueden llegar a afectar la integridad de los equipos de la planta, motivo por el cual es importante estudiar el efecto de estos iones sobre la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidable.

En el año 1985 Newman¹³, realizó un estudio de la corrosión por picado con la aleación Fe-19Cr-10Ni en soluciones de sulfato y tiosulfato con un pH alrededor de 7,3; en donde encontró que las picaduras no eran estables en soluciones de sulfato

¹⁰PEREZ CEBALLOS, Ana María Op. cit, p. 15-53.

¹¹BIERMANN, Christopher J. Handbook of pulping and papermaking. Inglaterra: Elsevier, 1996. p. 55-100 (Pulping fundamentals). ISBN -13: 978-0-12-097362-0.

¹²Ibit., p 55-100

¹³NEWMAN, R. C. Pitting of Stainless Alloys in Sulfate Solutions Containing Thiosulfate Ions. En: Corrosion-NACE. Agosto, 1985, vol. 41 no.8., p. 450-453.

y perclorato, a pesar de eso la mayoría de las picaduras ocurrieron a concentraciones de 0,25M Na₂SO₄ y 0,025M Na₂S₂O₃. Por otro lado, años más tarde, Tarja Laitinen¹⁴ evaluó la corrosión localizada en un acero inoxidable UNS S-30403, llevo a cabo ensayos de polarización cíclica, resistencia de contacto eléctrico (CER por sus siglas en ingles) y la prueba de rayado en soluciones con contenidos variables de Cl⁻, SO₄⁻² y S₂O₃⁻². Los resultados reflejaron una disminución de los potenciales de repasivación, cuando la concentración de SO₄⁻² aumentaba hasta 300 mg/l en una solución que contenía 300mg/l de Cl⁻, también se observó el incremento en el diámetro de la picadura de 500 µm a 1000 µm, contrario a lo que sucedió a una concentración de 1800mg/l de SO₄⁻², donde se lograr prevenir totalmente la corrosión por picado. En el caso de S₂O₃⁻² se evidencia un deterioro en la resistencia de la capa pasiva del material estudiado.

S.S El-Egamy y W. A Badaway¹⁵ investigaron la pasividad de un acero inoxidable austenítico 304, realizaron pruebas electroquímicas en soluciones alcalinas de 0,25M de Na₂SO₄ en un pH 10 y en presencia de iones Cl⁻, se encontró que, a concentraciones mayores de 0,15M de Cl⁻ el material presenta corrosión por picado. Por otro lado, al adicionar SO₄⁻² en dichas soluciones se genera un incremento en la resistencia a la corrosión localizada (picado), mientras que a una [SO₄⁻²] ≥ 0,25M no se registraron cambios en el material. Los resultados reflejan el carácter inhibitor del ion sulfato en un acero inoxidable austenítico en soluciones de cloruros, esto concuerda con el estudio realizado por A. Ismail¹⁶ años posteriores, en donde se estudió el comportamiento de un acero inoxidable austenítico en agua de mar con alto contenido de sulfato, pero con una variación de la temperatura (4°C, 20°C, 50°C y 80°). Se encontró que los valores de los potenciales de picado críticos disminuían a medida que la temperatura aumentaba, además que en las soluciones con alto

¹⁴ LAITINEN, Tarja. Localized corrosion of stainless steel in chloride, sulfate and thiosulfate containing environments. En: Corrosion Science. Abril, 2000, vol. 42, p. 421-441

¹⁵ EL-EGAMY, S; BADAWAY, W.A. Passivity and passivity breakdown of 304 stainless steel in alkaline sodium sulphate solutions. EN: Journal of Applied Electrochemistry. Julio, 2004, vol 34, p. 1153-1158.

¹⁶ ISMAIL, Azzura. Corrosion Behavior of Austenitic Stainless Steel in High Sulphate Content. En: Advanced Materials Research. 2014, vol. 893, p. 397-401.

contenido de sulfato el acero estudiado presentó un mejor comportamiento frente a la corrosión. La misma autora realizó un estudio similar con un acero inoxidable súper dúplex, donde los resultados reflejaron que los potenciales de picado del material disminuían, a medida que la concentración del sulfato aumentaba en el agua de mar. Algunas investigaciones indican que el ion sulfato actúa como agente inhibidor en aceros inoxidables expuestos a soluciones de cloruro, mientras que la autora afirma que la presencia del ion (SO_4^{-2}) puede generar un aumento en la corrosión del acero estudiado¹⁷.

Ananya Bhattacharya y Preet M. Singh¹⁸ investigaron el comportamiento electroquímico de diferentes aceros inoxidables dúplex en un medio constituido por iones OH^- y con una variación de la temperatura (40°C , 90°C , 170°C). Al adicionar Na_2S a la solución de NaOH se evidenció un incremento en la velocidad de corrosión con respecto a la solución base, debido a que los compuestos sulfurados debilitan la capa pasiva. Años más tarde, Yushu Wang y Preet M. Singh¹⁹ estudiaron un acero inoxidable austenítico y DSS en soluciones que contenían iones de Cl^- , SO_4^{-2} y $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$ para simular el licor blanco empleado en la industria de pulpa y papel, con el fin de conocer el comportamiento frente a la corrosión de los aceros en este medio, por lo tanto realizaron curvas de polarización potenciodinámicas y pruebas de rayado a potencial constante a una temperatura de 50°C . A partir de los resultados se encontró que, en presencia de sulfato, la corrosión por picado disminuye en los materiales estudiados, contrario a lo que ocurre en soluciones que contienen SO_4^{-2} y $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$, ya que el ion SO_4^{-2} se comporta de forma similar al Cl^- , además se observó la disolución selectiva de la fase de ferrita, ya que la austenita presenta una alta resistencia a la corrosión por el enriquecimiento en N y Ni. Según este estudio, el tiosulfato puede actuar como inhibidor cuando la película pasiva se encuentra

¹⁷ ISMAIL, Azzura. Corrosion behaviour of 25cr super duplex in high sulphate environment. En: ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences. Septiembre, 2016, vol.11 no.18., p. 11135-11139.

¹⁸ BHATTACHARYA, Ananya; SINGH, Op. cit, p. 71-81.

¹⁹ WANG, Yushu; SINGH, Preet. Corrosion Behavior of Austenitic and Duplex Stainless Steels in Thiosulfate and Chloride Containing Environments. En: Corrosion. Abril. 2015, p. 1- 17.

intacta y generar una disminución en el potencial de repasivación para los aceros inoxidables austeníticos y dúplex en presencia de Cl^- .

Recientemente, Esteves et. al²⁰ estudiaron el comportamiento de los aceros inoxidables DSS 31803 y LDSS 32304 laminados en caliente y frío en soluciones (licor blanco y verde) provenientes de una planta de procesamiento de pulpa y papel, además realizaron la comparación con un licor blanco sintético ($3,75\text{MNaOH} + 0,64\text{M Na}_2\text{S}$). Los resultados reflejaron que las curvas de polarización del acero DSS 31803 en el licor blanco sintético presentaban valores menores para los potenciales críticos y densidades de corriente elevadas en relación con las curvas obtenidas en el licor blanco industrial, demostrando que la solución usada en la planta de procesamiento es menos agresiva que la preparada en el laboratorio; también se evidenció que el potencial de transpasividad disminuye a medida que la temperatura aumenta. En el último año, Roland Tolulope Loto²¹ investigó el efecto de los iones Cl^- y SO_4^{2-} sobre la resistencia a la corrosión localizada en un acero inoxidable ferrítico 409, donde realizó pruebas de polarización potenciodinámicas, medidas a circuito abierto y caracterización por microscopio óptico. Las velocidades de corrosión del acero en las soluciones eran proporcionales a las concentraciones de Cl^- y SO_4^{2-} ; por lo tanto, un incremento en la concentración de Cl^- aumentaba la probabilidad de presentar picadura. La solución de $0,25\text{M}$ de H_2SO_4 tuvo la menor velocidad de corrosión y micro picaduras en sitios específicos, los cuales incrementaron su tamaño al adicionar $0,125\%$ de NaCl , pero al añadir $0,75\%$ de NaCl se generó un aumento de la velocidad de corrosión. Para una concentración de $0,5\text{M}$ H_2SO_4 el acero presentó una mayor velocidad de corrosión que la observada en $0,25\text{M}$ de H_2SO_4 .

²⁰ ESTEVES, Luiza; CARDOSO, Marcelo; CUNHA LINS, Vanessa de Freitas. Corrosion Behavior of Duplex and Lean Duplex Stainless Steels in Pulp Mill. En: Materials Research. 2018, vol 21, p. 2-8.

²¹ LOTO, Roland Tolulope. Effect of SO_4^{2-} and Cl^- anionic attack on the localized corrosion resistance and morphology of 409 ferritic stainless Steel. En: Physics. 2019, vol 12, p. 738-742.

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Para cumplir con los objetivos propuestos en el presente trabajo de investigación se realizaron las siguientes etapas:

3.1 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

El material estudiado fue el acero inoxidable súper dúplex UNS S-32750. Las muestras se obtuvieron de una varilla de diámetro 16 mm en el sentido longitudinal y transversal a la laminación, posteriormente se realizó un montaje en resina. La composición química del acero se presenta en la **tabla 1**. El valor obtenido de PREN para el acero estudiado concuerdan con la literatura²².

Tabla 1. Composición química del acero en estudio

Elemento	Cr	Mo	Ni	Cu	N	Mn	Fe	PREN
%	25,49	3,85	6,97	0,16	0,2650	0,79	62,06	42,435

3.2 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL

La preparación superficial de las probetas se realizó con papel de carburo de silicio para uso metalográfico (#80 hasta #1200) y se pulieron con pasta de diamante (3 μ m y 1 μ m) según como lo indica la norma ASTM E3-11²³. Luego, se efectuó un ataque por inmersión utilizando la solución Behara modificada (60ml H₂O, 40 ml HCl y 1g de K₂S₂O₅). El microscopio óptico Olympus GX71 y el microscopio electrónico de barrido FEG (Field Emission Gun) QUANTA FEG 650 se emplearon para observar la microestructura del acero. La fracción volumétrica de las fases presentes y el espaciamiento interaustenítico se determinaron al analizar 20 micrografías a 200X obtenidas con el microscopio óptico y usando el software Image J. El espaciamiento interaustenítico se calculó según la norma ASTM E112-96²⁴, esta indica que la medición entre granos ferríticos está relacionada con el valor del espaciamiento

²² ARMAS- ALVAREZ, Op. cit, p. 51-57

²³ ASTM, E3-11. (2017). Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens. ASTM International. p. 1-12. doi: 10.1520/E0003-11R17

²⁴ ASTM E112 – 13 (2013) Standard Test Methods for Determining Average Grain Size. ASTM International. p. 1-28. doi: 10.1520/E0112-13.

entre los granos de austenita. Para determinar el promedio del espaciamiento interaustenítico se empleó la siguiente ecuación:

$$\bar{X} = \frac{\sum x_i}{n} \quad (2)$$

Donde x representa el valor de la medida individual y n el número total de medidas realizadas. Para calcular la desviación estándar de las medidas individuales se utiliza la ecuación 3.

$$s = \left[\frac{\sum (x_i - \bar{X})^2}{n-1} \right]^{1/2} \quad (3)$$

El intervalo de confianza del 95% se calcula mediante la ecuación 4.

$$95\%IC = \frac{t \cdot s}{\sqrt{n}} \quad (4)$$

Donde t es un factor multiplicador el cual depende del número total de mediciones realizadas n y se encuentra tabulado en la Norma ASTM E112-96²⁵. El porcentaje de exactitud relativa de las mediciones (%RA) indicado en la ecuación 5, no debe ser mayor al 10%.

$$\%RA = \frac{95\%IC}{\bar{X}} \cdot 100 \quad (5)$$

3.3 PREPARACIÓN DE SOLUCIONES

Las concentraciones de las soluciones usadas en las técnicas electroquímicas para estudiar el efecto del ion sulfato sobre un acero inoxidable súper dúplex UNS S-32750 son: 0,35M y 0,64M de Na₂SO₄, 3,75M NaOH y 3,75M NaOH - 0,64M Na₂SO₄, además se preparó la solución de 0,61M NaCl, con el fin de realizar una comparación con los resultados obtenidos en presencia del ion SO₄²⁻. Para la preparación de las soluciones se emplearon reactivos de grado analítico y agua de agua desionizada tipo I.

3.4 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

Inicialmente se realizó el corte del material en estudio y desbaste de la superficie de este, empleando papel de carburo de silicio para uso metalográfico (#80 hasta

²⁵ ASTM E112-13 Op. cit, p. 1-28.

#800), posteriormente se hizo la unión eléctrica de la muestra con un hilo conductor de cobre; el área de las probetas fue de 16 mm² y 20 mm² para la sección longitudinal y transversal, respectivamente. Un potenciostato/galvanostato GAMRY Interface 1000™ se empleó para las mediciones electroquímicas.

El montaje experimental consistió en una celda de corrosión fabricada en vidrio para las soluciones de NaCl y Na₂SO₄ y de teflón para las soluciones de NaOH, NaOH - Na₂SO₄. El electrodo de trabajo fue el material de estudio (UNS S32750), el contra electrodo una rejilla de platino (Pt) y el electrodo de referencia de calomel saturado (ECS); en el caso de las soluciones de NaOH y NaOH - Na₂SO₄ se utilizó un capilar luggin, cabe resaltar que los ensayos se realizaron a temperatura ambiente.

El estudio de la corrosión generalizada y la determinación de las velocidades de corrosión se hizo por medio de las técnicas de Polarización Lineal, Extrapolación de Tafel y éstas se realizaron bajo las especificaciones de la norma ASTM G59-97²⁶, mientras que para la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) se empleó la norma ASTM G106-89²⁷. Para la evaluación de los potenciales críticos se aplicó la técnica de Polarización Potenciodinámica Cíclica (CPP) según la norma ASTM G61-86²⁸. Los datos experimentales fueron ajustados mediante el software EC-LAB y las condiciones de trabajo se presentan en el **anexo B**. Por último, se realizó el análisis de la superficie de las probetas para identificar la presencia de pozos de picado mediante un microscopio óptico 3D marca HIROX KH-7700.

²⁶ ASTM G59 - 97(2014) Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements ASTM International. p. 1-4. doi: 10.1520/G0059-97R14

²⁷ ASTM G106-89 Standard Practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements1. ASTM International. p 1-11. doi: 10.1520/G0106-89R15

²⁸ ASTM G61 - 86(2018). Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys. ASTM International. p. 1-5. doi: 10.1520/G0061-86R18

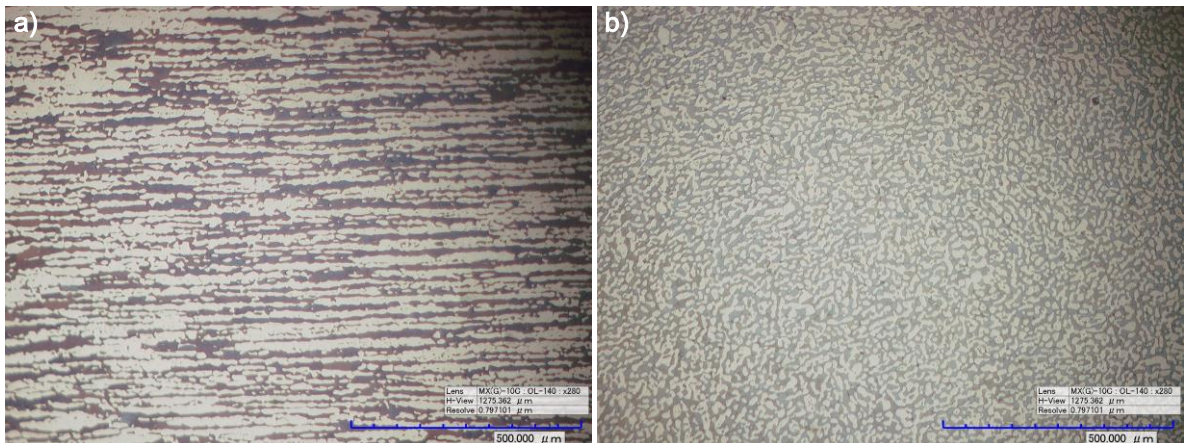
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación, se exponen los resultados obtenidos del presente trabajo de investigación y la discusión de cada uno de ellos.

4.1 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL

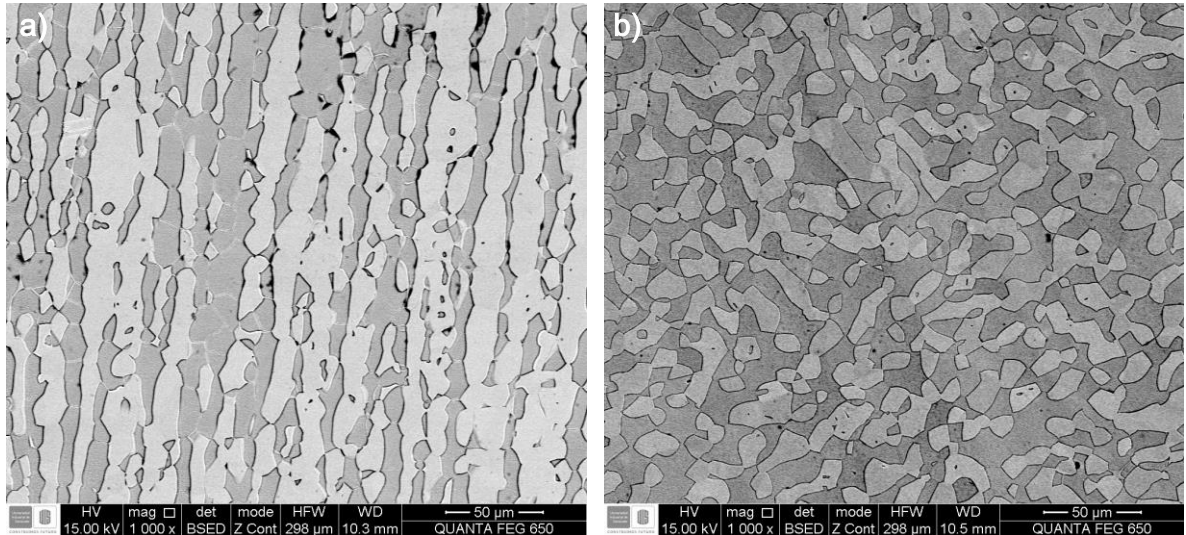
Se aplicaron técnicas de caracterización metalográfica sobre el acero inoxidable UNS S-32750. En las **figuras 1a y 1b** se presenta la microestructura del material estudiado en la sección longitudinal y transversal al sentido de la laminación, respectivamente. En ambas secciones, se observa la presencia de una matriz ferrítica (fase oscura) con islas de austenita (fase clara). En la sección transversal, la austenita tiene una forma redondeada mientras que en la sección longitudinal se evidencia un alargamiento de las fases característico del proceso de fabricación.

Figura 1. Microestructura del acero inoxidable súper dúplex UNS 32750 en estado laminado a 280X a) Sección longitudinal b) Sección transversal



En la **figura 2a y 2b** se evidencia en detalle la microestructura del acero estudiado mediante el uso del microscopio electrónico de barrido FEG (Field Emission Gun) QUANTA FEG 650. En la sección longitudinal (**fig. 2a**), se observa la orientación paralela de las islas de austenita junto con una forma alargada de ésta, contrario a lo que ocurre en la sección transversal (**fig. 2b**) donde las fases presentes se caracterizan por tener una forma redondeada de tamaño variable. En ambas secciones se presenta una falta de homogeneidad en el espesor de la fase ferrítica.

Figura 2. Microestructura del material obtenida a través del SEM a 1000X a) Sección longitudinal b) Sección transversal



Con el fin de determinar la composición química de las fases en el material estudiado se empleó la técnica de Espectroscopia de Dispersión de Energía de Rayos X y a partir de estos resultados (**tabla 2**), se logró evidenciar que los elementos estabilizadores de la austenita (Ni, Mn, Cu) se encuentran en mayor proporción en esta fase, excepto el Cu, mientras que los elementos como el Cr, Mo y Si son estabilizadores de la ferrita, por lo tanto, sus porcentajes son mayores en dicha fase.

Tabla 2. Composición química de las fases en el material estudiado

Fase	%Si	%Cr	%Mn	%Fe	%Ni	%Mo	%Cu	%N
Ferrita	0,687	27,083	0,693	55,107	6,117	8,160	1,373	0,790
Austenita	0,463	24,973	1,067	58,6	8,677	3,99	1,067	1,163

A pesar de que el cobre es un elemento estabilizador de la austenita, se encuentra en mayor proporción en la ferrita; esto se debe a la baja solubilidad del Cu en dicha fase, lo cual puede generar la precipitación de partículas ricas del elemento cuando el material es sometido a ciclos de temperatura entre los 450 y 600°C²⁹.

²⁹ DE LIMA, H.M.L.F., *et al.* Characterization of a Cast Duplex Stainless Steel with 3.0%Cu and Modeling of Precipitation Hardening. En: Journal of Materials Engineering and Performance. Abril, 2019, vol. 28 no. 4., p 2421-2426.

El coeficiente de partición para cada elemento de aleación se determinó a partir de la composición química y los resultados se encuentran en la **tabla 3**, en donde se puede observar que los valores obtenidos para los elementos que promueven la formación de la austenita son menores que uno (<1), contrario a lo que ocurre con los elementos estabilizadores de la ferrita, esto concuerda con la literatura³⁰.

Tabla 3. Coeficiente de partición para los elementos presentes en el material

Elemento	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo	Cu	N
Coeficiente de partición (K)	1,446	1,084	0,650	0,940	0,705	2,045	1,288	0,679

A partir de las micrografías obtenidas por medio del microscopio óptico Olympus GX71, se logró calcular la fracción volumétrica de las fases presentes, junto con el espaciamiento interaustenítico en cada sección estudiada. Los resultados se presentan en la **tabla 4**. En la fracción volumétrica de austenita no existe una diferencia significativa entre secciones, de la misma forma ocurre con el espaciamiento interaustenítico. El porcentaje de exactitud relativa para todos los casos fue menor al 10%, por lo tanto, es una medida confiable según la Norma ASTM E122³¹.

Los valores obtenidos en cuanto a la fracción volumétrica de austenita y ferrita son característicos de los aceros inoxidable súper dúplex, esto lleva a que el material presente buenas propiedades mecánicas, tales como buena tenacidad y resistencia, además, el alto porcentaje de elementos de aleación como el Cr y Mo brindan una elevada resistencia a la corrosión³².

³⁰ PEREZ CEBALLOS, Ana María. Op. cit, p. 15-53.

³¹ ASTM E112-13 Op. cit, p. 1-28

³² COLPAERT, Humbertus. Metallography of Steels – Interpretation of Structure and the Effects of Processing, 2018. p. 551- 581. (Chapter 16. Stainless Steels).

Tabla 4. Fracción volumétrica de las fases y espaciamento interaustenítico para cada sección estudiada

Sección de corte	Fracción volumétrica de ferrita [%]	Fracción volumétrica de austenita [%]	Espaciamento interaustenítico [μm]	Exactitud relativa [%R.A]
Transversal	49,643	50,357	10,99	4,26
Longitudinal	49,112	50,888	9,79	2,78

4.2 CORROSIÓN GENERALIZADA

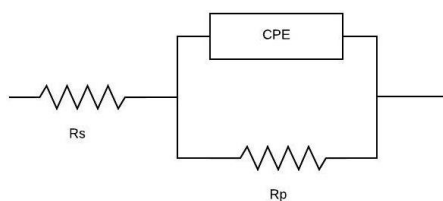
Los cálculos para determinar la velocidad de corrosión mediante la técnica de extrapolación de Tafel, Polarización Lineal y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica en mm/año (milímetros por año) a temperatura ambiente para las diferentes soluciones se realizaron bajo la norma ASTM G102-89³³ empleando la ecuación 6. Los valores de i_{corr} para cada prueba se determinaron a partir de las curvas obtenidas para cada técnica mediante la ecuación 7.

$$CR = K_1 * \frac{i_{corr}EW}{\rho} \quad (6) \qquad i_{corr} = \frac{B_a * B_c}{2,303R_p (B_a + B_c)} \quad (7)$$

Donde $K_1 = 3,27 * 10^{-3} \left[\frac{\text{mm} * \text{g}}{\mu\text{A} * \text{cm} * \text{año}} \right]$, i_{corr} (densidad de corriente) $\left[\frac{\mu\text{A}}{\text{cm}^2} \right]$, EW (Peso equivalente) = $23,750 \left[\frac{\text{g}}{\text{eq}} \right]$, ρ (densidad del material) = $7,85 \left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right]$, R_p está asociado con la resistencia de la constante de tiempo de bajas frecuencias [Ω], B_a es la pendiente de Tafel anódica y B_c pendiente de Tafel catódica. En la **figura 3**, se presenta el circuito equivalente que se ajustó correctamente a los resultados experimentales, donde R_s es resistencia de la solución, CPE (elemento de fase constante) y R_p resistencia a la polarización.

³³ ASTM G102-89 (2015) Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurement. ASTM International. p. 1-7. doi: 10.1520/G0102-89R15E01

Figura 3. Circuito equivalente empleado para modelar el comportamiento electroquímico del material en estudio



Los diagramas de Nyquist obtenidos por EIS del acero UNS S-32750 en las diferentes soluciones se encuentran en la **figura 4**, donde los puntos representan los datos experimentales y las líneas los ajustes, adicionalmente los valores de χ^2 se encuentran del orden de 10^{-3} . Estos diagramas permiten determinar los valores de la resistencia a la polarización (R_p), cuyo valor es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión del material y está definido por el diámetro del semicírculo, también es posible observar con mayor detalle las diferencias de R_p en cada solución empleada.

Las soluciones de Na_2SO_4 muestran los valores más altos de R_p para cada sección estudiada, por ende, es posible que el material presente una menor velocidad de corrosión en presencia del ion SO_4^{2-} tal como Yushu Wang y Preet M. Singh³⁴ reportan en su investigación. En la sección longitudinal el menor valor de R_p se presenta en las soluciones de NaOH (3,75M), mientras que para la sección transversal en NaOH (3,75M) + Na_2SO_4 (0,64M), ya que la adición de compuestos sulfurados en la solución puede generar una disminución del carácter protector de la capa pasiva según diversos estudios ^{35,36}.

En el **anexo C**, se presentan las gráficas obtenidas mediante la prueba de resistencia a la polarización lineal para el material estudiado, donde R_p se define como la pendiente de la recta cuando la densidad de corriente es igual a cero. Los

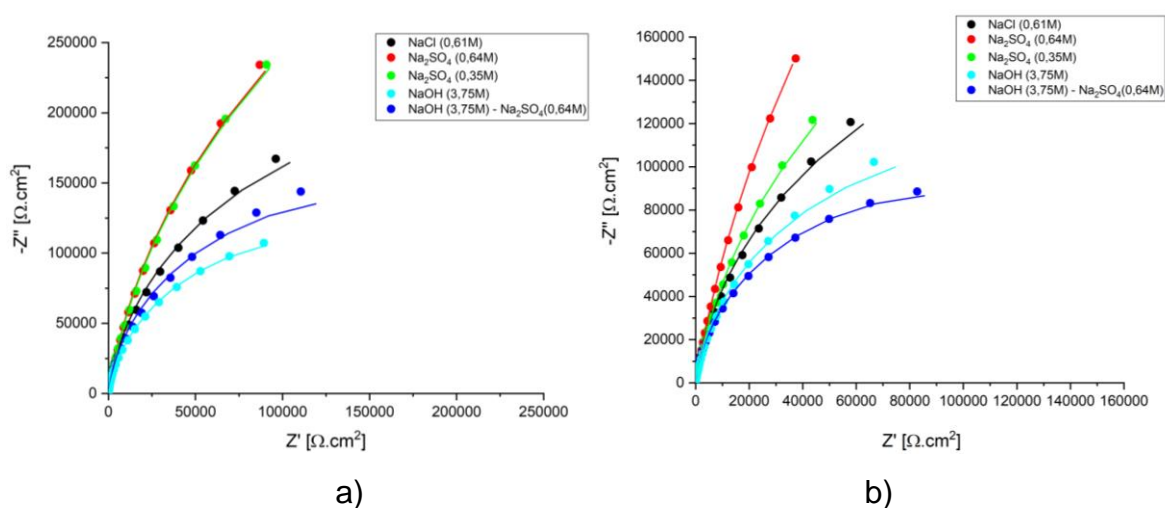
³⁴ WANG, Yushu; SINGH, Preet. Op. cit, 1-17

³⁵ BHATTACHARYA, Ananya; SINGH, Op. cit, p. 71-81.

³⁶ ESTEVES, Luiza; CARDOSO, Marcelo; CUNHA LINS, Vanessa de Freitas. Op. cit, p. 1-8.

valores más alto de R_p tiene lugar en las soluciones de NaOH, mientras que los más bajos se presentan en las soluciones de Na_2SO_4 , esto concuerda con los resultados obtenidos por EIS. En el **anexos D** se encuentra una tabla con los valores de R_p obtenidos por las diversas pruebas y en el **E** los diagramas de Bode del material.

Figura 4. Diagrama de Nyquist para el acero UNS S32750 en las diferentes soluciones acuosas aireadas a) Sección longitudinal b) Sección transversal

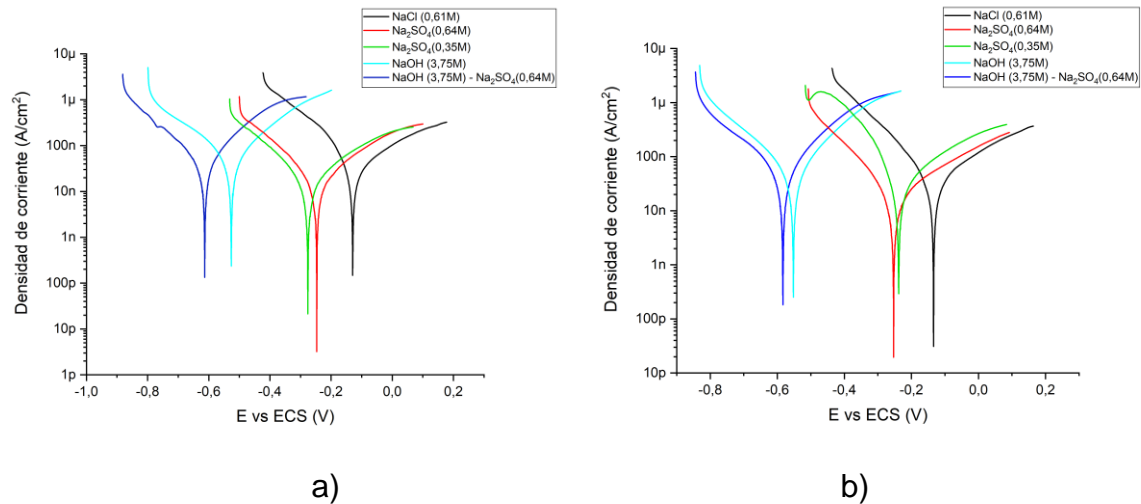


Las curvas de polarización teniendo en cuenta el método de extrapolación de Tafel para cada sección y medio estudiado se presentan en la **figura 5**, a partir de las cuales se pueden calcular los siguientes parámetros: i_{corr} , E_{corr} y pendientes de Tafel (B_a y B_c) al menos a 50 mV del potencial de corrosión obtenido en cada ensayo.

Los valores de E_{corr} permiten conocer el comportamiento termodinámico del material en un medio específico, por ende, entre más negativo sea este valor, mayor probabilidad presenta el acero a degradarse químicamente, pero en ocasiones esto no concuerda con el comportamiento cinético. Por consiguiente, el acero UNS S-32750 en un medio constituido por iones Cl^- tiene una menor tendencia a presentar corrosión generalizada, ya que entre todos los sistemas estudiados el valor más alto de E_{corr} se evidencia en la solución de NaCl, contrario a lo que ocurre en la solución

de NaOH(3,75M) - Na₂SO₄ (0,64M), por lo cual es posible que en este medio el material presente una menor resistencia a la corrosión generalizada.

Figura 5. Curvas obtenidas por medio de la Extrapolación de Tafel para el acero UNS S-32750 en las diferentes soluciones acuosas aireadas a) Sección longitudinal b) Sección transversal



El comportamiento cinético del material se puede evidenciar mediante los valores obtenidos de i_{corr} , éstos son directamente proporcionales a las velocidades de corrosión, las cuales fueron calculadas a partir del R_p obtenido por EIS y los resultados se presentan en las **tablas 5 y 6**. Para la sección longitudinal del acero UNS S-32750, el valor más alto para la velocidad de corrosión tiene lugar en la solución de NaOH (3,75M), mientras que para la sección transversal en NaOH(3,75M) - Na₂SO₄ (0,64M). Por otro lado, la soluciones de Na₂SO₄ presentan valores bajos de i_{corr} en ambas secciones estudiadas, por ende, una menor velocidad y un mejor comportamiento del material frente a la corrosión generalizada.

Las diferencias encontradas entre las secciones estudiadas posiblemente se deben al estado superficial y preparación de las probetas puesto que no se encontraron diferencias significativas en las características microestructurales de las secciones. Es bien sabido que el estado superficial influye en el comportamiento frente a la corrosión de los materiales; de tal manera que una baja rugosidad disminuye los

sitios anódicos, es decir existe una menor cantidad de protuberancias (sitios de alta energía), lo cual se ve reflejado en un aumento de resistencia a la corrosión³⁷.

Tabla 5. Velocidades de corrosión para la sección longitudinal del acero UNS S32750 en los diferentes medios estudiados

Solución	$B_a \left[\frac{mV}{d\acute{e}cada} \right]$	$B_c \left[\frac{mV}{d\acute{e}cada} \right]$	$E_{corr} [mV]$	$i_{corr} \left[\frac{\mu A}{cm^2} \right]$	CR [$\mu m/a\tilde{n}o$]
NaCl (0,61M)	264,50	128,90	-122,99	0,024	0,404
Na ₂ SO ₄ (0,64M)	232,30	172,20	-246,39	0,018	0,267
Na ₂ SO ₄ (0,35M)	244,00	175,80	-277,21	0,018	0,265
NaOH (3,75 M)	207,90	227,90	-525,77	0,063	0,997
NaOH(3,75M) - Na ₂ SO ₄ (0,64M)	177,90	192,90	-616,54	0,047	0,822

Tabla 6. Velocidades de corrosión para la sección transversal del acero UNS S32750 en los diferentes medios estudiados

Solución	$B_a \left[\frac{mV}{d\acute{e}cada} \right]$	$B_c \left[\frac{mV}{d\acute{e}cada} \right]$	$E_{corr} [mV]$	$i_{corr} \left[\frac{\mu A}{cm^2} \right]$	CR [$\mu m/a\tilde{n}o$]
NaCl (0,61M)	273,80	120,20	-136,19	0,028	0,743
Na ₂ SO ₄ (0,64M)	290,10	161,90	-250,62	0,021	0,197
Na ₂ SO ₄ (0,35M)	295,30	125,70	-233,22	0,043	0,456
NaOH (3,75 M)	179,70	193,10	-555,30	0,057	0,941
NaOH(3,75M) - Na ₂ SO ₄ (0,64M)	186,10	211,90	-587,76	0,059	1,115

4.3 CORROSION LOCALIZADA

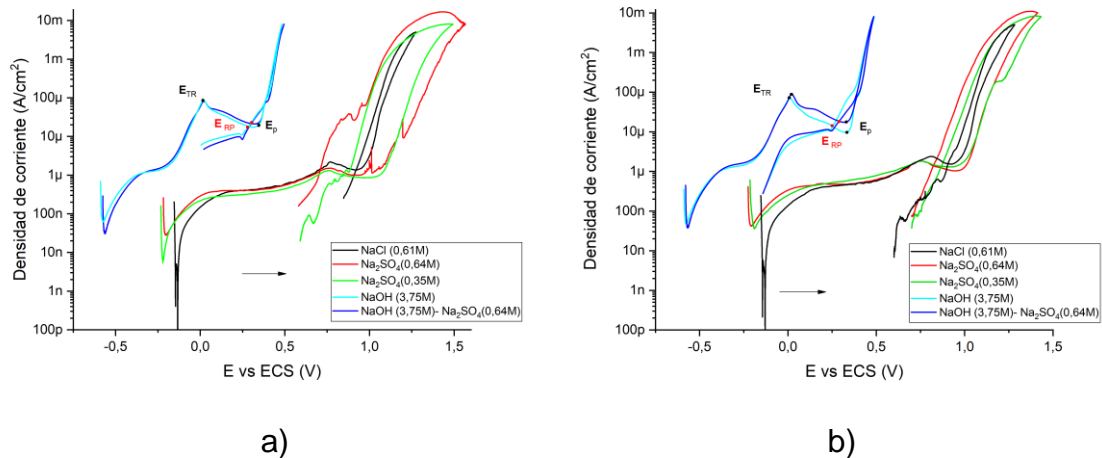
En la **figura 6**, se presentan las curvas CPP para el acero UNS S-32750 en los diferentes medios estudiados.

En el caso de la solución de NaCl (0,61M) se evidencia el comportamiento similar de las curvas entre las secciones estudiadas, iniciando con una zona catódica hasta llegar al potencial de corrosión (E_{corr}), no solo se observa un aumento en la densidad

³⁷ PEÑA, Dario *et al.* Evaluación experimental de la resistencia a la corrosión de un acero AISI-SAE 4140 implantado con iones de nitrógeno. En: Dyna. Septiembre, 2009, vol. 76 no. 159., p 43-52.

de corriente y del potencial en la dirección positiva (anódica), sino también un rango de pasividad antes de alcanzar el potencial de picado (E_p), el cual se identifica por el incremento significativo en la densidad de corriente, dando lugar a la formación y crecimiento de pozos de picado. Luego al alcanzar el valor límite de 5 mA/cm^2 , comienza un barrido en dirección contraria (catódica), por consiguiente, los pozos de picado reducen su velocidad de crecimiento y se traza el lazo de histéresis. Por último, los pozos de picado dejan de crecer cuando se cierra el lazo en el recorrido inverso, es decir en el potencial de repasivación (E_{RP}), valor al cual se forma nuevamente la capa pasiva en la superficie del material. En el **anexo F** se encuentran las micrografías obtenidas por medio del microscopio óptico 3D, después de realizado el ensayo en la solución de NaCl (0,61M), donde se evidencia la ausencia de pozos de picado en el acero UNS S-32750.

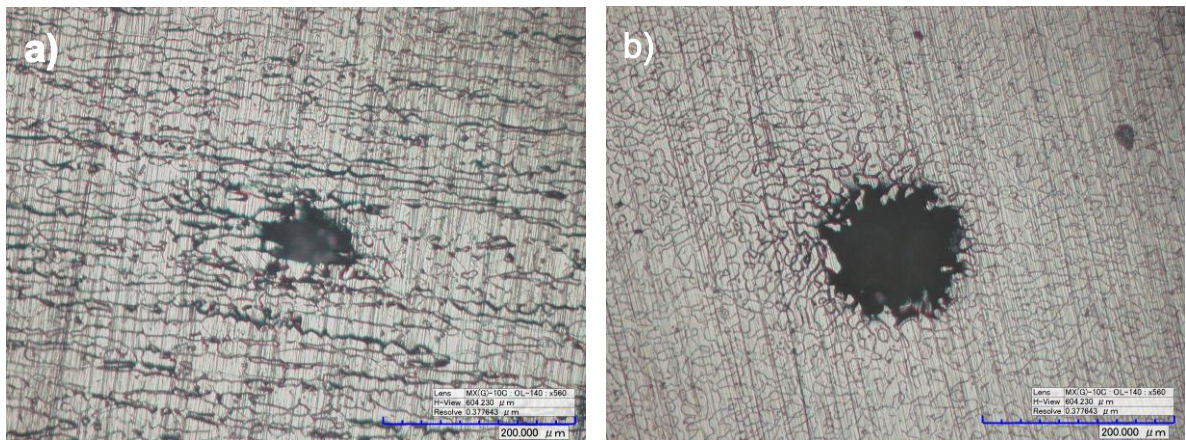
Figura 6. Curvas CPP del acero UNS S32750 en las diferentes soluciones acuosas aireadas a) Sección longitudinal b) Sección transversal



Las curvas obtenidas para las soluciones de 0,64M y 0,35M de Na_2SO_4 se diferencian de las curvas de NaCl (0,61M) por el aumento en el ancho de la histéresis, cuyo tamaño se ve afectado al incrementar la concentración de Na_2SO_4 . La histéresis indica que después de deteriorarse la capa pasiva, ésta no logra recuperarse, por ende, la resistencia frente a la corrosión del material se ve

perjudicada tal como lo reportan diversos autores^{38,39}. Lo anterior se ve reflejado con las micrografías obtenidas por medio del microscopio óptico 3D (**fig. 7**), donde se observa la presencia de pozos de picado en la sección longitudinal (**fig. 7a**) del acero expuesto a una solución de 0,64M Na₂SO₄, por otro lado, a una concentración de 0,35M Na₂SO₄ la sección transversal (**fig. 7b**) presenta picaduras, mientras que en la sección longitudinal (**anexo G**) se evidencia el posible inicio de una.

Figura 7. Micrografía del acero inoxidable súper dúplex UNS S-32760 expuesto a la técnica CPP en una solución acuosa aireada de Na₂SO₄ a) Sección longitudinal Na₂SO₄ (0,64M) b) Sección transversal Na₂SO₄ (0,35M)

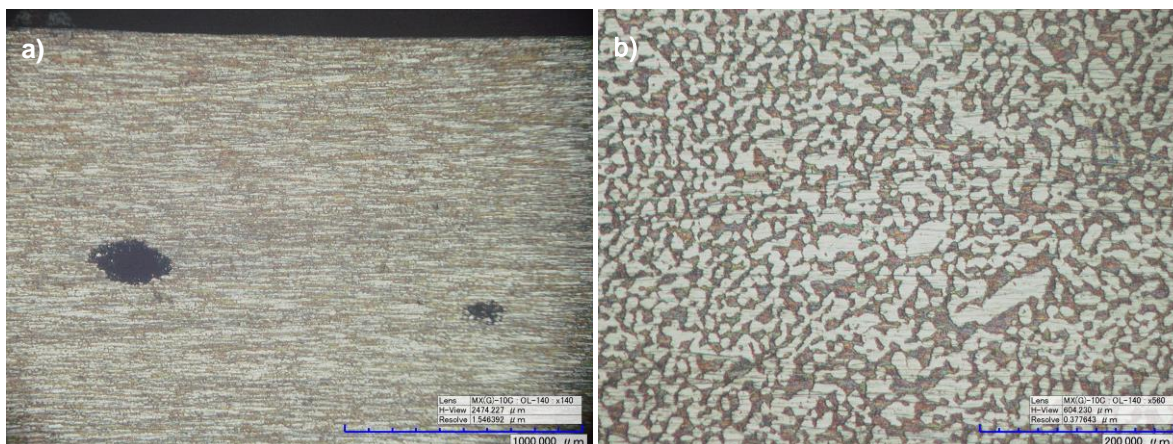


Entre las curvas CPP de las soluciones de NaOH (3,75M) y NaOH (3,75M) - Na₂SO₄ (0,64M) no se observó un cambio significativo del material estudiado al momento de adicionar Na₂SO₄ en la solución. La diferencia que existe en relación con las curvas obtenidas para NaCl (0,61M) es la disminución en el tamaño de la histéresis, también la presencia de una zona de transpasividad. En la **figura 8**, se presentan las micrografías obtenidas por medio del microscopio óptico 3D del acero UNS S-32750 en la solución de NaOH (3,75M) + Na₂SO₄ (0,64M), en ellas se evidencia la presencia de pozos de picado en la sección longitudinal (**fig. 8a**) y la ausencia de estos para la sección transversal (**fig. 8b**), también se observa la microestructura característica de un acero inoxidable súper dúplex.

³⁸ ESTEVES, Luiza; CARDOSO, Marcelo; CUNHA LINS, Vanessa de Freitas. Op. cit, p. 2-8

³⁹ ISMAIL, Azzura. Op. cit, p. 11135-11139.

Figura 8. Micrografía del acero inoxidable súper dúplex UNS S-32760 expuesto a la técnica CPP en una solución acuosa aireada de NaOH(3,75M) - Na₂SO₄ (0,64M) a) Sección longitudinal b) Sección transversal



Las micrografías del material en la solución de NaOH (3,75M) se encuentran en el **anexo H**, donde se logró ver que el acero estudiado no presenta picaduras. En la **tabla 7** se muestran los diferentes tamaños de los pozos de picado en cada sección y solución empleada.

Tabla 7. Tamaño de los pozos de picado presentes en cada sección del acero UNS S-32750 y solución acuosa aireada empleada

Solución	Pozos de Picado		Tamaño de los Pozos de Picado [μm]	
	Longitudinal	Transversal	Longitudinal	Transversal
NaCl (0,61M)	No	No	-	-
Na ₂ SO ₄ (0,64M)	Si	No	61,214	-
Na ₂ SO ₄ (0,35M)	No	Si	-	121,35; 119,26; 116,89; 191,92
NaOH (3,75 M)	No	No	-	-
NaOH(3,75M) - Na ₂ SO ₄ (0,64M)	Si	No	27,50; 16,59; 21,87	-

Los potenciales de picado para la solución de NaCl en la sección longitudinal y transversal del acero UNS S-32750 son 0,981 V_{ECS} y 0,986 V_{ECS} respectivamente, mientras que el potencial de repasivación es el mismo para cada sección y tiene un valor de 0,920 V_{ECS}. A partir de los datos obtenidos para los potenciales de picado (**tabla 8**) del material estudiado en las soluciones de NaOH, Na₂SO₄ y NaOH-

Na₂SO₄ se observó que no existe diferencia significativa entre los valores para la sección longitudinal y transversal, tampoco existen variaciones al incrementar la concentración de Na₂SO₄. Las gráficas de desviación estándar se presentan en el **anexo I**.

Tabla 8. Potenciales de picado del acero UNS S-32750 determinados por la técnica electroquímica CPP en las diferentes soluciones acuosas aireadas

Solución	E _p (V _{ECS})	
	Longitudinal	Transversal
Na ₂ SO ₄ (0,64M)	1,021±0,038	1,022 ±0,034
Na ₂ SO ₄ (0,35M)	1,009±0,030	0,978±0,017
NaOH (3,75 M)	0,344±0,05	0,348±0,004
NaOH(3,75M) - Na ₂ SO ₄ (0,64M)	0,344±0,007	0,346±0,003

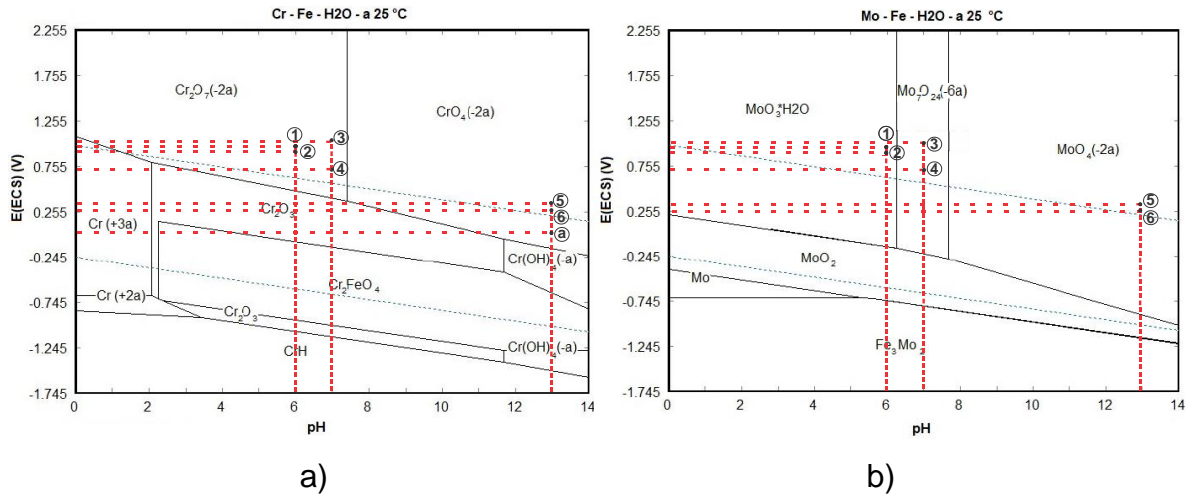
En el caso de las soluciones de NaOH no se evidenció un cambio notable en los valores obtenidos al adicionar 0,64M de Na₂SO₄, en ambos casos se observó una transición de la zona pasiva-activa con un valor de 0,02 V_{ECS}, este pico corresponde a la disolución de Cr a CrO₄⁻² el cual se puede ver en el diagrama de Pourbaix del sistema Cr-Fe (**fig. 9a**) representado por la letra a, resultados similares son reportados por Ananya Bhattacharya⁴⁰ y Esteves et. al⁴¹.

Los resultados reflejan que el E_p de las soluciones de NaOH tienden a valores más activos, lo cual se traduce en una mayor susceptibilidad del material a presentar corrosión por picado.

⁴⁰ BHATTACHARYA, Ananya. Stress Corrosion Cracking of Duplex Stainless Steels in Caustic Solutions. Doctor of Philosophy in Materials Science and Engineering. Atlanta: Georgia Institute of Technology Atlanta, GA. 2008, 194-247p.

⁴¹ ESTEVES, Luiza; CARDOSO, Marcelo; CUNHA LINS, Vanessa de Freitas. Op. cit, p. 2-8.

Figura 9. Diagrama de Pourbaix a 25°C a) Sistema Cr-Fe b) Sistema Mo-Fe



Los resultados obtenidos para el potencial de repasivación del acero UNS S-32750 se encuentran en la **tabla 9**, en donde se evidenció que este valor no varió entre las secciones estudiadas, tampoco al incrementar la concentración de Na_2SO_4 , ni al adicionar este compuesto en la solución de NaOH . Las gráficas de desviación estándar para E_{RP} se pueden observar en el **anexo J**.

Tabla 9. Potenciales de repasivación del acero UNS S-32750 determinados por la técnica electroquímica CPP en las diferentes soluciones acuosas aireadas

Solución	E_{RP} (VECS)	
	Longitudinal	Transversal
Na_2SO_4 (0,64M)	$0,720 \pm 0,018$	$0,794 \pm 0,039$
Na_2SO_4 (0,35M)	$0,791 \pm 0,080$	$0,867 \pm 0,002$
NaOH (3,75 M)	$0,278 \pm 0,013$	$0,267 \pm 0,032$
$\text{NaOH}(3,75\text{M}) - \text{Na}_2\text{SO}_4$ (0,64M)	$0,283 \pm 0,026$	$0,268 \pm 0,021$

El análisis mediante el diagrama de Pourbaix se realizó con los valores obtenidos para el potencial de picado y repasivación; entonces en la **figura 9** se presentan los sistemas Cr-Fe y Mo-Fe a 25°C. La solución de NaCl se representa con los puntos 1 y 2 a pH 6, a la solución de Na_2SO_4 (0,64M) le corresponden los puntos 3 y 4 a pH 7, mientras que a la solución de $\text{NaOH}(3,75\text{M})$ los puntos 5 y 6 con pH 13.

Los puntos que representan los potenciales críticos de la solución de NaCl y Na₂SO₄ se encuentra en la zona de Cr₂O₇²⁻, mientras que los puntos de la solución de NaOH en la zona de CrO₄²⁻ respecto al sistema Cr-Fe (**fig. 9a**); ambos óxidos son poco estables y protectores, por ende, el material puede presentar baja resistencia a la corrosión.

En el sistema de Mo-Fe (**fig. 9b**) los potenciales que representan la solución de NaCl y Na₂SO₄ ese encuentran en la zona de MoO₃.H₂O y Mo₇O₂₄⁶⁻, respectivamente, por otro lado los potenciales de NaOH tienen lugar en la zona de MoO₄²⁻. En la literatura se reporta que el Mo₇O₂₄⁶⁻ enriquece la capa externa de la película pasiva⁴², mientras que MoO₄²⁻ en ambientes compuestos por OH⁻ no mejora la resistencia frente a la corrosión del material ^{43,44}, pero en ocasiones puede promover la formación de una capa pasiva rica en Cr₂O₃ y CrO₃ esto lo afirman diversos autores en sus investigaciones^{45,46}. En el caso de un medio constituido por iones Cl⁻, el Mo genera la disminución de estos en la capa pasiva por la formación de compuestos solubles y facilita la repasivación⁴⁷.

⁴² Z. Szklarska-Smialowska. Pitting and Crevice Corrosion. Texas: NACE International, 2005. p.281-321. (Effect of Alloying Elements on Stainless Steels and Ni-Base Alloys). ISBN 1-57590-185-4

⁴³ BHATTACHARYA, Ananya. Op. cit., p.194-247.

⁴⁴ DAVALOS MONTEIRO, Raul, *et al.* Corrosion Behaviour of Type 316L Stainless Steel in Hot Caustic Aqueous Environments. En: Metals and Materials International. Octubre, 2019

⁴⁵ C.M. Abreu, *et al.* Comparative study of passive films of different stainless steels developed on alkaline médium. En: Electrochimical. Abril, 2004, Vol.49., p. 3049–3056.

⁴⁶ KOCIJAN, Aleksandra, *et al.* Electrochemical and XPS studies of passive film formed on stainless steels in borate buffer and chloride solutions. En: Corrosion Science. Diciembre, 2007, Vol. 49., p. 2083-2098.

⁴⁷ Z. Szklarska-Smialowska. Op. cit., p. 281-321

5. CONCLUSIONES

- Las técnicas electroquímicas de Extrapolación de Tafel, Polarización Lineal y Espectroscopía de Impedancia Electroquímica, permitieron determinar las velocidades de corrosión del acero UNS S-32750 en los diferentes medios estudiados; las cuales se encuentran en un rango de 0,19 y 1,12 $\mu\text{m}/\text{año}$, el valor más bajo tuvo lugar en la solución de Na_2SO_4 (0,64M), mientras que en la solución de NaOH (3,75M) - Na_2SO_4 (0,64M) se presentó el valor más elevado, a partir de esto, se evidenció el efecto negativo de los iones SO_4^{2-} sobre la resistencia a la corrosión generalizada del acero estudiado, cuando está en contacto con iones OH^- .
- Las curvas obtenidas de la técnica de Polarización Potenciodinámica Cíclica, permitieron calcular los potenciales de picado (E_p) y repasivación (E_{RP}) del acero UNS S-32750 en cada solución y sección estudiada; se logró evidenciar que el aumento de la concentración del ion SO_4^{2-} en solución no afecta los potenciales críticos, tampoco se presentó un cambio significativo de estos al agregar el ion a la solución de NaOH (3,75M). Para las soluciones de Na_2SO_4 se encontró que los valores de E_p y E_{RP} están alrededor de 1 V_{ECS} y 0,7 V_{ECS} respectivamente, en cambio para los medios constituidos por iones OH^- , el E_p está cercano a 0,3 V_{ECS} , mientras que el E_{RP} está por encima de 0,2 V_{ECS} , por consiguiente, el material en estudio presentó una mayor susceptibilidad a la degradación química (corrosión) en medios alcalinos.
- Los resultados de microscopía óptica 3D reflejaron daños en la superficie de las probetas expuesta a las soluciones de Na_2SO_4 y NaOH (3,75M)- Na_2SO_4 (0,64M), por lo tanto, se evidenció la influencia negativa del ion SO_4^{2-} sobre la resistencia a la corrosión localizada por picado del acero UNS S-32750.

BIBLIOGRAFIA

ANDI, Radiografía de un sector comprometido con la sostenibilidad: Informe de sostenibilidad Cámara de la Industria de Pulpa, Papel y Cartón, 2017, p. 27-28.

ARMAS- ALVAREZ, Iris. Duplex Stainless Steels: Brief History and Some Recent Alloys. En: Recent Patents on Mechanical engineering, 2008, vol. 1 no.1., p. 51-57.

ASTM E112 – 13 (2013) Standard Test Methods for Determining Average Grain Size. ASTM International. p. 1-28. doi: 10.1520/E0112-13.

ASTM G102-89 (2015) Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurement. ASTM International. p. 1-7. doi: 10.1520/G0102-89R15E01

ASTM G106-89 Standard Practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements¹. ASTM International. p. 1-11. doi: 10.1520/G0106-89R15

ASTM G59 - 97(2014) Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements ASTM International. p. 1-4. doi: 10.1520/G0059-97R14

ASTM G61 - 86(2018). Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys. ASTM International. p. 1-5. doi: 10.1520/G0061-86R18

ASTM, E3-11. (2017). Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens. ASTM International. p. 1-12. doi: 10.1520/E0003-11R17

BHATTACHARYA, Ananya. Stress Corrosion Cracking of Duplex Stainless Steels in Caustic Solutions. Doctor of Philosophy in Materials Science and Engineering. Atlanta: Georgia Institute of Technology Atlanta, GA. 2008, 194-247p.

BHATTACHARYA, Ananya; SINGH, Preet M. Electrochemical behaviour of duplex stainless steels in caustic environment. En: Corrosion Science. 2011, vol 53, p. 71-81.

BIERMANN, Christopher J. Handbook of pulping and papermaking. Inglaterra: Elsevier, 1996. p. 55-100 (Pulping fundamentals). ISBN -13: 978-0-12-097362-0.
C.M. Abreu, *et al.* Comparative study of passive films of different stainless steels developed on alkaline medium. En: Electrochemical. Abril, 2004, Vol.49., p. 3049–3056.

COLPAERT, Humbertus. Metallography of Steels – Interpretation of Structure and the Effects of Processing, 2018. p. 551- 581. (Chapter 16. Stainless Steels).

DAVALOS MONTEIRO, Raul, *et al.* Corrosion Behaviour of Type 316L Stainless Steel in Hot Caustic Aqueous Environments. En: Metals and Materials International. Octubre, 2019

DE LIMA, H.M.L.F., *et al.* Characterization of a Cast Duplex Stainless Steel with 3.0%Cu and Modeling of Precipitation Hardening. En: Journal of Materials Engineering and Performance. Abril, 2019, vol. 28 no. 4., p 2421-2426.

EL-EGAMY, S; BADAWAY, W.A. Passivity and passivity breakdown of 304 stainless steel in alkaline sodium sulphate solutions. EN: Journal of Applied Electrochemistry. Julio, 2004, vol 34, p. 1153-1158.

ESTEVEES, Luiza; CARDOSO, Marcelo; CUNHA LINS, Vanessa de Freitas. Corrosion Behavior of Duplex and Lean Duplex Stainless Steels in Pulp Mill. En: Materials Research. 2018, vol 21, p. 2-8.

GUNN N, Robert. Duplex Stainless Steels. Inglaterra: Abington Publishing, 2003. p. 1-10 (Developments, grades and specifications). ISBN 1-85573-318-8.

Industry-Specific Corrosion: Pulp and paper <https://www.swerea.se/en/areas-ofexpertise/corrosion-surfacing-technology/industry-specific-corrosion/pulp-paper>, (Consultado Octubre 2018)

ISMAIL, Azzura. Corrosion Behavior of Austenitic Stainless Steel in High Sulphate Content. En: Advanced Materials Research. 2014, vol. 893, p. 397-401.

ISMAIL, Azzura. Corrosion behaviour of 25cr super duplex in high sulphate environment. En: ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences. Septiembre, 2016, vol.11 no.18., p. 11135-11139.

KOCIJAN, Aleksandra, *et al.* Electrochemical and XPS studies of passive film formed on stainless steels in borate buffer and chloride solutions. En: Corrosion Science. Diciembre, 2007, Vol. 49., p. 2083-2098.

LAITINEN, Tarja. Localized corrosion of stainless steel in chloride, sulfate and thiosulfate containing environments. En: Corrosion Science. Abril, 2000, vol. 42, p. 421-441

LOTO, Roland Tolulope. Effect of SO_4^{2-} and Cl^- anionic attack on the localized corrosion resistance and morphology of 409 ferritic stainless Steel. En: Physics. 2019, vol 12, p. 738-742.

NEWMAN, R. C. Pitting of Stainless Alloys in Sulfate Solutions Containing Thiosulfate Ions. En: Corrosion-NACE. Agosto, 1985, vol. 41 no.8., p. 450-453.

PEÑA, Dario *et al.* Evaluación experimental de la resistencia a la corrosión de un acero AISI-SAE 4140 implantado con iones de nitrógeno. En: Dyna. Septiembre, 2009, vol. 76 no. 159., p 43-52.

PEREZ CEBALLOS, Ana María. Estudio de la difusión y fragilización por hidrógeno de un acero inoxidable súper dúplex. Tesis de Doctora en Ingeniería: Universidad de Antioquia. Facultad de Ingeniería, 2015. p. 15-53.

WANG, Yushu; SINGH, Preet. Corrosion Behavior of Austenitic and Duplex Stainless Steels in Thiosulfate and Chloride Containing Environments. En: Corrosion. Abril. 2015, p. 1- 17.

Z. Szklarska-Smialowska. Pitting and Crevice Corrosion. Texas: NACE International, 2005. p.281-321. (Effect of Alloying Elements on Stainless Steels and Ni-Base Alloys). ISBN 1-57590-185-4

ANEXOS

Anexo A. Composición química y valor del PREN de aceros inoxidables

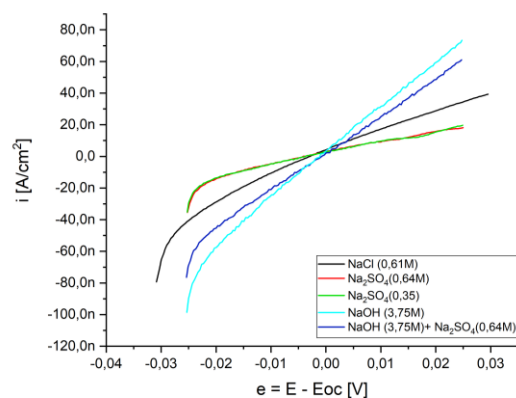
Grado	UNS	C	Cr	Ni	Mo	W	Cu	N	PREN
Dúplex	S 31803	0,2	22	5,5	3	-	-	0,17	35
	S32205	-	22,5	5,8	3,2	-	-	0,17	36
Súper Dúplex	S 32750	0,02	25	7	4	-	0,5	0,27	43
	S 32760	0,03	25	7	3,5	0,6	0,5	0,25	42
Súper Austeníticos	N 08904	0,02	20	24,5	4,2	-	1,5	0,05	35
	S 31254	0,02	20	18	6,1	-	0,7	0,20	43

Tomado y adaptado de: ARMAS- ALVAREZ, Iris. Duplex Stainless Steels: Brief History and Some Recent Alloys. En: Recent Patents on Mechanical engineering, 2008, vol. 1 no.1., p. 51-57.

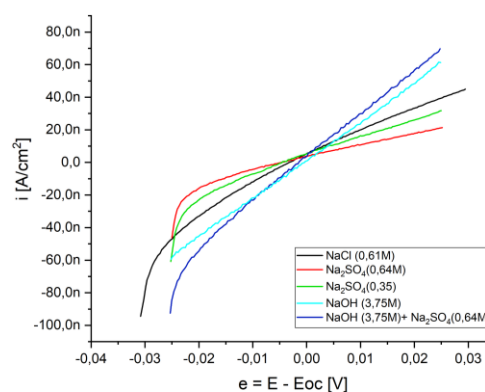
Anexo B. Condiciones de trabajo para las pruebas electroquímicas

Parámetro	LPR	TAFEL	CPP	EIS
Potencial Inicial (V vs E_{oc})	-0,03	-0,3	-0,02	-
Potencial Limite (V vs E_{oc})	-	-	2,5	-
Potencial Final (V vs E_{oc})	0,03	0,3	0	-
Velocidad de Barrido (mV/s)	0,167	0,167	0,167	-
Densidad de corriente Limite (mA/cm ²)	-	-	5	-
Periodo de Muestreo (s)	2	2	1	-
Frecuencia Inicial (Hz)	-	-	-	100000
Frecuencia Final (Hz)	-	-	-	0,01
Puntos/década	-	-	-	10
Voltaje AC (mV rms)	-	-	-	10

Anexo C. Diagrama de resistencia a la polarización lineal para el acero UNS S32750 en las diferentes soluciones acuosas aireadas. a) Sección longitudinal b) Sección transversal



a)



b)

Anexo D. Valores obtenidos de R_p en las técnicas de Polarización lineal y Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

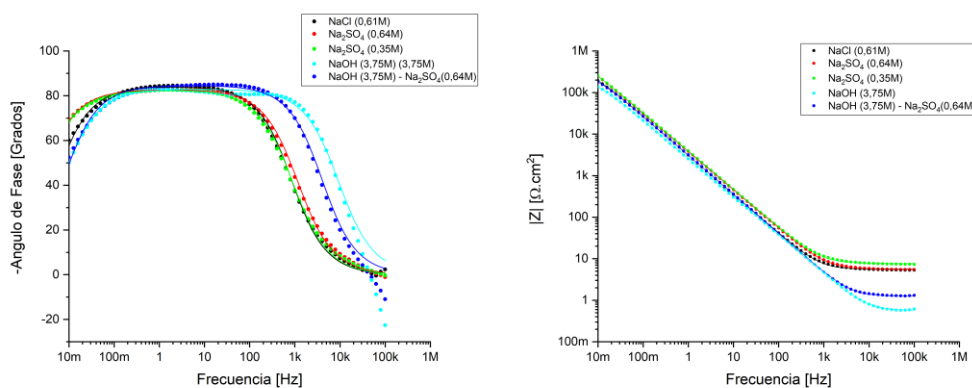
Tabla 1. Valores de R_p en la sección longitudinal

Solución	R_p [Kohms * cm^2] en LPR	R_p [Kohms * cm^2] en EIS	Desviación estándar
NaCl (0,61M)	854,76	940,22	60,43
Na ₂ SO ₄ (0,64M)	1310,00	1588,48	196,91
Na ₂ SO ₄ (0,35M)	1410,00	1604,78	137,73
NaOH (3,75 M)	351,44	398,49	33,27
NaOH(3,75M) - Na ₂ SO ₄ (0,64M)	445,24	483,80	27,26

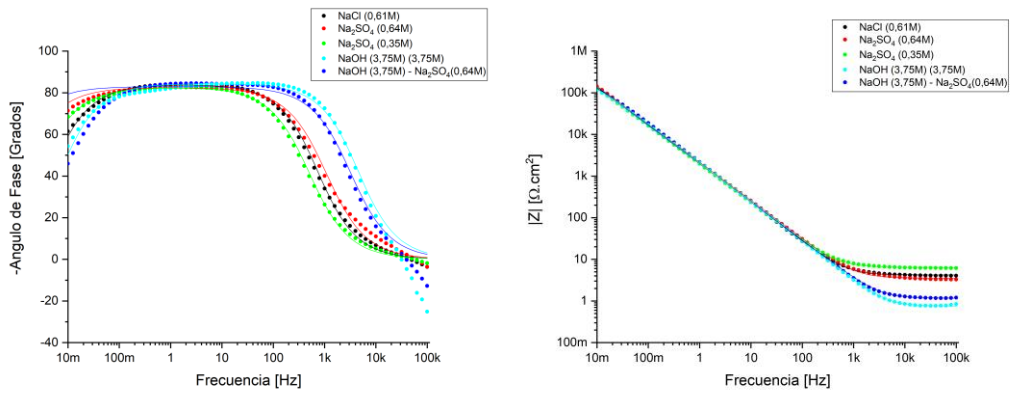
Tabla 2. Valores de R_p en la sección transversal

Solución	R_p [Kohms * cm^2] en LPR	R_p [Kohms * cm^2] en EIS	Desviación estándar
NaCl (0,61M)	843,36	510,894	235,08
Na ₂ SO ₄ (0,64M)	1230,00	2159,99	657,60
Na ₂ SO ₄ (0,35M)	834,17	931,43	68,77
NaOH (3,75 M)	430,00	422,20	5,50
NaOH(3,75M) -Na ₂ SO ₄ (0,64M)	377,20	356,62	14,55

Anexo E. Diagrama de Bode para el acero UNS S-32750 en las diferentes soluciones acuosas aireadas a) Sección longitudinal b) Sección transversal

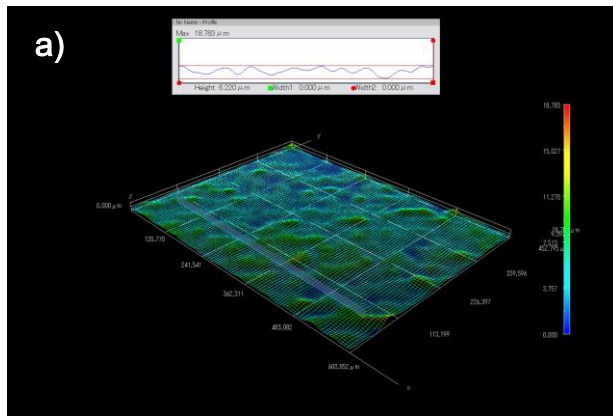


a)

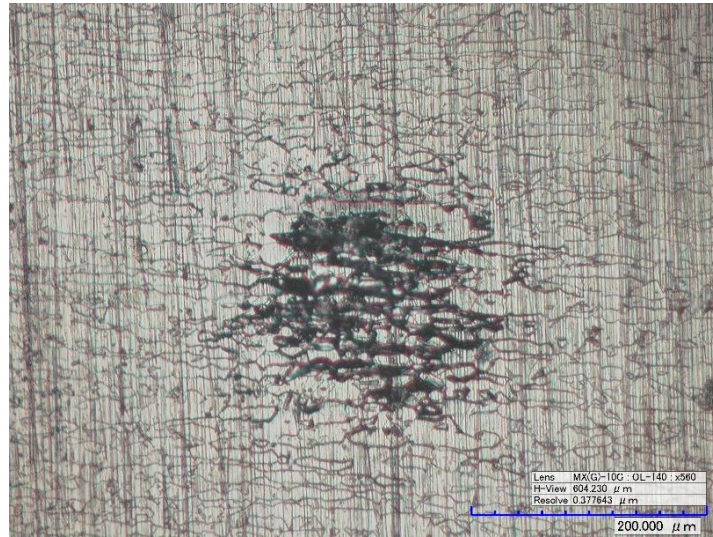


b)

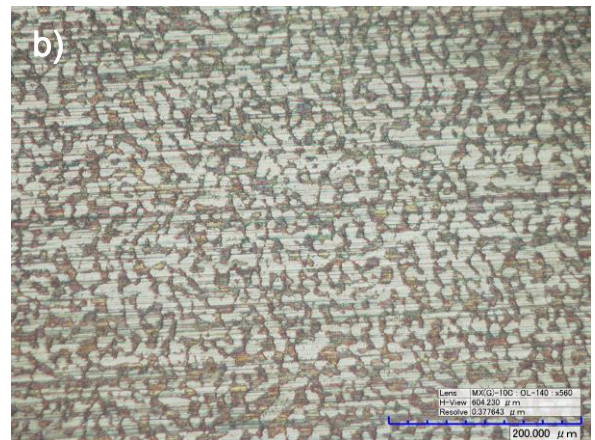
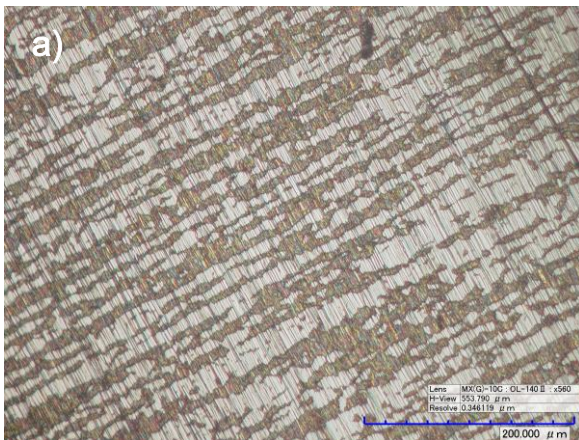
Anexo F. Micrografías del acero inoxidable súper dúplex UNS S-32760 expuesto a la técnica CPP en una solución acuosa aireada de 0,61 M NaCl a) Reconstrucción 3D a 560X b) Sección transversal



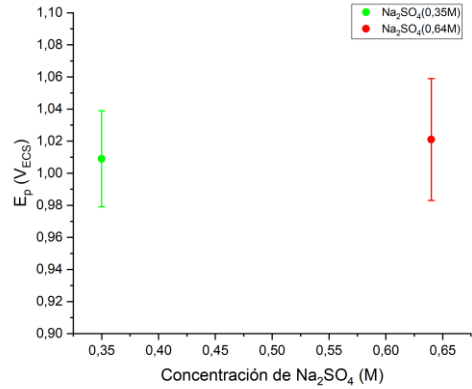
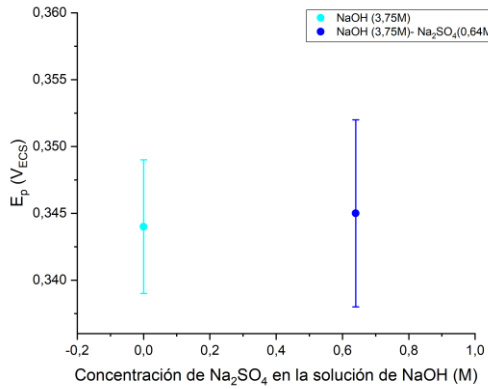
Anexo G. Micrografía de la sección longitudinal para el acero inoxidable súper dúplex UNS S-32760 expuesto a la técnica CPP en una solución acuosa aireada de 0,35 M Na₂SO₄



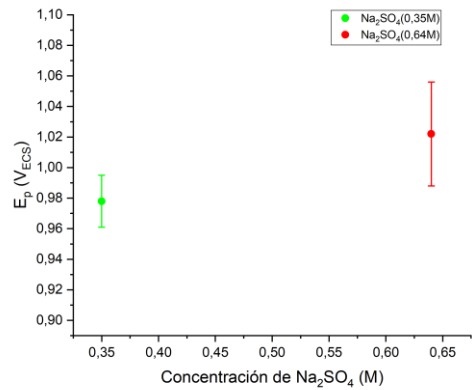
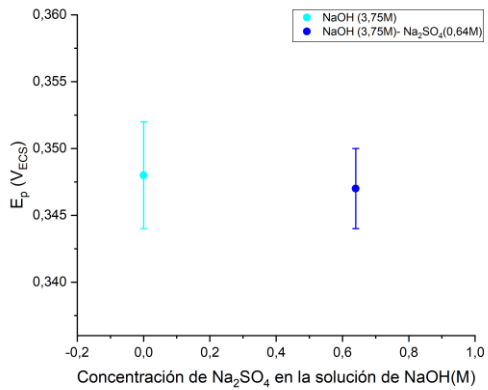
Anexo H. Micrografías del acero inoxidable súper dúplex UNS S-32760 expuesto a la técnica CPP en una solución acuosa aireada de 3,75M NaOH a) Sección longitudinal b) Sección transversal



Anexo I. Desviación estándar de los potenciales de picado del acero UNS S-32750 determinados por la técnica electroquímica CPP en concentraciones variables de Na_2SO_4 a) Sección longitudinal b) Sección transversal

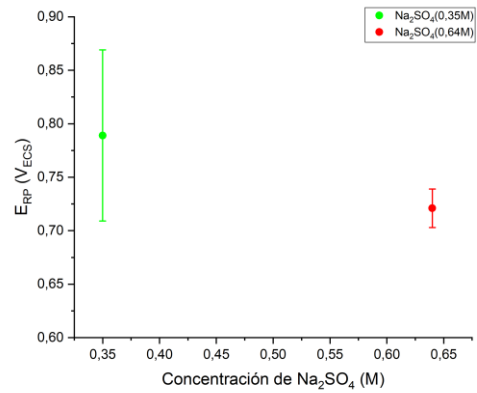
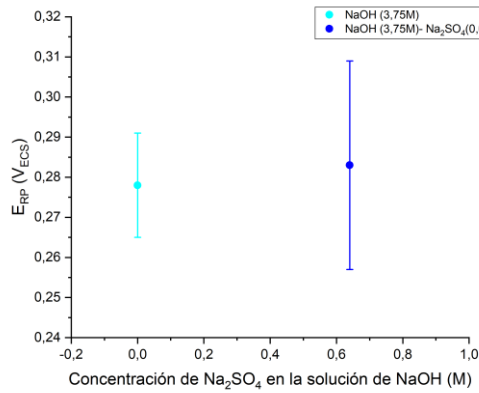


a)

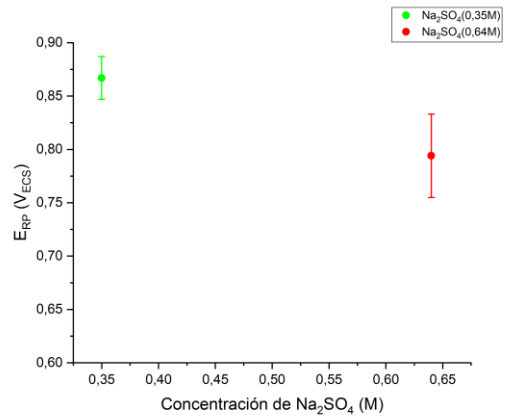
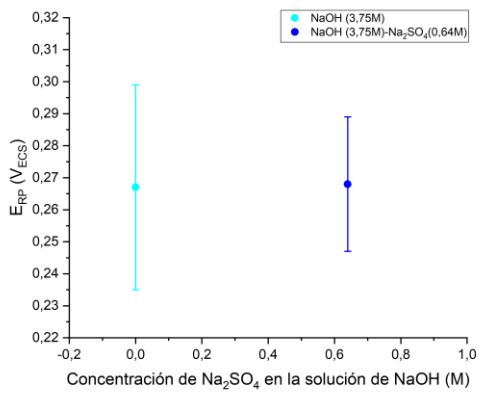


b)

Anexo J. Desviación estándar de los potenciales de repasivación del acero UNS S-32750 determinados por la técnica electroquímica CPP en concentraciones variables de Na_2SO_4 a) Sección longitudinal b) Sección transversal



a)



b)