

INFLUENCIA DE LAS ESPECIES DE AZUFRE

Influencia de las especies de azufre sobre la resistencia a la corrosión en licor blanco de
aceros inoxidables dúplex: Estado del arte

Luis David De la Rosa Meza

Trabajo de Grado para optar el Título de Ingeniero Metalúrgico

Directora

Ana María Pérez Ceballos

Doctora en Ingeniería

Codirector

Mauricio Rincón Ortiz

Doctor en Ciencia y Tecnología Mención Materiales

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas

Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales

Bucaramanga

2021

Agradecimientos

Agradezco a Yul, a mis amigos y a mi familia por el apoyo a lo largo de mi formación como ingeniero, también a los docentes y administrativos de la escuela que a lo largo de esta etapa de formación aportaron su granito de arena en mi preparación, especialmente a mis directores por su disposición a la hora de ayudarme en la elaboración de este proyecto, y por mérito propio a la profe Viviana por darme una enseñanza que al día de hoy no olvido.

Tabla de Contenido

Introducción	8
1.Objetivos.....	11
1.1 Objetivo General.....	11
1.2 Objetivos Específicos.....	11
2. Generalidades.....	12
2.1 Proceso Kraft.....	12
2.2 Licor Blanco.....	14
2.3 Aceros Inoxidables Dúplex.....	14
3. Corrosión En Aceros Inoxidables Dúplex Por Presencia De Especies De Azufre.....	15
3.1 Corrosión	15
3.2 Corrosión En Dss Por Presencia De Especies De Azufre.....	16
3.2.1 Corrosión Generalizada.....	18
3.2.2 Corrosión Localizada.....	20
3.2.2.1 Corrosión Por Picado.....	20
3.2.2.2 Corrosión Bajo Tensión (Scc, Por Sus Siglas En Inglés).....	22
3.2.2.3 Corrosión En Rendijas.....	24
3.2.3 Corrosión Erosión.....	25
4. Variables Asociadas Al Proceso De Corrosión De Aceros Inoxidables Dúplex En Presencia De Especies De Azufre.....	26
4.1 Efecto De La Temperatura Sobre La Corrosión De Aceros Inoxidables Dúplex En Presencia De Especies De Azufre.....	26
4.2 Efecto Del Ph Sobre La Corrosión De Aceros Inoxidables Dúplex En Presencia De Especies De Azufre.....	30
5. Efecto De La Composición Química En El Desempeño Frente A La Corrosión De Los Aceros Inoxidables Dúplex En Presencia De Especies De Azufre.....	32
6. Conclusiones.....	39
Referencias.....	41

Lista de Tablas

Tabla 1 Composición química típica de algunos aceros inoxidable dúplex, Tomado de (Pérez, 2015)	15
Tabla 2 Investigaciones que abordaron el efecto de las especies de azufre sobre los DSS.....	17
Tabla 3 Investigaciones que abordan el efecto de las especies de azufre sobre la capa pasiva de los DSS.....	20
Tabla 4 Investigaciones donde se abordó el efecto de las especies secundarias sobre las propiedades de los DSS.....	29
Tabla 5 Influencia de los diferentes elementos de aleación sobre las propiedades de resistencia a la corrosión de los aceros dúplex, Tomado y adaptado de (Alsarraf, 2010)	33
Tabla 6 Investigaciones que abordan el efecto del Mo sobre la resistencia a la corrosión en los DSS.....	36
Tabla 7 Composición química de los diferentes aceros dúplex y el valor del PREN empleados en el ensayo, Tomado y Adaptado de (Bhattacharya & Singh, 2011).....	37
Tabla 8 Potencial de Corrosión y Densidad de Corriente Crítica de los diferentes grados de acero dúplex en 3.75M NaOH+0.64M Na ₂ S a diferentes temperaturas, Tomado y Adaptado de (Bhattacharya & Singh,2011)... ..	38

Lista de Figuras

Figura 1 Diagrama Simplificado del proceso Kraft,	12
Figura 2 Esquema de flujo de procesos de un digestor continuo de pulpa.....	13
Figura 3 Capturas de Microscopia Óptica de precipitación de la fase sigma de un acero dúplex,19	
Figura 4 Micrografía de un acero dúplex UNS S-32670 expuesto a una técnica de polarización potenciodinámica cíclica en una solución acuosa de licor blanco aireado a 70°C, observado en microscopio óptico y estudiada con SEM.	22
Figura 5 Grietas por corrosión bajo tensión en la sección de soldadura del acumulador de licor blanco que muestra grietas que se propagan en la fase austenítica.....	24
Figura 6 Curvas de polarización potenciodinámica cíclica de UNS31803 DSS en licor blanco industrial a temperatura ambiente (RT) y 60°C (Esteves et al., 2018)	27
Figura 7 Curvas de polarización potenciodinámica para aceros dúplex [a) 60°C , b)90°C].	28
Figura 8 Diagrama de Nyquist (a), Curvas de polarización (b) y valores de potencial de picadura y densidad de corriente pasiva (c) del acero dúplex 2205 en medio de capa delgada de electrolito a diferentes valores de pH.....	32
Figura 9 Esquema de los efectos de los elementos aleantes sobre la curva de polarización anódica.....	34

Resumen

Título: Influencia de las especies de azufre sobre la resistencia a la corrosión en licor blanco de aceros inoxidables dúplex: Estado del arte*

Autor: Luis David De la Rosa Meza**

Palabras Clave: Aceros inoxidables dúplex, resistencia a la corrosión, especies de azufre.

Descripción: Los aceros inoxidables dúplex están compuestos por una matriz bifásica de ferrita (α) y austenita (γ), lo que les ofrece buenas propiedades mecánicas, como también alta resistencia a la corrosión, por lo que son empleados en ambientes agresivos que requieren este tipo de propiedades en los materiales, como lo es la industria del papel. En los procesos de pulpa se emplea una solución conocida como licor blanco, que se compone de hidróxido de sodio (NaOH) y sulfuro de sodio (Na_2S), esta última sustancia favorece la presencia de diferentes especies de azufre tales como: HS^- , S^{2-} , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} y $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. En el presente trabajo se busca establecer por medio de revisión bibliográfica, que influencia tienen estos aniones de azufre sobre la resistencia a la corrosión en licor blanco de los aceros inoxidables dúplex. Se ha encontrado que dichos iones desestabilizan la capa pasiva de los aceros fomentando los fenómenos de corrosión que llevan a la falla de los equipos. De igual manera se ha estudiado el efecto de la temperatura y el pH sobre la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidables dúplex en presencia de iones de azufre.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales. Director: Ana María Pérez Ceballos, Doctora en Ingeniería. Codirector: Mauricio Rincón Ortiz, Doctor en Ciencia y Tecnología Mención Materiales.

Abstract

Title: Influence of sulfur species on the corrosion resistance in white liquor of duplex stainless steel: State of art^{*}

Author: Luis David De la Rosa Meza^{**}

Key Words: Duplex stainless steel, corrosion resistance, sulfur species.

Description: Duplex stainless steels are composed of biphasic matrix of ferrite (α) and austenite (γ), which offers them good mechanical properties, as well as resistance to corrosion, which is why they are used in aggressive environments that requires this type of properties in materials, such as paper industry. In pulp process is used a solution known as white liquor, that is composed of sodium hydroxide (NaOH) and sodium sulfide (Na₂S), this last substance brings on the presence of different species of sulfur such as: HS⁻, S²⁻, SO₃²⁻, SO₄²⁻ y S₂O₃²⁻. In the present work it seeks to establish through a bibliographic review, what influence these sulfur anions have, against the corrosion resistance to corrosion in white liquor of duplex stainless steels, since they mainly destabilize the passive film of steels, promoting corrosion phenomena that lead to equipment failure. As well as the effects that temperature and pH generate on the corrosion resistance of duplex stainless steels in presence of sulfur ions.

^{*} Degree Work

^{**} Faculty of Physicochemical Engineering. School of Metallurgical Engineering and Materials Science. Adviser: Ph.D. Ana María Pérez Ceballos. Coadviser: Ph.D. Mauricio Rincón Ortiz

Introducción

La industria del papel tiene su origen en China cerca al año 100 D.C. por medio de materias primas básicas tales como paja y hierba, que eran golpeadas para extraer la fibra; con el pasar del tiempo, ya en el siglo XIX, se fabricaron las primeras máquinas continuas para el papel, donde para la obtención de una fibra más abundante obtenida de la pasta de la madera, se emplearon métodos de abrasión mecánica y química para preparar una pulpa, a base de soda caustica, sulfito y sulfatos, dando origen a la industria moderna de fabricación de papel (Teschke, 2009). El proceso de pulpa Kraft es el proceso más empleado, donde partículas de madera se transforman en el material intermedio para la fabricación de una amplia gama de productos de papel por medio de una solución de hidróxido de sodio y sulfuro de sodio (licor blanco) (Pola et al., 2021). El proceso consiste en la eliminación química de la lignina de la madera por medio de un digestor donde las fibras celulósicas se separan y producen pulpa, esto ocurre por medio de la acción del licor blanco calentado a una temperatura de 160°C por prolongadas horas para conseguir la reacción química (Bonhivers & Stuart, 2013).

La mayoría de digestores continuos o discontinuos fueron fabricados usando como materia prima el acero al carbono, sin embargo, durante el servicio los componentes experimentaron problemas severos de corrosión dando lugar a costosos mantenimientos o reemplazos. Así pues, para minimizar el impacto del deterioro de los digestores por fenómenos corrosivos, se implementó el uso de materiales con mayor resistencia a la corrosión para la fabricación de digestores expuestos en servicio a licores agresivos, donde los aceros inoxidable dúplex evidencian un buen desempeño frente a la corrosión en comparación con otros materiales (Wensley, 1998). Los aceros inoxidable dúplex son actualmente los materiales más empleados para fabricar digestores para la

industria del papel; con el paso de los años ha sido mayor la adaptación de antiguas fábricas sustituyendo los equipos antiguos por nuevos fabricados en este tipo de material, por lo que su demanda ha aumentado (Wang et al., 2020). El cambio en el material de fabricación se debe principalmente a que, en comparación con otros aceros inoxidables como en el caso del acero inoxidable austenítico 304, los aceros inoxidables dúplex tienen una mayor resistencia a la corrosión y mayor resistencia mecánica (Perez, 2015). Los equipos fabricados con estos materiales son usados para realizar procesos productivos que envuelven la exposición del material a soluciones altamente corrosivas.

En la industria del papel, se considera que la solución más agresiva es el licor blanco, el cual está constituido principalmente por NaOH y Na₂S, por lo que es posible encontrar la presencia de especies de azufre tales como: HS⁻, S²⁻, SO₃²⁻, SO₄²⁻ y S₂O₃²⁻ (Bhattacharya, 2010). Dichas especies no son añadidas de manera intencional en la solución ya que su presencia puede resultar nociva para el acero en cuestión (L. Peterman, 1986) sino que se forman a partir de la exposición del licor blanco a la presencia de oxígeno en el ambiente (Bhattacharya, 2010). Por lo que, al paso del tiempo, se presentará un aumento en los gastos generados por los fenómenos de corrosión debido al deterioro del material en presencia de las especies de azufre.

Wensley, Bhattacharya, Feng, Esteves, entre otros, han realizado múltiples investigaciones en cuanto al desempeño de aceros inoxidables dúplex frente a los fenómenos de corrosión en presencia de especies de azufre en licor blanco (sintético o industrial), demostrando la presencia de casos de corrosión en los materiales estudiados, haciendo un análisis de las variables que intervienen en dichos procesos.

A razón de esto, este proyecto tiene como finalidad presentar el estado actual de las investigaciones realizadas para el estudio de la influencia de las diferentes especies de azufre

presentes en licor blanco sobre la resistencia a la corrosión de aceros inoxidables dúplex, de manera que contribuya al entendimiento de los fenómenos corrosivos para su mitigación y así aportar en el desarrollo de la industria del papel o cualquier otro campo que convenga.

1. Objetivos

1.1 Objetivo General

- Determinar, a partir de revisión literaria, la influencia de especies de azufre sobre la resistencia a la corrosión en aceros inoxidables dúplex.

1.2 Objetivos Específicos

- Determinar los diferentes tipos de corrosión en los aceros inoxidables dúplex en presencia de especies de azufre.
- Identificar las variables asociadas a la corrosión de los aceros inoxidables dúplex en presencia de las especies de azufre.
- Comparar el efecto de la composición química en el desempeño frente a la corrosión de los aceros inoxidables dúplex en presencia de especies de azufre.

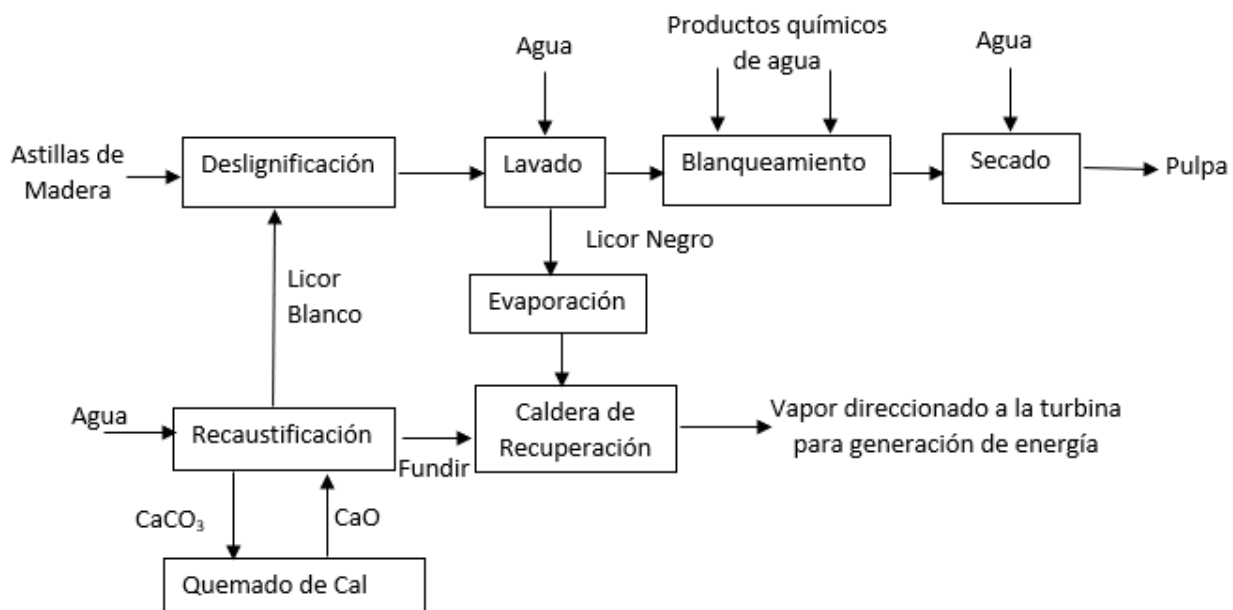
2. Generalidades

2.1 Proceso Kraft

La fabricación de pulpa a partir del procedimiento del sulfato o proceso Kraft consiste en generar la pasta a partir de la cocción de las astillas por medio de licor blanco, este proceso se realiza en digestores a temperaturas alrededor de 170°C por periodos de 3 a 4 horas. Una vez formada esta pasta, se tamiza para extraer los residuos de madera remanente y luego se lava para separar la mezcla de cocción (ya en este punto licor negro), finalmente, la pulpa resultante se envía a la máquina de blanqueado (Pikka & Andrade, 2015; Teschke, 2009). En la Figura 1 se muestra un diagrama simplificado del proceso Kraft de fabricación de pulpa.

Figura 1

Diagrama Simplificado del proceso Kraft



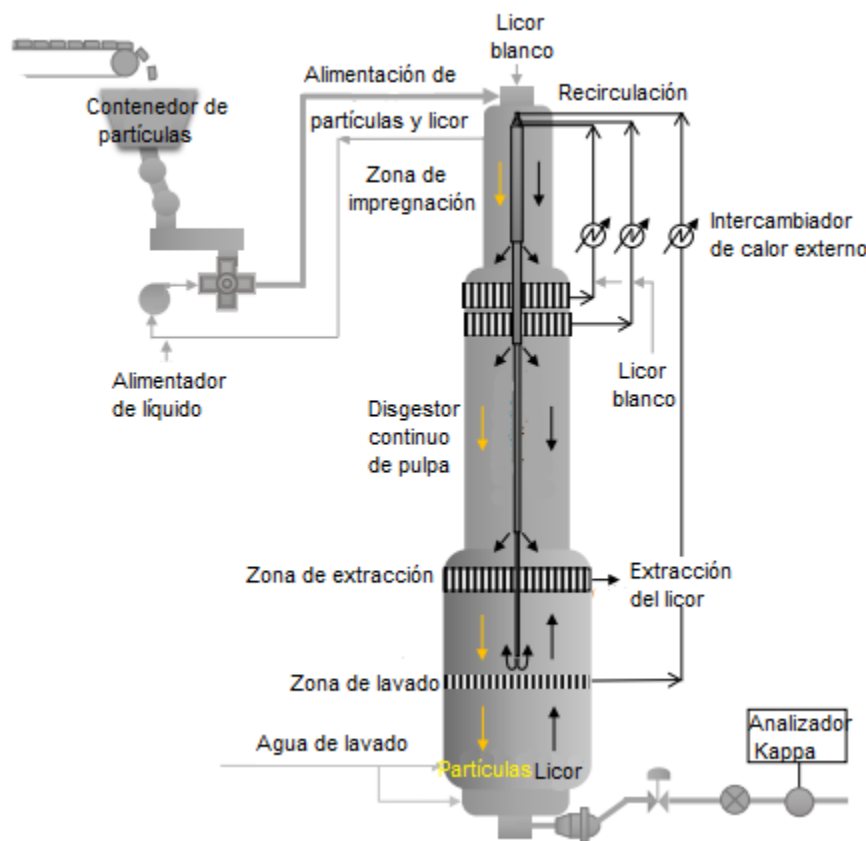
Adaptado de (Bonhivers & Stuart, 2013)

Los digestores continuos empleados para realizar este proceso cumplen el esquema presentado en la Figura 2; estos equipos cuentan con diferentes secciones, donde la parte superior

compete a la zona de impregnación, que es donde las astillas de madera son humedecidas con el licor blanco y mezcladas por medio de un mecanismo mecánico. La deslignificación empieza en esta zona inicial alrededor de los 120°C, luego la temperatura es aumentada rápidamente en la zona de cocción cerca a los 170°C por medio de intercambiadores de calor externos. Transcurrido el tiempo de cocción el licor usado se retira del digestor, la pasta es lavada y enfriada en la zona inferior del equipo, para luego extraer la pulpa producida (Rahman et al., 2020).

Figura 2

Esquema de flujo de procesos de un digestor continuo de pulpa.



Tomado de (Rahman et al., 2020)

2.2 Licor blanco

La industria de pulpa y papel se encuentra entre las industrias con más rápido crecimiento a lo largo de la historia, ya que se produce papel en cantidades inmensas para satisfacer la necesidad de la población (BajPai, 2015). En su proceso de fabricación se emplean distintas soluciones acuosas, entre ellas se encuentra la conocida como licor blanco. De las soluciones empleadas en el proceso, el licor blanco es una de las más agresivas, dicha sustancia se compone principalmente de hidróxido de sodio (NaOH) [3.75 M] y sulfuro de sodio (Na_2S) [0.64 M], otros licores de pulpa también contienen hidróxidos y sulfuros, pero esta solución en específico contiene las más altas concentraciones de especies cáusticas y de azufre (Bhattacharya & Singh, 2011; Rämö et al., 2001).

2.3 Aceros Inoxidables Dúplex

Los aceros inoxidables son aquellas aleaciones metálicas de Fe-C con adiciones de elementos tales como cromo, molibdeno y níquel, que incrementan tanto sus propiedades como también su desempeño frente a la corrosión; debido a estas propiedades estos materiales poseen un sin número de aplicaciones en diferentes industrias (Bensalah, 2012). Estos materiales se comenzaron a desarrollar a inicios del siglo XX en el continente europeo debido a las propiedades que le conferían sus elementos de aleación y la ventaja que esto representa frente a otros aceros. En un principio debido a las diferentes composiciones de estos materiales se conocían únicamente 3 familias: aceros inoxidables austeníticos, ferríticos y martensíticos (Alsarraf, 2010). Actualmente, se conocen dos familias adicionales: aceros inoxidables dúplex y endurecidos por precipitación. Los aceros inoxidables dúplex aparecieron en la década de 1940, misma década donde fueron patentados y distribuidos en diferentes países del mundo (Pérez, 2015), estos

materiales cuentan con una matriz bifásica de ferrita y austenita en porcentajes volumétricos semejantes (cerca de 50% c/u) (Tavares et al., 2020). La presencia de estas dos fases le ofrece al material excelentes propiedades mecánicas y buena resistencia a la corrosión, debido a que su composición consta de un alto porcentaje de cromo y múltiples elementos de aleación, donde se destaca que no posee tan altos porcentajes de níquel lo que representa una disminución en el costo de estos aceros (Nilsson, 1992).

Tabla 1

Composición química típica de algunos aceros inoxidables dúplex.

Familia	Designación								
	USA	Cr	Mo	Ni	Mn	Cu	N	Otros	PREN
Dúplex Estándar	S 32760	25	3.8	7	1	0.7	0.27	0.7 W	42
	S 32520	25	3.5	7	1	1.5	0.25	-	41
	S 32750	25	3.5	7	1	-	0.27	-	41
	S 32205	22	3	6	1	-	0.17	-	35
Nuevos Dúplex	32707	27	5	6.5	1	-	0.4	-	49
	39274	25	3	7	1	0.6	0.27	2 W	39
	32003	20	1.7	3.5	2	-	0.15	-	28
	32101	21	0	1.5	5	-	0.2	-	24

Tomado de (Pérez, 2015)

3. Corrosión en aceros inoxidables dúplex por presencia de especies de azufre

4.1 Corrosión

Es un fenómeno definido como la reacción de un metal con el medio que lo rodea a partir de la interacción fisicoquímica entre estos y que abarca una cantidad de conceptos de los cuales los más significativos son: el área de ataque de la superficie del metal, la extensión de dicho fenómeno, su espesor y forma, ya sea uniforme, localizada, intergranular, entre otras (Miura, 2013). Las principales propiedades de los aceros inoxidables dúplex y de los inoxidables en

general, se definen por su comportamiento de pasivación y por mantener dicho estado durante el servicio (Gunn, 1997). La pasivación consiste en la formación de una película sobre la superficie metálica en una región de potenciales altamente oxidantes del metal, caracterizada por tener una velocidad de corrosión limitada (ASTM Norma G 15, 2004). La ruptura de dicha capa pasiva en los aceros inoxidable se debe principalmente al fenómeno de corrosión localizada, el cual se encuentra asociado a la exposición a soluciones químicamente agresivas y a altas temperaturas de trabajo, cabe aclarar que la capa pasiva cuenta con la capacidad de regenerarse siempre que existan las condiciones necesarias para que sea posible, esto se conoce como repasivación (Jun et al., 2020; Wang et al., 2020).

4.2 Corrosión en DSS por presencia de especies de azufre

Como se mencionó anteriormente los aceros inoxidable dúplex están siendo usados como materiales de fabricación de los diferentes equipos en la industria del papel; en las últimas décadas los digestores se construyen a partir aceros inoxidable dúplex estándar como los UNS S32205 y S32304, debido a sus excelentes propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión (Esteves, 2018). En la Tabla 2 se presentan estudios realizados en los aceros dúplex donde se evidencia el efecto de estas especies sobre la resistencia a la corrosión. Bhattacharya y Singh estudiaron diferentes composiciones de aceros dúplex, con el fin de evidenciar el comportamiento de la resistencia a la corrosión de estos materiales en licor blanco sintético, variando la temperatura y a condiciones elevadas de pH, por medio de este estudio concluyeron que en circunstancias donde se presentan altas temperaturas y especies de azufre, se aumenta la velocidad de corrosión de los aceros DSS (Bhattacharya & Singh, 2011). Esta disminución de la resistencia frente a la corrosión es consecuencia de la formación de sulfuros en la capa de pasivación, debido a que dichos compuestos poseen una menor resistencia, exponiendo al material en estas zonas, por lo que se

presentan fenómenos de corrosión generalizada o corrosión localizada en la superficie de los aceros en las zonas húmedas con fluctuaciones de contacto con licor blanco (Bhattacharya, 2008; Bhattacharya & Singh, 2011; Peterman & Yeske, 1986). Adicionalmente, se ha encontrado que la presencia de iones agresivos en el licor blanco resulta en los dos fenómenos planteados anteriormente y también en la posibilidad de corrosión por erosión y corrosión bajo tensión, debido a los esfuerzos a los que se someten los equipos fabricados a partir de aceros inoxidables (Feng et al., 2014).

Tabla 2

Investigaciones que abordaron el efecto de las especies de azufre sobre los DSS

Especies de Estudio	Condiciones de Ensayo	Resultados	Referencia
DSS 31803 Cold rolled DSS 31803 Hot rolled LDSS 32304 Cold rolled LDSS 32304 Hot rolled	3.75 M NaOH + 0.64 M Na ₂ S, Industrial WL & GL T: 25°, 60°C	A mayor temperatura disminuye los E _{transpasividad} de los DSS, el licor blanco sintético es más agresivo que el industrial.	(Esteves et al., 2018)
S 32205 S 32101 S 32304	3.75M NaOH & 3.75M NaOH + 0.64 M Na ₂ S T: 40°, 60°, 90° y 170°C.	La presencia de azufre incrementa las tasas de corrosión de los aceros dúplex, al igual que el aumento de la temperatura.	(Bhattacharya & Singh, 2011).
S 32205 S 32101 S 32304	3.75M NaOH & 3.75M NaOH + 0.64 M Na ₂ S T: 40°, 60° y 90°C.	La presencia de azufre incrementa las tasas de corrosión de los aceros dúplex, al igual que el aumento de la temperatura, la presencia de Mo puede resultar nociva para los dúplex.	(Bhattacharya, 2008)
SS 304	100 g/L NaOH + 35g/L Na ₂ S (+ 0, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 16, 20 or 25 g/L Na ₂ S2O ₃)	La tasa de corrosión del acero incrementa significativamente a mayor concentración de tiosulfato en el licor blanco	(Peterman & Yeske, 1986)

S 32750 S 32205	3.75M NaOH + 0.64 M Na ₂ S T: 40°, 60° y 80° C	El proceso de corrosión incrementa con las altas temperaturas.	<i>(Feng et al., 2014)</i>
----------------------------------	---	--	----------------------------

3.2.1 Corrosión generalizada

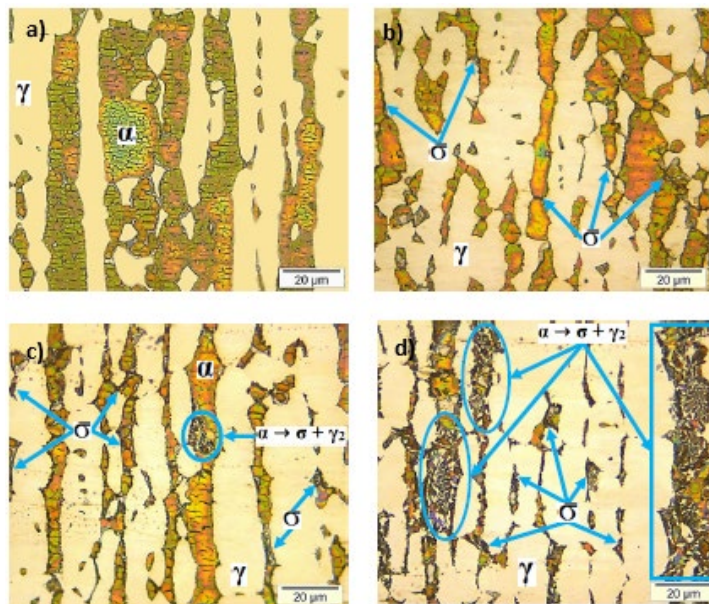
Fenómeno muy común en metales y muy escaso en los aceros inoxidables debido a las propiedades que sus elementos de aleación (Cr, Ni, W) le ofrecen frente a dicho caso (Alsarraf, 2010). En general, en los aceros dúplex no se presenta este tipo de fenómeno en circunstancias donde sus fases se encuentren estables (austenita-ferrita) y en superficies libres de rugosidad. Silva plantea que al incrementar la presencia de fases indeseables y la rugosidad superficial se aumenta la susceptibilidad a la corrosión generalizada de los aceros con la capacidad de formar capas pasivas, siendo la fase sigma (σ) quien precipita regularmente con mayor facilidad debido a la temperatura y por descomposición del eutectoide, siguiendo lo establecido en la ecuación 1, como se puede apreciar en la Figura 3.



A partir de la descomposición eutectoide de la ferrita precipita la fase sigma y austenita secundaria, donde la presencia de este precipitado, resulta sumamente nocivo para la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidables dúplex (Silva et al., 2021).

Figura 3

Capturas de Microscopia Óptica de precipitación de la fase sigma de un acero dúplex



Tomado de (Silva et al., 2021)

Por otra parte, la corrosión generalizada se fomenta a partir del consumo del hidróxido en el licor blanco por consecuencia del aumento de la temperatura, dando como resultado un incremento en la concentración de la especie de azufre que se encuentra presente en el digestor, lo que lo posiciona en un estado de alta tasa de corrosión, esta condición aumenta la pérdida de metal disminuyendo el espesor de las paredes del equipo a medida que se presenten altas temperaturas de trabajo donde el hidróxido se agota más rápido (Wensley, 2000).

3.2.2 Corrosión Localizada

3.2.2.1 Corrosión por picado. La corrosión localizada o por picado se atribuye a la severidad del medio a la que se encuentra expuesto el material (Jun et al., 2020; Srinivasan & Kelly, 2017), los aceros inoxidables dúplex, específicamente, se califican según su valor de resistencia equivalente a la corrosión por picado (PREN), dicho valor depende únicamente de la composición química (Pérez, 2015), como se establece en la ecuación 2 y se puede observar en la Tabla 1.

$$PRE_N = (\%Cr) + 3.3 * (\%Mo + 0.5 * \%W) + 16 * (\%N) \quad (2)$$

Entre mayor sea este número, mejor se consideran sus propiedades de resistencia a la corrosión localizada (Alsarraf, 2010). La presencia de azufre altera las propiedades de la capa pasiva, afectando su semiconductividad, concentración de dopaje, tasa de disolución de la película y su composición (Xia et al., 2019). Lo que ocasiona que al someterse a las especies de azufre que se encuentran en el licor blanco (HS^- , S^{2-} , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} y $S_2O_3^{2-}$), teniendo en cuenta la naturaleza multivalente del azufre, se contribuye a que estas especies formadas se depositen en la superficie del material y den como resultado efectos negativos en la pasivación del acero (Rämö et al., 2001; Wang et al., 2020); por lo que al generar la desestabilización de la capa pasiva se fomenta la formación de cavidades, debido al rompimiento de la película pasivante y el ataque metaestable en la superficie del metal (Bensalah, 2012), en la Tabla 3 se recopilan investigaciones donde se abordó el efecto de las especies de azufre sobre la película pasiva de los DSS.

Tabla 3

Investigaciones que abordan el efecto de las especies de azufre sobre la capa pasiva de los DSS

Especies de Estudio	Condiciones de Ensayo	Resultados	Referencias
Ferrallium 255 SAF 2507	3.5% NaCl T: Temperatura ambiente	Los aceros dúplex evidenciaron dos potenciales de picado	(Alsarraf, 2010)

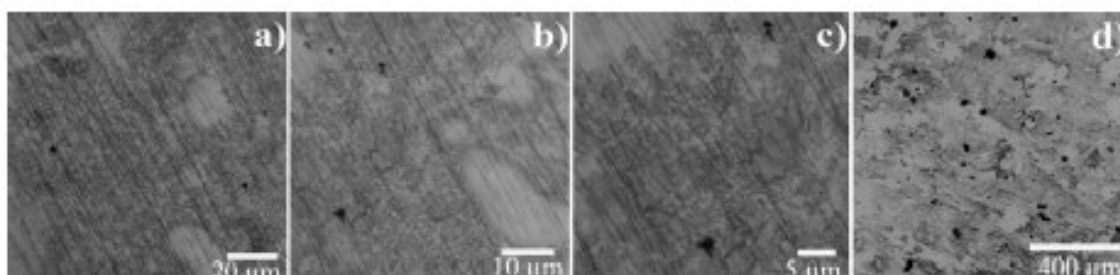
Zeron 100		relacionados con las fases de su microestructura, siendo la fase ferrita la que cuenta con el mayor potencial activo de picado y la austenita el potencial más noble.	
S 30400 S 31600 S 31803 S 32304	1) 95 g/L NaOH + 44 g/L Na ₂ S + 35g/L Na ₂ CO ₃ + 5 g NaCl 2) 110 g/L NaOH + 5 g/L Na ₂ SO ₃ + 35g/L Na ₂ CO ₃ + 5 g NaCl; 3) 110 g/L NaOH + 14 g/L Na ₂ SO ₄ + 35g/L Na ₂ CO ₃ + 5 g NaCl; 4) 110 g/L NaOH + 11 g/L Na ₂ S ₂ O ₃ + 35g/L Na ₂ CO ₃ + 5 g NaCl; 5) 95 g/L NaOH + 44 g/L Na ₂ S + 5 g/L Na ₂ SO ₃ + 14 g/L Na ₂ SO ₄ + 11 g/L Na ₂ S ₂ O ₃ + 35g/L Na ₂ CO ₃ + 5 g NaCl T: 170 °C	El efecto de la presencia de Azufre resulta nocivo para los especímenes de investigación siendo el tiosulfato el que proporcione los resultados más severos, de este mismo fue posible observar su descomposición en sulfito atribuido a la presencia de oxígeno.	(Rämö et al., 2001)
S 32750	24,53 g/L NaCl + 5,2 g/L MgCl ₂ + 4,09 g/L Na ₂ SO ₄ + 1,16 g/L CaCl ₂ + 0,695 g/L KCl + 0,201 g/L NaHCO ₃ + 0,101 g/L KBr T: 23 ± 2° C	La especie de azufre promueve la degradación de la película del acero de estudio, existe una concentración de sulfuro en la que se acelera la disolución de la película.	(Wang et al., 2020)
S 32760	150 g/L NaOH + 50 g/L Na ₂ S	Bajo las condiciones de ensayo se encontró que el dúplex era susceptible a corrosión por picado, el incremento de la temperatura afecto a la resistencia a la corrosión por picado de la aleación.	(Rondón-Almeyda et al., 2021)

Por otra parte, la mayoría de los equipos empleados en el proceso Kraft se encuentran sometidos a altas temperaturas, ya sea en operación o al momento de someterse a un proceso de soldadura, lo cual puede fomentar la precipitación de fases secundarias indeseables (sigma (σ), chi (χ), nitruros y carburos) (Chaves et al., 2006), donde estas fases reducen significativamente las propiedades del acero dúplex, específicamente la fase sigma afecta gravemente la resistencia a la corrosión de los DSS, de manera que a mayor presencia de esta fase, menor es su resistencia a este fenómeno (Silva et al., 2021).

En la Figura 4 se observan capturas de una muestra de acero dúplex UNS S-32760 expuesto a licor blanco a 70°C a diferentes aumentos, donde se puede observar el daño sobre la película semi-protectiva del metal, con notables discontinuidades (picaduras) debido a la ausencia de una capa pasiva estable sobre la superficie del material, donde la presencia de especies de azufre surgen un efecto nocivo, ya que se adhieren al oxido y ayudan a iniciar la nucleación de pozos de picado (Rondón-Almeyda et al., 2021).

Figura 4

Micrografía de un acero dúplex UNS S-32670 expuesto a una técnica de polarización potenciodinámica cíclica en una solución acuosa de licor blanco aireado a 70°C, observado en microscopio óptico: a) 500x, b) 1000x, c) 1500x. Muestra estudiada con SEM: d) 200x,



Tomado de (Rondón-Almeyda et al., 2021)

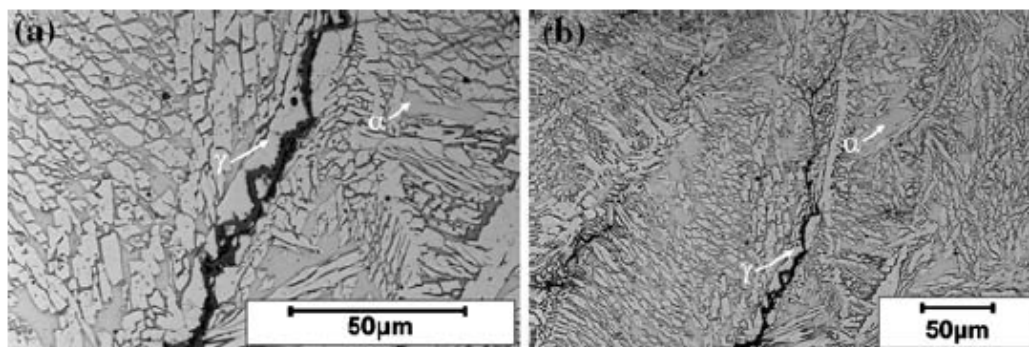
3.2.2.2 Corrosión bajo tensión (SCC. por sus siglas en inglés). El agrietamiento por corrosión bajo tensión hace referencia al fenómeno causado por el agrietamiento subcrítico de los materiales bajo cargas sostenidas, ya sean residuales o aplicadas, en presencia de un fluido. La causa más común de estas fallas se debe a equipos antiguos sujetos a esfuerzos, fabricados en materiales susceptibles a SCC, donde no han sido reemplazados por materiales con mejores propiedades. Otra posible condición para presentar este tipo de corrosión se encuentra sujeta a las condiciones del entorno, donde estas no fueron previstas a la hora de seleccionar el material (Raja & Shoji, 2011).

Los aceros inoxidable dúplex reciben sus propiedades mecánicas por medio de la relación volumétrica de las dos fases que componen su microestructura (50% aproximado de cada fase) y de la ausencia de compuestos intermetálicos entre otras especies que afectan su desempeño (Perez, 2015). A pesar de esto, se ha evidenciado SCC en diferentes equipos de pulpa donde, entre muchos factores, se le puede atribuir la susceptibilidad de los DSS a este fenómeno por causa de los diferentes procesos de temperatura que intervienen a los equipos (Bhattacharya & Singh, 2007). La formación principal de SCC se localiza en las zonas de soldadura de los equipos, debido a que al momento de la formación de la unión, el balance entre las fases que componen la microestructura del metal base se ve afectada a causa de la temperatura, ya que esta variable fomenta la formación de fases secundarias indeseables (σ , carburos, nitruros) (Bhattacharya & Singh, 2007; Singh & Shahi, 2020), por lo que los otros factores que promueven este fenómeno en estos metales son la microestructura, el medio y los esfuerzos a los que se encuentra sometido el equipo (Pereira & Azevedo, 2019). En 2007, Bhattacharya realizó una investigación respecto a la corrosión bajo tensión empleando un acero inoxidable dúplex S2205 en licor blanco, donde en la zona de soldadura se evidenció este fenómeno debido a que en las regiones afectadas por el calor se presentó una disminución de la fase austenítica, y en la zona del cordón por efecto del enfriamiento, se crea una desviación de la microestructura lo que resulta en el deterioro tanto de las propiedades mecánicas, como de la resistencia a la corrosión del equipo; de manera más puntual se realizó una comparación a diferentes temperaturas de licor blanco donde se estableció el efecto negativo que tiene esta solución junto a las diferentes especies que lo componen (entre ellas las de azufre) en el acero, evidenciando que tienen influencia acelerando la velocidad de agrietamiento y pronunciando la región de fractura, concluyendo que la fase austenítica es más susceptible al debilitamiento por efecto de las especies presentes en el licor blanco y a SCC, ya que como se

puede observar en la Figura 5, la grieta se propaga a través de los granos de esta fase (Bhattacharya & Singh, 2007; Machado et al., 2006).

Figura 5

Grietas por corrosión bajo tensión en la sección de soldadura del acumulador de licor blanco que muestra grietas que se propagan en la fase austenítica.



Tomado de (Bhattacharya & Singh, 2007)

3.2.2.3 Corrosión en rendijas. Este fenómeno es un tipo de corrosión localizada, caracterizada por su dificultad de controlar y prever, ya que los factores que fomentan su aparición radican en el estancamiento de soluciones corrosivas o electrolitos, dentro de fisuras estrechas (Palma Calabokis et al., 2021). La corrosión en rendija es uno de los más comunes tipos de falla para los aceros inoxidable, que resultan aún más dañinos que la corrosión por picado (Hornus et al., 2017; X. Wu et al., 2021).

Las condiciones que fomentan la iniciación de este tipo de corrosión radican en la composición química del material, el potencial del sistema, la temperatura, presencia de iones agresivos, la geometría de la fisura y la superficie del material (X. Wu et al., 2021). En los aceros inoxidable se presenta una alta susceptibilidad en presencia del ion cloruro a causa del rompimiento de la película pasiva y presencia de otros elementos que puedan catalizar el proceso de corrosión (Dastgerdi et al., 2019), de este anión de cloro es común encontrar concentraciones

en el licor blanco, al igual que la presencia de otras especies, como las de azufre, que resultan nocivas para el material, fomentando la aparición de este tipo de corrosión.

3.2.3 Corrosión erosión

Este fenómeno se atribuye a la sinergia entre erosión mecánica y corrosión electroquímica, donde se involucra el deterioro físico de la superficie del metal por efecto de partículas flotantes y el daño causado en la superficie por la disolución electroquímica de los elementos metálicos (Peña Ballesteros et al., 2016). En el caso de metales pasivos, como los aceros inoxidable dúplex, la corrosión-erosión sucede por la ruptura y reconstrucción repetitiva de la película pasiva, esto propiciado por partículas flotantes al interior de los equipos involucrados en el proceso de fabricación de la pulpa (Hussain & Husain, 2005), por lo que estos materiales al encontrarse en contacto con ambientes altamente corrosivos como, el licor blanco bajo la presencia de especies de azufre, que inhiben la formación de la capa pasiva, posibilitan la ocurrencia de este caso. Este fenómeno ocurre comúnmente en las zonas con una alta tasa de velocidad de licor, especialmente en zonas donde el flujo impacte contra la superficie del metal, como el cono interno en los digestores de pulpa, como también se puede presentar en equipos expuestos a temperaturas altas, tales como equipos de cocción o lavado (Wensley, 2000).

La precipitación de fases secundarias pueden propiciar la corrosión-erosión en los aceros DSS, como fue descrito por Kim en el 2019, en el trabajo “Efectos de la precipitación de fases secundarias en la corrosión-erosión de 25% Cr acero inoxidable dúplex”, donde se establece que este fenómeno ocurre posiblemente una vez es formada la fase σ , debido a la reducción en la resistencia a la corrosión por la precipitación de esta fase, la cual puede precipitar durante el servicio o en fabricación, nucleando preferencialmente en las interfases γ - α o en los granos de α (Kim et al., 2019).

4. Variables asociadas al proceso de corrosión de aceros inoxidables dúplex en presencia de especies de azufre

A partir de lo recopilado en múltiples documentos relacionados al tema de investigación, fue posible observar cierta relevancia en cuanto al efecto que juega la variable temperatura en el desempeño de los aceros inoxidables dúplex frente a los fenómenos de corrosión y que consecuencia produce dicho parámetro con relación a las especies de azufre en el licor blanco. Adicionalmente, el pH del licor blanco ha resultado ser una variable activa en los diferentes documentos estudiados para el desarrollo de este informe, por lo que resulta de vital importancia puntualizar el efecto de este parámetro sobre el desempeño del acero dúplex.

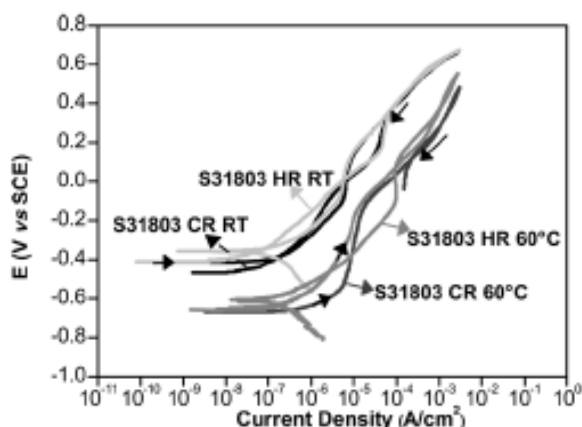
4.3 Efecto de la temperatura sobre la corrosión de aceros inoxidables dúplex en presencia de especies de azufre

Inicialmente, se debe considerar que debido al sistema termodinámico que rige a los distintos fenómenos de corrosión, en múltiples escenarios la temperatura actúa como un catalizador para las reacciones químicas que se presentan, esto se debe a que la solubilidad del oxígeno aumenta con la temperatura, mientras que el equilibrio de los óxidos e hidróxidos es afectado, de manera que es favorable la precipitación de los productos de corrosión (Rodríguez et al., 2013). Esteves y colaboradores, en el 2018, en su investigación “Comportamiento de la corrosión de aceros inoxidables dúplex y lean dúplex en plantas de pulpa”, evaluaron el desempeño de estos materiales en licores proveídos por la industria de pulpa y papel, al igual que en licor blanco sintético, donde tuvieron en cuenta como un parámetro de estudio el efecto de la temperatura sobre el desempeño respecto a la corrosión de estos metales por medio de un ensayo

de polarización potenciodinámica cíclica, como se puede apreciar en la Figura 6, donde es posible evidenciar que el potencial de corrosión de los aceros resulta ser menos noble a medida que se aumenta la temperatura, como también es posible observar un efecto sobre la densidad de corriente de los metales aumentando su valor, lo cual tiene un efecto sobre la capa de pasivación del material, exponiéndolo a una mayor susceptibilidad frente a soluciones cáusticas que contienen especies de azufre en la temperatura más alta (Esteves et al., 2018; Rodríguez et al., 2013).

Figura 6

Curvas de polarización potenciodinámica cíclica de UNS31803 DSS en licor blanco industrial a temperatura ambiente (RT) y 60°C (Esteves et al., 2018)

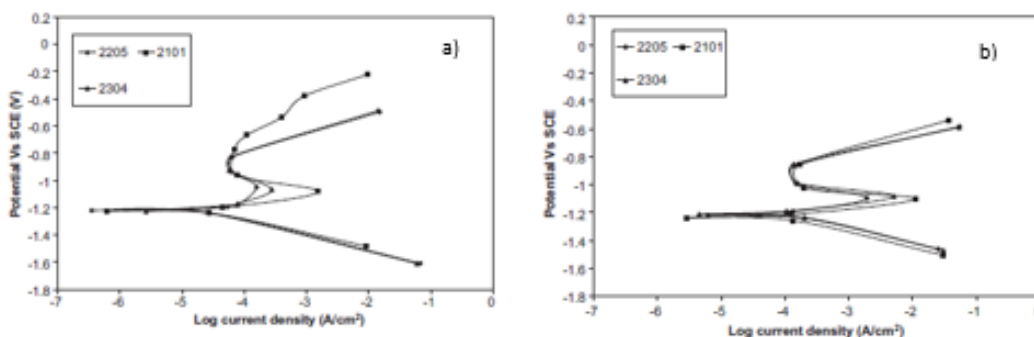


Por otra parte se han realizado múltiples estudios donde se ha establecido la fuerte relación que existe entre la temperatura y la corrosión localizada, que es la causa más común de fallas por corrosión, ya que por medio del aumento de este parámetro se fomenta una mayor disolución de inclusiones de compuestos de azufre en el material, estas especies sulfurosas en presencia de cloruros tienden a tener un crecimiento acelerado, las cuales resultan nocivas para el acero (Matsch & Bohni, 2000); siendo el rol más importante de la temperatura en este fenómeno, el controlar la velocidad de iniciación de las picaduras y realizar su transición de picaduras metaestables a

estables, es decir, obstaculizando la repasivación del acero inoxidable (Dastgerdi et al., 2019; Matsch & Bohni, 2000). En las curvas de polarización presentadas en la Figura 7 es posible evidenciar las afirmaciones anteriores, donde el aumento de la temperatura representa una disminución de los potenciales de corrosión de los aceros dúplex estudiados, como también un incremento de las densidades de corriente, lo que se entiende por una mayor susceptibilidad del material a la corrosión, lo que implica una dificultad del material para alcanzar la pasivación en soluciones a altas temperaturas con concentraciones de cáustico y sulfuro (Bhattacharya & Singh, 2011).

Figura 7

Curvas de polarización potenciodinámica para aceros dúplex [a) 60°C , b)90°C].



Tomado de (Bhattacharya & Singh, 2011)

Otro aspecto en donde la variable de temperatura cumple un rol importante, es en su influencia en la precipitación de fases indeseables en el acero dúplex, ya que se ha determinado que a pesar de no trabajarse a temperaturas altas, estos materiales con el pasar de largos periodos de tiempo y bajo ciclos continuos de temperatura, se ven afectados tanto mecánicamente como en sus fases microestructurales (Pareige et al., 2011). La microestructura característica bifásica de los aceros dúplex no es termodinámicamente estable, lo que influencia la precipitación de intermetálicos secundarios (σ , χ , R, carburos y nitruros), estas fases afectan directamente las

propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión, incluso en fracciones muy pequeñas (Calliari et al., 2010; Gennari et al., 2018), como es el caso específico de la fase estable sigma σ , la cual afecta la tenacidad y ductilidad del acero, como también la reducción drástica de la resistencia a la corrosión, permitiendo una mayor susceptibilidad frente a iones agresivos (Silva et al., 2021), En la Tabla 4 se recopilan investigaciones donde se estudió el efecto de las fases secundarias sobre las propiedades de los aceros inoxidables dúplex.

Tabla 4

Investigaciones donde se abordó el efecto de las especies secundarias sobre las propiedades de los DSS

Especies de estudio	Condiciones de ensayo	Resultados	Referencias
Lingote A (30% ferrita, 24.7% Cr equivalente) Lingote B (19% ferrita, 23.9% Cr equivalente)	Los lingotes A fueron envejecidos en laboratorio a 325°C por rangos de tiempo entre (2500h a 72,000h). Los lingotes B fueron envejecidos a la misma temperatura en intervalos entre (100,000h a 200,000h)	Las fases secundarias que precipitan en el DSS tienen un efecto sobre las propiedades mecánicas de los aceros de estudio, de igual manera los tiempos prolongados de exposición a bajas temperaturas hacen posible la precipitación de fases secundarias.	(Pareige et al., 2011)
SAF 2205 DSS	Solubilizada a 1050°C por 30 min. Envejecimiento isotérmico a 780°, 850° y 900°C por tiempos entre 10 y 40 min.	Durante los tratamientos térmicos la fase χ es la primera en precipitar en los límites α/γ , luego aparece la fase σ reemplazando a χ . La presencia de las fases secundaria resulta en un detrimento significativo de las propiedades en el DSS.	(Calliari et al., 2010)
S 32205	Solubilizada a 1100°C por 1 h, templada en agua, Envejecimiento isotérmico a 950°C por 15 min y 850°C por 5 min	Las fases secundarias resultan en un deterioro de las propiedades del DSS, respecto a la morfología de las fases secundarias, en cuanto a resistencia mecánica pequeñas partículas distribuidas a lo largo del material afectan menos que pocas, pero más gruesas, ya que se aumentan las posibilidades de crear grietas más grandes a la longitud crítica.	(Gennari et al., 2018)

S 31803	Solubilizado a 1155°C por 1h, templado en agua. Envejecimiento a 800°C por 0, 15, 60 y 180 min.	La fase σ precipita regularmente, su presencia reduce drásticamente la resistencia a la corrosión del DSS examinado. La prueba potenciodinámica indicó que la resistencia a la corrosión por picado decrece a mayores tiempos de exposición, a mayor porción de la fase menor la resistencia a la corrosión.	(Silva et al., 2021)
----------------	---	---	----------------------

4.4 Efecto del pH sobre la corrosión de aceros inoxidables dúplex en presencia de especies de azufre

El efecto del pH en los aceros inoxidables se refleja en el aumento del potencial de degradación de la pasividad en condiciones básicas, mientras que en ambientes ácidos se presenta un debilitamiento en la capa pasivante del material (Dastgerdi et al., 2019), esto se atribuye a que un aumento en el pH en la etapa de formación de esta película se traduce en un aumento del espesor, esto se debe a que los óxidos de hierro que componen dicha capa pasiva son más estables en soluciones alcalinas, mientras que en ambientes más ácidos es más propenso a formarse una película de óxido rica en cromo debido a una menor disolución de los óxidos de cromo en comparación con los de hierro (Fattah-alhosseini & Vafaeian, 2015), es decir entre más básico es el pH para los aceros inoxidables se obtienen mejores condiciones para generar capas pasivas más estables y más protectoras, debido a que poseen un espesor mayor.

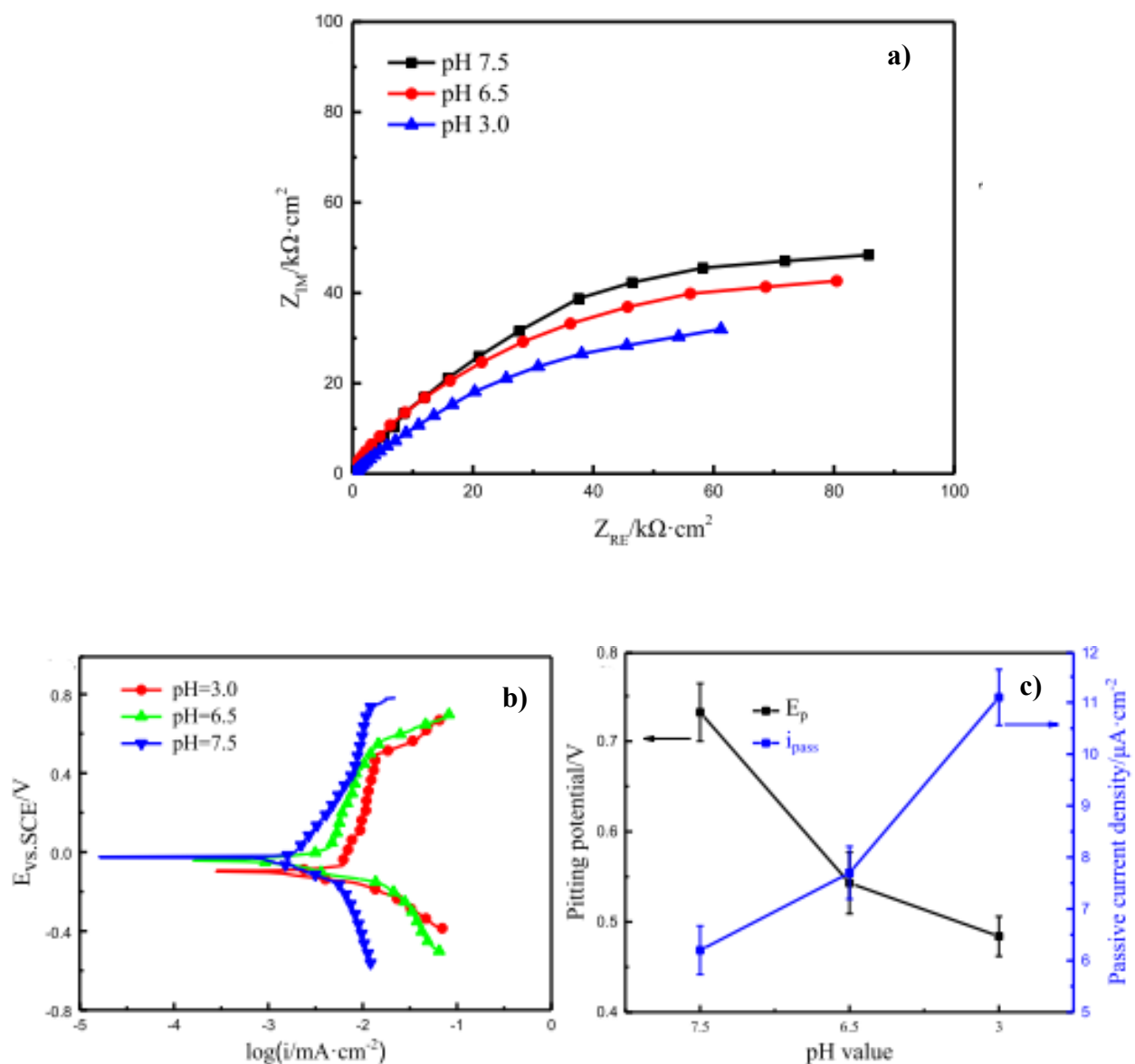
El pH ácido incrementa la susceptibilidad del material frente a la corrosión bajo tensión, ya que provee un ambiente que fomenta el crecimiento de las áreas de picado y parcialmente acelera las reacciones de descomposición de los iones agresivos, como es el caso para las especies de azufre, por lo que a menor es el pH es más probable que se presente corrosión bajo tensión (Bhattacharya, 2008; Bhattacharya & Singh, 2007; Chen et al., 2005). De manera que es posible

evidenciar la relación entre las condiciones del ambiente al que se encuentra sometido el acero inoxidable y su efecto sobre la resistencia a la corrosión (Zhang et al., 2011), ya que muchos autores atribuyen la reducción del potencial de picado del material por la disminución en el espesor de la película pasivante (Carmezim et al., 2005; Dastgerdi et al., 2019; Zhang et al., 2011).

En la Figura 8a) se presenta un diagrama de Nyquist que describe el comportamiento de un acero dúplex 2205, el cual fue sometido a un ensayo simulando un entorno de capa delgada de electrolito (TEL, por sus siglas en inglés), empleando una solución salina, donde la muestra del acero dúplex fue sometida a diferentes valores de pH, donde se evidencia una disminución en los radios de los arcos de impedancia del acero a medida que disminuye el valor del pH, lo cual se traduce en un debilitamiento de la resistencia del DSS 2205 frente a la corrosión, lo que también se evidencia en las Figura 8b) y 8c) donde se presentan las curvas de la polarización del acero dúplex correspondientes al ensayo de medición de polarización anódica potenciodinámica, en el cual se presentó una disminución en el potencial de picado y un aumento en la densidad de corriente de pasivación, estos dos factores representan un debilitamiento de la resistencia frente a la corrosión localizada y una promoción a la disolución localizada de la película pasiva, según exista una disminución del pH (W. Wu et al., 2017).

Figura 8

Diagrama de Nyquist (a), Curvas de polarización (b) y valores de potencial de picado y densidad de corriente pasiva (c) del acero dúplex 2205 en medio de capa delgada de electrolito a diferentes valores de pH.



5. Efecto de la composición química en el desempeño frente a la corrosión de los aceros inoxidables dúplex en presencia de especies de azufre.

La alta resistencia a la corrosión localizada que exhiben los aceros DSS se caracteriza por el valor del número equivalente de resistencia a la corrosión por picado (PREN, por sus siglas en inglés). Entre más alto este número mayor resistencia a la corrosión localizada presentarán estos materiales (Perez Ceballos, 2015). Siendo este valor únicamente dependiente de la composición química del material, es de suponer que existirán ciertos elementos que a medida que se encuentren ofrecerán un mayor beneficio para el acero (Cr, N, Mo), ya que son aquellos que ayudan a estabilizar la fase austenítica que brinda tanto tenacidad como buenas propiedades de resistencia a la corrosión, y la ferrítica que le brinda mejores propiedades mecánicas al acero (Martín et al., 2011). En la Tabla 5 se presenta un resumen de los efectos de cada uno de los principales elementos de aleación sobre la resistencia a la corrosión de los aceros dúplex, ya sea positiva o cuestionable, siendo esto segundo, aquellos que comúnmente resultan más perjudiciales que beneficiosos para el acero.

Tabla 5

Influencia de los diferentes elementos de aleación sobre las propiedades de resistencia a la corrosión de los aceros dúplex.

Elemento	Efecto	Razón
Cr	Positivo	Formador y estabilizador de ferrita, esencial para el excelente desempeño del material en ambientes corrosivos (encargado de formar la película pasivante rica en cromo y oxi-hidróxidos, reduciendo la tasa de corrosión general)
Mo	Cuestionable	Extiende el rango del potencial de pasivación (suprimiendo puntos activos por medio de iones de oxi-hidróxidos o molibdato), y reduce la densidad de corriente de corrosión del acero dúplex
Ni	Cuestionable	Estabilizador y formador de la austenita, aunque su alto contenido le puede resultar nocivo, tiene efecto directo sobre las propiedades de corrosión volviendo más noble potencial reduce la densidad de corriente de pasivación
N	Positivo	Es un fuerte formador y estabilizador de austenita. Incrementa la resistencia mecánica de los dúplex sin riesgos de sensibilización, mejora la soldabilidad, incrementa tanto el desempeño frente la corrosión localizada como la temperatura crítica de picado.

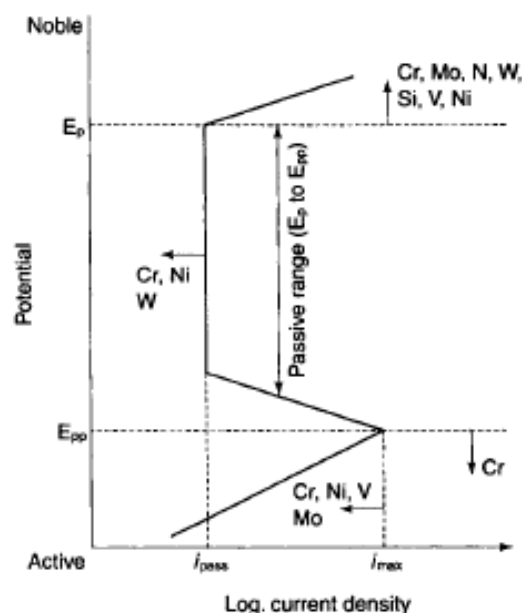
Elemento	Efecto	Razón
Cu	Positivo	Incrementa la resistencia a la corrosión en ambientes ácidos ya que forma una capa rica en cobre sobre la superficie durante la disolución activa, siempre y cuando no se exceda en un 2%
Mn	Cuestionable	Incrementa la resistencia a la abrasión y las propiedades mecánicas sin pérdida de ductilidad, puede formar inclusiones con azufre que resultan altamente perjudiciales
W	Positivo	Aumenta la resistencia frente a la corrosión, incrementando el rango de potencial de pasivación y reduciendo la densidad de corriente de pasivación, a temperaturas superiores a 700° fomenta la precipitación de fases indeseables
Si	Positivo	Estabiliza la película pasivante, siempre que no se empleen altas concentraciones ya que fomenta la formación de fase sigma
C	Cuestionable	Con una limitación cerca al 0.03% máximo en los dúplex, porque causa precipitación de carburos de cromo que resultan sumamente perjudiciales

Tomado y adaptado de (Alsarrafi, 2010)

Para poder representar los efectos de algunos de los elementos de aleación mencionados en la Tabla 5 junto al Vanadio que es poco utilizado, sobre las propiedades del material en la resistencia a la corrosión, en la Figura 9 se presenta un esquema de una curva anódica de polarización con las diferentes influencias que ofrecen estos aleantes sobre los diferentes valores del material ya sea disminuir la densidad de corriente de pasivación, aumentar el potencial o rango de pasivación, entre otros.

Figura 9

Esquema de los efectos de los elementos aleantes sobre la curva de polarización anódica.



Tomado de (Gunn, 1997)

El molibdeno es uno de los elementos claves con alta relevancia en la estimación teórica del PREN, ya que, como se mencionó anteriormente mejora la resistencia a la corrosión general y a la corrosión por picado pero, a partir de múltiples investigaciones (donde algunas relevantes se recopilan en la Tabla 6), se ha podido plantear que el contenido de Mo puede resultar perjudicial en la estabilidad de la fase austenítica lo que resulta no solo en un detrimento de algunas propiedades mecánicas del material sino de la resistencia a la corrosión del acero, en condiciones de pH alto, ligeramente oxidantes o en altas concentraciones de Mo, promoviendo la precipitación de intermetálicos (Alsarraf, 2010; Bhattacharya, 2008; Bhattacharya & Singh, 2011; Yoon & Ahn, 2021), por ello es necesario establecer que a pesar de la creencia de que a mayor es el valor del PREN mejor es la resistencia a la corrosión del material, no necesariamente describe ese comportamiento, ya que se debe tener en cuenta que los aceros dúplex están compuestos por dos fases con composiciones químicas diferentes, donde estas fases se encuentran altamente

influenciadas por la presencia de elementos como el Ni, Mo, Mn y N (AN et al., 2016). Esto se puede comprobar por medio del ensayo realizado por Bhattacharya y Singh, donde por medio de una solución cáustica con adiciones de sulfuro, a diferentes tipos de acero dúplex a cuatro temperaturas diferentes se realizaron curvas de polarización potenciodinámica, en la Tabla 7 se presentan las 3 composiciones químicas de las muestras empleadas, con su respectivo valor de PREN.

Tabla 6

Investigaciones que abordan el efecto del Mo sobre la resistencia a la corrosión en los DSS

Especies de estudio	Condiciones de ensayo	Resultados	Referencias
Ferrallium 255 SAF 2507 Zeron 100	3.5% NaCl T: Temperatura ambiente	Los aceros dúplex evidenciaron segregación de elementos de aleación entre las fases austenita y ferrita, donde el Ni y el N precipitaron en la austenita y el Cr y Mo en la ferrita. (la fase sigma en los aceros dúplex es rica en Cr y Mo).	(<i>Alsarraaf, 2010</i>)
S 32205 S 32101 S 32304	3.75M NaOH & 3.75M NaOH + 0.64 M Na ₂ S T: 40°, 60° y 90°C.	El Mo pareció sufrir disolución transpasiva en la solución cáustica como en la cáustica con sulfuro, por lo que los resultados de polarización indican que la presencia de molibdeno puede ser perjudicial para la resistencia a la corrosión en los dúplex en entornos de pH alto ligeramente oxidantes.	(<i>Bhattacharya, 2008</i>)
S 32205 S 32101 S 32304	3.75M NaOH & 3.75M NaOH + 0.64 M Na ₂ S T: 40°, 60°, 90° y 170°C.	El Mo pareció sufrir disolución transpasiva en la solución cáustica como en la cáustica con sulfuro, por lo que los	(<i>Bhattacharya & Singh, 2011</i>).

		resultados de polarización indican que la presencia de molibdeno puede ser perjudicial para la resistencia a la corrosión en los dúplex en entornos cáusticos ligeramente oxidantes.
21 %Cr Lean Duplex 21 %Cr 1% Mo Lean Duplex 21% Cr 2%Mo Lean Duplex	Los especímenes fueron solubilizados a 1050°C por 5 min. Envejecidos a 700°C por 5-120 min y templados en agua.	En la especie con mayor contenido de Molibdeno se observó un detrimento significativo del esfuerzo de tensión en comparación con los otros especímenes de estudio. <i>(Yoon & Ahn, 2021)</i>

Tabla 7

Composición química de los diferentes aceros dúplex y el valor del PREN empleados en el ensayo.

Grado	UNS	C	Mn	S	Ni	Cr	Mo	N	Cu	Fe	*PREN
2205	S32205	0.02	-	-	5.7	22	3.1	0.17	-	Balance	34.95
LDX 2101	S32101	0.03	5	-	1.5	21.5	0.3	0.22	-	Balance	26.01
2304	S32304	0.029	1.3	0.001	4.1	22.5	0.2	0.12	0.2	Balance	25.08
*El valor de PREN fue calculado con $PREN = (\%Cr) + (3.3x\%Mo) + (16x\%N)$											

Tomado y Adaptado de (Bhattacharya & Singh, 2011)

En la Tabla 8 se presentan los valores obtenidos en el ensayo de polarización potenciodinámica donde es posible observar que el dúplex S32205 fue el más susceptible según los valores de potencial y corriente registrados, siendo éste el que posee el valor de PREN más alto, por otra parte el S32304 que cuenta el menor valor de PREN de las 3 muestras, tiene los valores más bajos de tasa de corrosión en la solución de licor blanco sintético, ya que se pudo desarrollar de manera estable la película pasivante lo que resultó en menores tasas de corrosión (Bhattacharya & Singh, 2011), esto, como es posible observar en la Tabla 7, se puede atribuir

tanto a la presencia de Cu en el acero S32204, ya que este forma una capa superficial en la disolución activa que permite una formación estable de la película pasivante con un buen desempeño en ambientes ácidos con presencia de especies de azufre (Gunn, 1997; Tomio et al., 2014) como también a que es el acero con un menor porcentaje de Mo, lo que muestra que a pesar de los múltiples beneficios que brinda este elemento a la resistencia a la corrosión de los aceros dúplex, lo que se refleja en la estimación de PREN del material (Tian et al., 2018; Yoon & Ahn, 2021), no necesariamente le resulta beneficioso en ambientes ácidos que contengan especies de azufre.

Tabla 8

Potencial de Corrosión y Densidad de Corriente Crítica de los diferentes grados de acero dúplex en 3.75M NaOH+0.64M Na₂S a diferentes temperaturas.

Grado DSS	Temperatura(°C)	E _{corr} (mV vs SCE)	I _{crit} (mA/cm ²)
S32205	40	-1219	0.074
	60	-1220	0.157
	90	-1220	1.811
	170	-1311	12.697
S32101	40	-1098	0.11
	60	-1227	1.536
	90	-1237	10.872
	170	-1309	Pasivado
S32304	40	-1223	0.038
	60	-1227	0.283
	90	-1213	5.084
	170	-1091	Pasivado

Tomado y Adaptado de (Bhattacharya & Singh, 2011)

6. Conclusiones

A partir de la revisión bibliográfica realizada enfocada en los aceros inoxidable dúplex y la influencia que tienen las especies de azufre que se encuentran en el licor blanco sobre la resistencia a la corrosión del material, se lograron identificar múltiples factores y efectos, concluyendo que:

- Las especies de azufre incurren principalmente en la desestabilización de la capa pasivante del acero inoxidable dúplex, lo cuales al ser metales que dependen básicamente de su capacidad de generar de manera eficaz dicha película, al estar en presencia de especies indeseables presentan inconvenientes reduciendo la resistencia a la corrosión exponiendo al material a múltiples mecanismos de daño, que se componen más no se limitan a los discutidos en este trabajo.
- Los aceros inoxidable dúplex al encontrarse en entornos con presencia de especies de azufre se encuentran sujetos a experimentar diferentes tipos de mecanismo de daño, siendo el más común y dañino, la corrosión localizada ya sea por picado o por rendija, ya que estos se promueven según la estabilidad de la capa pasivante y de las condiciones del entorno, por lo que estos casos resultan ser peligrosos para los equipos ya que fomentan la generación de concentradores de esfuerzo y el deterioro del equipo.
- La temperatura y el pH son las variables críticas que rigen la severidad de los efectos negativos que puede llegar a tener la presencia de las especies de azufre presentes en el licor blanco en la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidable dúplex. La temperatura siendo un parámetro que fomenta comúnmente la cinética de las reacciones químicas y dirige los cambios de fases de los aceros, teniendo efecto sobre las propiedades y características del material influyendo en su resistencia frente a la corrosión, reduciendo

el grado de nobleza del material, aumentando las densidades de corriente y obstaculizando la formación de la capa pasiva del acero inoxidable; el pH tiene un efecto negativo sobre la película pasivante, ya que acelera parcialmente la descomposición de los iones agresivos y debilita esta capa obstaculizando su formación, donde se atribuye a la reducción del potencial de picado por la disminución del espesor de la película pasiva.

- La composición química del acero dúplex es la base que permite definir el alcance de sus propiedades frente a la resistencia a la corrosión, en presencia de especies de azufre en el licor blanco, es recomendable el emplear Cu como elemento de aleación, en porcentajes inferiores al 2%, ya que este representa una ventaja frente a los otros elementos aleantes ya que ayuda a formar una capa protectora con buen desempeño frente a los iones agresivos de azufre. También es recomendable para los equipos empleados en la fabricación de digestores de pulpa no emplear aceros con alto contenido de Mo, ya que puede desestabilizar la fase austenítica de los dúplex, la cual resulta susceptible a mecanismos de daño frente a las especies de azufre.

7. Referencias

- Alsarraf. (2010). Hydrogen Embrittlement Susceptibility of Super Duplex Stainless Steels. In *School of Applied Sciences*. (Vol. 66, pp. 37–250). Cranfield University: Cranfield, Bedford.
- AN, L., CAO, J., WU, L., MAO, H., & YANG, Y. (2016). Effects of Mo and Mn on Pitting Behavior of Duplex Stainless Steel. *Journal of Iron and Steel Research, International*, 23(12), 1333–1341. [https://doi.org/10.1016/S1006-706X\(16\)30196-0](https://doi.org/10.1016/S1006-706X(16)30196-0).
- ASTM Norma G 15. (2004). Standard Terminology Relating to Corrosion and Corrosion Testing. *ASTM Standards*, 1–5. <https://doi.org/10.1520/G0015-08.noble>
- Bensalah, N. (2012). Pitting Corrosion. In N. Bensalah (Ed.), *Sciences-New York*. InTech.
- Bhattacharya. (2008). *CORROSION OF DUPLEX STAINLESS STEELS IN HIGH pH CAUSTIC SOLUTION*. 08194, 1–14.
- Bhattacharya, A., & Singh, P. M. (2007). Stress corrosion cracking of welded 2205 duplex stainless steel in sulfide-containing caustic solution. *Journal of Failure Analysis and Prevention*, 7(5), 371–377. <https://doi.org/10.1007/s11668-007-9069-6>
- Bhattacharya, A., & Singh, P. M. (2011). Electrochemical behaviour of duplex stainless steels in caustic environment. *Corrosion Science*, 53(1), 71–81. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.09.024>
- Bonhivers, J. C., & Stuart, P. R. (2013). Applications of Process Integration Methodologies in the Pulp and Paper Industry. In *Handbook of Process Integration (PI): Minimisation of Energy and Water Use, Waste and Emissions*. Woodhead Publishing Limited. <https://doi.org/10.1533/9780857097255.5.765>
- Calliari, I., Straffellini, G., & Ramous, E. (2010). Investigation of secondary phase effect on 2205 DSS fracture toughness. *Materials Science and Technology*, 26(1), 81–86.

<https://doi.org/10.1179/174328408X388103>

- Carmezim, M. J., Simões, A. M., Montemor, M. F., & Da Cunha Belo, M. (2005). Capacitance behaviour of passive films on ferritic and austenitic stainless steel. *Corrosion Science*, 47(3 SPEC. ISS.), 581–591. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.07.002>
- Chaves, R., Costa, I., De Melo, H. G., & Wolyneć, S. (2006). Evaluation of selective corrosion in UNS S31803 duplex stainless steel with electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*, 51(8–9), 1842–1846. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.02.105>
- Chen, Y. Y., Liou, Y. M., & Shih, H. C. (2005). Stress corrosion cracking of type 321 stainless steels in simulated petrochemical process environments containing hydrogen sulfide and chloride. *Materials Science and Engineering A*, 407(1–2), 114–126. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.07.011>
- Dastgerdi, A. A., Brenna, A., Ormellese, M., Pedferri, M. P., & Bolzoni, F. (2019). Experimental design to study the influence of temperature, pH, and chloride concentration on the pitting and crevice corrosion of UNS S30403 stainless steel. *Corrosion Science*, 159(August), 108160. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108160>
- Esteves, L., Cardoso, M., & de Freitas Cunha Lins, V. (2018). Corrosion behavior of duplex and lean duplex stainless steels in pulp mill. *Materials Research*, 21(1), 1–9. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2017-0148>
- Fattah-alhosseini, A., & Vafaeian, S. (2015). Effect of solution pH on the electrochemical behaviour of AISI 304 austenitic and AISI 430 ferritic stainless steels in concentrated acidic media. *Egyptian Journal of Petroleum*, 24(3), 333–341. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.07.016>
- Feng, H., Li, H., Zhang, S., Wang, Q., Jiang, Z., Li, G., Zhang, W., & Fan, G. (2014). Corrosion

- behavior of super duplex stainless steel S32750 in white liquor. *International Journal of Electrochemical Science*, 10(5), 4116–4128.
- Gennari, C., Pezzato, L., Piva, E., Gobbo, R., & Calliari, I. (2018). Influence of small amount and different morphology of secondary phases on impact toughness of UNS S32205 Duplex Stainless Steel. *Materials Science and Engineering A*, 729(April), 149–156. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.05.063>
- Gunn, R. N. (1997). In Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering. In R. N. Gunn (Ed.), *Duplex Stainless Steels* (pp. 14–23). Woodhead Publishing. <https://doi.org/https://doi.org/10.1533/9781845698775.14>.
- Hornus, E. C., Rodríguez, M. A., Carranza, R. M., & Rebak, R. B. (2017). Comparative study of the crevice corrosion resistance of UNS S30400 and UNS S31600 stainless steels in the context of Galvele's model. *Corrosion*, 73(1), 41–52. <https://doi.org/10.5006/2179>
- Hussain, E., & Husain, A. (2005). Erosion-corrosion of duplex stainless steel under Kuwait marine condition. *Desalination*, 183(1–3), 227–234. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.02.051>
- Jun, J., Li, T., Frankel, G. S., & Sridhar, N. (2020). Corrosion and repassivation of Super 13Cr stainless steel in artificial 1D pit electrodes at elevated temperature. *Corrosion Science*, 173(April), 108754. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108754>
- Kim, Y. J., Kim, S. W., Kim, H. B., Park, C. N., Choi, Y. Il, & Park, C. J. (2019). Effects of the precipitation of secondary phases on the erosion-corrosion of 25% Cr duplex stainless steel. *Corrosion Science*, 152(June 2018), 202–210. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.03.006>
- Machado, J. P. S. E., Silva, C. C., Sobral-Santiago, A. V. C., de Sant'Ana, H. B., & Farias, J. P. (2006). Effect of temperature on the level of corrosion caused by heavy petroleum on AISI 304 and AISI 444 stainless steel. *Materials Research*, 9(2), 137–142.

<https://doi.org/10.1590/S1516-14392006000200005>

- Martín, F., García, C., & Blanco, Y. (2011). Effect of chemical composition and sintering conditions on the mechanical properties of sintered duplex stainless steels. *Materials Science and Engineering A*, 528(29–30), 8500–8511. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.08.013>
- Matsch, S., & Bohni, H. (2000). Influence of temperature on the localized corrosion of stainless steels. *Russian Journal of Electrochemistry*, 36(10), 1122–1128. <https://doi.org/10.1007/BF02757532>
- Miura, M. (2013). Corrosion control. In *Zairyo to Kankyo/ Corrosion Engineering* (Vol. 62, Issue 12, p. 471). <https://doi.org/10.3323/jcorr.62.471>
- Palma Calabokis, O., Núñez de la Rosa, Y., Lepienski, C. M., Perito Cardoso, R., & Borges, P. C. (2021). Crevice and pitting corrosion of low temperature plasma nitrided UNS S32750 super duplex stainless steel. *Surface and Coatings Technology*, 413(December 2020), 17–20. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127095>
- Pareige, C., Novy, S., Saillet, S., & Pareige, P. (2011). Study of phase transformation and mechanical properties evolution of duplex stainless steels after long term thermal ageing (>20 years). *Journal of Nuclear Materials*, 411(1–3), 90–96. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.01.036>
- Peña Ballesteros, D. Y., Mendez Camacho, Y. E., & Barreto Hernandez, L. V. (2016). Evaluation of the Synergistic Effect of Erosion-Corrosion on AISI 4330 Steel in Saline-Sand Multiphase Flow by Electrochemical and Gravimetric Techniques. *International Journal of Electrochemistry*, 2016, 1–7. <https://doi.org/10.1155/2016/1831654>
- Pereira, H. B., & Azevedo, C. R. F. (2019). Can the drop evaporation test evaluate the stress corrosion cracking susceptibility of the welded joints of duplex and super duplex stainless

- steels? *Engineering Failure Analysis*, 99(November 2018), 235–247.
<https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2019.02.026>
- Perez Ceballos, A. M. (2015). *Estudio de la difusión y fragilización por hidrógeno de un acero inoxidable dúplex (Revisión Bibliográfica). Tesis Doctoral en Ingeniería: Universidad de Antioquia.*
- Peterman, L., & Yeske, R. A. (1986). Thiosulfate effects on corrosion in kraft white liquor. *The Institute of Paper Chemistry*, 205.
- Pikka, O., & Andrade, M. A. (2015). New developments in pulp mill technology. *7th ICEP-International Colloquium on Eucalyptus Pulp*, 13.
- Pola, L., Collado, S., Oulego, P., Calvo, P., & Díaz, M. (2021). Characterisation of the wet oxidation of black liquor for its integration in Kraft paper mills. *Chemical Engineering Journal*, 405(August 2020). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126610>
- Rahman, M., Avelin, A., & Kyprianidis, K. (2020). A review on the modeling, control and diagnostics of continuous pulp digesters. *Processes*, 8(10), 1–26.
<https://doi.org/10.3390/pr8101231>
- Raja, V. S., & Shoji, T. (2011). Stress Corrosion Cracking: Theory and Practice. In V. S. Raja (Ed.), *Feedstuff Evaluation*. Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1016/b978-0-408-04971-9.50006-8>
- Rämö, J., Sillanpää, M., Kujala, A., Hyökyvirta, O., & Peltonen, S. (2001). Interactions of sulphur anions and stainless steels at kraft pulp digesting temperature. *Werkstoffe Und Korrosion*, 52(7), 531–539. [https://doi.org/10.1002/1521-4176\(200107\)52:7<531::aid-maco531>3.0.co;2-s](https://doi.org/10.1002/1521-4176(200107)52:7<531::aid-maco531>3.0.co;2-s)
- Rodríguez, C., Figueroa, Y., & Prin, J. (2013). Efecto De La Temperatura En El Comportamiento

- Del Acero Inoxidable Austenítico 316L Frente a La Corrosión Electroquímica. *Saber*, 25(3), 302–308.
- Rondón-Almeyda, C. E., Sierra-Serrano, L. M., & Rincón-Ortiz, M. (2021). Localised corrosion of super duplex stainless steel in synthetic NaOH-Na₂S solution at different temperatures. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, 100, 113–123. <https://doi.org/10.17533/udea.redin.20210527>
- Silva, D. D. S., Simões, T. A., Macedo, D. A., Bueno, A. H. S., Torres, S. M., & Gomes, R. M. (2021). Microstructural influence of sigma phase on pitting corrosion behavior of duplex stainless steel/NaCl electrolyte couple. *Materials Chemistry and Physics*, 259(May 2020), 124056. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.124056>
- Singh, J., & Shahi, A. S. (2020). Metallurgical and corrosion characterization of electron beam welded duplex stainless steel joints. *Journal of Manufacturing Processes*, 50(October 2019), 581–595. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2020.01.009>
- Srinivasan, J., & Kelly, R. G. (2017). On a recent quantitative framework examining the critical factors for localized corrosion and its impact on the galvanic pit stability criterion. *Corrosion*, 73(6), 613–633. <https://doi.org/10.5006/2334>
- Tavares, S. S. M., Batista, R. T., Landim, R. V., Velasco, J. A. C., & Senna, L. F. (2020). Investigation of the effect of low temperature aging on the mechanical properties and susceptibility to sulfide stress corrosion cracking of 22%Cr duplex stainless steel. *Engineering Failure Analysis*, 113(November 2019), 104553. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2020.104553>
- Teschke, K. (2009). Industria del papel y de la pasta de papel. *Enciclopedia de Salud y Seguridad En El Trabajo*, 72,2-72,19.

- Tian, H., Cheng, X., Wang, Y., Dong, C., & Li, X. (2018). Effect of Mo on interaction between α/γ phases of duplex stainless steel. *Electrochimica Acta*, 267, 255–268. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.02.082>
- Tomio, A., Sagara, M., Doi, T., Amaya, H., Otsuka, N., & Kudo, T. (2014). Role of alloyed copper on corrosion resistance of austenitic stainless steel in H₂S-Cl⁻ environment. *Corrosion Science*, 81, 144–151. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.12.013>
- Wang, L., Dou, Y., Han, S., Wu, J., & Cui, Z. (2020). Influence of sulfide on the passivation behavior and surface chemistry of 2507 super duplex stainless steel in acidified artificial seawater. *Applied Surface Science*, 504(October 2019). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144340>
- Wensley, A. (1998). Corrosion of batch and continuous digesters. *Proceedings of the International Symposium on Corrosion in the Pulp and Paper Industry, January 1998*, 27–37.
- Wensley, A. (2000). CORROSION OF CARBON AND STAINLESS STEELS IN KRAFT DIGESTERS. *NACE Corrosion*, 00129, 0–2.
- Wu, W., Liu, Z., Hu, S., Li, X., & Du, C. (2017). Effect of pH and hydrogen on the stress corrosion cracking behavior of duplex stainless steel in marine atmosphere environment. *Ocean Engineering*, 146(October), 311–323. <https://doi.org/10.1016/j.oceaneng.2017.10.002>
- Wu, X., Liu, Y., Sun, Y., Dai, N., Li, J., & Jiang, Y. (2021). A discussion on evaluation criteria for crevice corrosion of various stainless steels. *Journal of Materials Science and Technology*, 64, 29–37. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.04.017>
- Xia, D. H., Wang, J., Qin, Z., Gao, Z., Wu, Z., Wang, J., Yang, L., Hu, W., & Luo, J. L. (2019). Sulfur induced corrosion (SIC) mechanism of steam generator (SG) tubing at micro scale: A critical review. *Materials Chemistry and Physics*, 233(May), 133–140.

<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.05.056>

Yoon, B. J., & Ahn, Y. S. (2021). Effect of Mo addition on aging behavior of TRIP-aided duplex stainless steel. *Materials Characterization*, 173(February).

<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2021.110946>

Zhang, S. H., Tan, Y., & Liang, K. X. (2011). The effects of environmental factors on the pitting corrosion of 304 stainless steel. *Advanced Materials Research*, 214, 573–577.

<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.214.573>