



EVALUACIÓN DEL ATAQUE CORROSIVO LOCALIZADO EN ACEROS INOXIDABLES DE ALTO CROMO EXPUESTOS A MEDIOS OXIDANTES CLORURADOS

Ruiz, E. R. / Stampella, R. S. / Méndez, C. M.

Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales - U.Na.M.

Felix de Azara N° 1552 - Posadas - Misiones - (3300) Telefax: 03752-425414

EVALUATION OF LOCALIZED CORROSION ATTACK ON HIGH CHROMIUM STAINLESS STEELS IN CHLORINATED OXIDANT MEDIA

ABSTRACT

The resistance to localized corrosion of the commercial AL29-4C, Sea Cure and E-Brite ferritic stainless steels are evaluated in the present work. The low content of interstitials (C, N), the high chromium and molybdenum contents plus the addition of niobium and/or titanium make these alloys technically very attractive. In many environments these stainless steels behave better than other, more expensive, resistant materials.

Data were obtained by electrochemical techniques assisted by optical microscopy. Samples were exposed to chloride-containing environments with or without the addition of chlorine dioxide as an oxidant.

The influence of the chloride concentration, pH, temperature and chlorine dioxide concentration on the localized corrosion resistance of the ferritic stainless steels are shown.

KEY WORDS: ferritic stainless steels, localized corrosion, chloride concentration, chlorine dioxide.

RESUMEN

En el presente estudio se evalúa la resistencia al ataque corrosivo localizado de los aceros inoxidable ferríticos comercialmente conocidos como AL29-4C, Sea-Cure y E-Brite. Estas aleaciones son atractivas desde el punto de vista de su composición, ya sea por el bajo contenido de componentes intersticiales (C, N), el alto contenido de cromo, como por el agregado de niobio y/o titanio y molibdeno. Estos aceros compiten satisfactoriamente, en ciertos medios, con materiales más caros.

Para obtener los datos deseados se llevaron a cabo medidas electroquímicas asistidas con microscopía óptica. Se expuso el material a distintos medios clorurados con y sin el agregado de un agente oxidante que, para este estudio, se utilizó dióxido de cloro.

Se muestra la influencia de los parámetros concentración de cloruro, concentración de dióxido de cloro, pH y temperatura sobre la resistencia a la corrosión localizada de los aceros inoxidables probados.

PALABRAS CLAVES: aceros inoxidables ferríticos, corrosión localizada, concentración de cloruros, ClO_2 .

INTRODUCCIÓN

Los aceros inoxidable ferríticos tienen un tamaño de grano relativamente grande después de soldados lo que puede afectar algunas propiedades mecánicas. Esto y su relativa baja tenacidad a bajas temperaturas -tenacidad que disminuye con el aumento del contenido de cromo- limitan su uso en aplicaciones estructurales. Consecuentemente, estos aceros son particularmente usados donde se requiere buena resistencia a la corrosión, brillo y terminaciones con pulido fino. Sin embargo, a partir del comienzo de la década del '70 se ha desarrollado una familia de aceros inoxidable ferríticos con bajos contenidos de aleantes intersticiales que tienen mayor ductilidad, mayor tenacidad y mejor soldabilidad que los ferríticos convencionales. Estos materiales van desde el UNS S44400 (18 Cr- 2Mo) con resistencia al picado y a la corrosión generalizada comparable con el 316, hasta grados altamente aleados como el AL29-4-2* (UNS S44800). Este último compite con el titanio y con superaleaciones de base níquel en algunos ambientes agresivos [1]. Ferríticos de alta performance como el Sea-Cure** UNS S44660, el AL29-4C* (UNS S44735) y el Monit*** (UNS S44635), han sido muy usados en condensadores e intercambiadores de calor para agua de mar y para otras aplicaciones marinas [2].

El costo de estos aceros inoxidable ferríticos, incluso los altamente aleados -llamados superferríticos en el argot comercial- es relativamente modesto cuando se lo compara con el titanio, con las aleaciones de níquel e, incluso, con los aceros inoxidable austeníticos de alta aleación ya que los primeros, si bien necesitan bajar el contenido de intersticiales con su consiguiente costo, tienen un contenido igual o inferior al 4% tanto de níquel como de molibdeno. Es por esto que los aceros inoxidable

superferríticos están siendo muy usados en la construcción de equipos y cañerías para el manejo de agua de mar. La aleación AL29-4C muestra una alta resistencia a la corrosión en crevice en agua de mar, con performance comparable al Inconel (UNS N06625), superior a las aleaciones austeníticas con 6% de molibdeno como la UNS N08367, y muy superior al 316 [3], aunque se han comunicado fallas cuando la rendija se forma entre una pared de AL29-4C y una de acero inoxidable 316, fenómeno denominado "*dissimilar metal crevice*" [4, 5].

En el presente trabajo se pretende determinar la posibilidad de utilizar aceros inoxidable superferríticos en ambientes oxidantes donde el tenor de cloruros sea más bajo que en agua de mar, pero donde la temperatura es llevada hasta valores cercanos al punto de ebullición y donde el pH pueda ser tan bajo como 2. El ambiente es convertido oxidante con el agregado de dióxido de cloro con lo que el sistema resultante es similar al de los licores de blanqueo de pastas celulósicas utilizado en la industria del papel. Técnicas electroquímicas bien conocidas, asistidas con microscopía óptica, son utilizadas para determinar parámetros de la corrosión de los aceros inoxidable superferríticos AL29-4C, Sea-Cure y E-Brite* (UNS S44627), así como su resistencia al picado y a crevice corrosion.

MATERIALES Y MÉTODOS

Los materiales estudiados en el presente trabajo están listados en la Tabla 1. Los medios utilizados fueron dos: los parámetros del medio más agresivo fueron T = 73°C, pH = 2, [Cl⁻] = 461 ppm y [ClO₂] = 107 ppm, y los del menos agresivo T = 68°C, pH = 3,3, [Cl⁻] = 96 ppm y [ClO₂] = 68 ppm. Estos valores fueron seleccionados en función de etapas bien determinadas de los procesos de blanqueo de pastas en la industria celulósica donde los aceros estudiados podrían ser utilizados. Para determinar los parámetros más relevantes de cada material desde el punto de vista de la corrosión se llevaron a cabo experiencias de polarización potenciodinámicas siguiendo la Norma ASTM G5-87. Para evaluar la propensión al picado

* Marca Registrada de Allegheny Ludlum

** Marca Registrada de Trent Tube División of Colt Ind.

*** Marca Registrada de NyBy Uddeholm (Suecia)

Tabla 1: Composición de Aceros Inoxidable Superferríticos

Aleación	N° UNS	C	N	Cr	Ni	Mo	Nb	Ti
Al 29-4C	S44735	0.02	0.02	29.00	-	4.00	0.2	0.4
Sea-Cure-1	S44660	0.02	0.025	26.00	2.5	3.00	-	0.5
E-Brite, 26-1	S44627	<0.01	0.015	26.00	-	1.00	-	-

se realizaron dos tipos de ensayos, a saber: medidas del potencial de circuito abierto en función del tiempo y polarizaciones potenciodinámicas siguiendo la Norma ASTM G61-86. Cuando se creyó relevante, se realizaron experiencias sin el agregado de ClO_2 .

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Curvas de polarización en ácido sulfúrico

En la Fig. 1 se muestran las curvas de polarización potenciodinámicas obtenidas en SO_4H_2 1N para los tres aceros inoxidables ferríticos estudiados en el presente

trabajo, siguiendo la Norma ASTM G5-87. Puede observarse que el AL29-4C y el Sea-Cure se pasivan espontáneamente mientras que el E-Brite tiene una mayor corriente crítica de pasivación que no permite una pasivación espontánea.

Como era de esperar, a medida que aumenta el contenido de aleantes la corriente pasiva disminuye y el potencial de corrosión se hace más noble. Los valores de estos parámetros se comparan satisfactoriamente con los obtenidos para las aleaciones austeníticas 254SMo y 904L, ambas de uso intensivo en la práctica industrial (ver Tabla 2): se puede observar que el AL29-4C parece aún su-

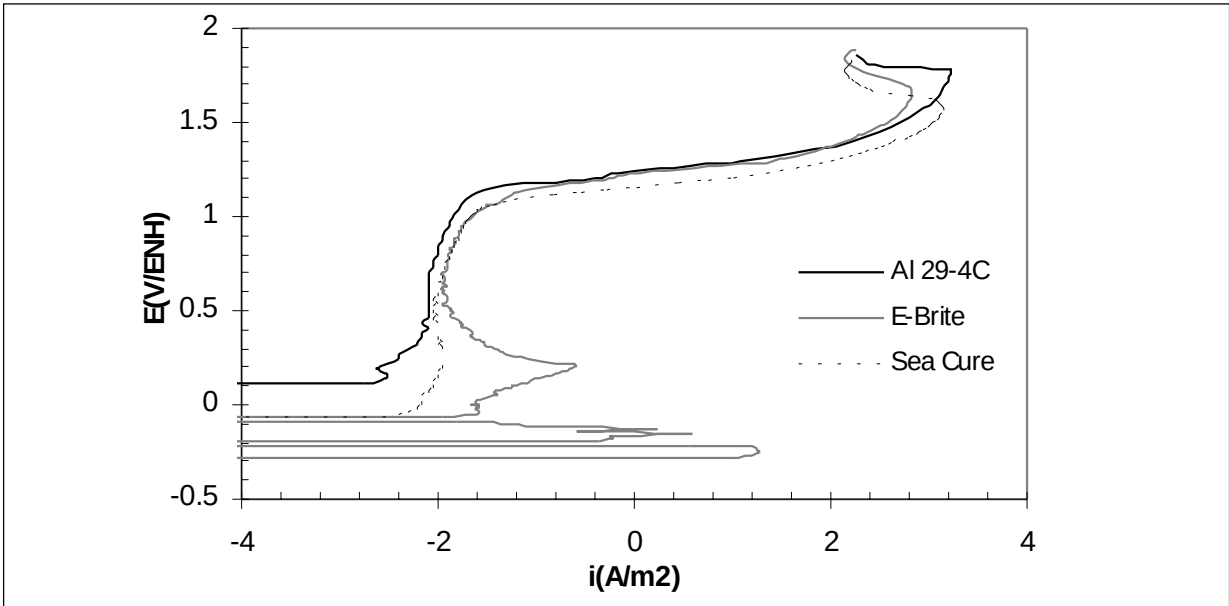


FIGURA 1: Curvas de polarización en SO_4H_2 1N

Tabla 2: Parámetros obtenidos en SO_4H_2 1N - T=25°C					
	AL29-4C	Sea-Cure	E-Brite	254 SMO	904 L
E _{corr} /ENH [mV]	96	-73	-295 (-78)	7	32
i _{corr} [(mils/año)]	0.233	0.288	≤ 929.83 (1.032)	10.17	8.67
E _p	no se visualiza	no se visualiza	-66 (+357)	237	167
ΔE _{pas} /ENH [mV]	*ΔE _{pas} = 968-96 = 872	*ΔE _{pas} = 1000-(-73) = 1073	*ΔE _{pas} = 974 -357 = 617	*ΔE _{pas} = 1097- 37 = 860	*ΔE _{pas} = 1017- 67 = 850
i _{crit} [A/m²]	-	-	22.05	0.058	0.021
i _{pas} [A/m²]	7.9983 x 10 ⁻³	1 x 10 ⁻²	prim.= 0.0218, secund.= 0.014	1.06 x 10 ⁻²	5.012 x 10 ⁻³
* rango por encima del E _{corr} .					

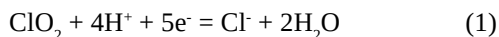
perar los valores de estos costosos aceros inoxidables austeníticos.

Los efectos transpasivos se visualizan recién a potenciales tan altos como +1.2 V mostrando estos materiales un amplio rango de potenciales pasivos. El potencial de pasivación secundaria está por encima de +1.6 V y la reacción de evolución de oxígeno tiene, entonces, un alto sobrepotencial sobre estos materiales pasivados.

Curvas potencial de circuito abierto *versus* tiempo

La Fig. 2 muestra la evolución del potencial de circuito abierto en función del tiempo para los tres materiales probados en las condiciones de mayor agresividad. El AL29-4C y el Sea-Cure se mantienen en la zona pasiva, pero muy cerca de la transpasividad, mostrando la potencia oxidante del ClO_2 .

En efecto, para la reacción



le corresponde un potencial eléctrico dado por la ecuación

$$E = 1,511 - 0,0473 \text{ pH} + 0,0118 \log P_{\text{ClO}_2}/[\text{Cl}^-] \quad [6]$$

que, para las condiciones de operación del presente trabajo, sería del orden de +1,4 V, lo suficientemente alto como para llevar el potencial de circuito abierto de estos aceros inoxidables ferríticos a valores de alrededor de +1,0 V. De todos modos estos potenciales se mantienen constantes en el tiempo y no hay ningún signo de ataque localizado, por lo que se puede deducir que tanto el AL29-4C como el Sea-Cure son materiales resistentes al picado en las condiciones más agresivas seleccionadas en

el presente trabajo, comparándose satisfactoriamente con la aleación 254SMo y superando al 904L [7].

El E-Brite se estabiliza, al igual que los otros ferríticos probados, en un potencial de aproximadamente +1,0 V, pero tarda cerca de dos horas en alcanzarlo mostrando, o bien las dificultades del medio en superar la significativa corriente crítica de pasivación de este material, o bien la presencia de un proceso de ataque localizado que es superado con el tiempo. Observaciones microscópicas del electrodo después de la experiencia muestran *pits* muy profundos, algunos de ellos totalmente cubiertos con productos de la corrosión. Si bien la estabilidad final del potencial de circuito abierto indicaría que estos *pits* se habrían repasivado, el E-Brite se halla en una situación límite en las condiciones más agresivas del presente trabajo, por lo que se lo probó bajo las condiciones menos agresivas y el resultado se muestra en la Fig. 3.

Bajo estas condiciones (Fig. 3) el material se estabiliza a un potencial de alrededor de +1,0 V, semejante al logrado por los otros materiales y sin indicios de ningún tipo de ataque localizado.

De lo que antecede se podría deducir que el E-Brite resiste el picado en las condiciones menos agresivas del presente trabajo mientras que el AL29-4C y el Sea-Cure no muestran signos de ese ataque localizado ni en las condiciones más severas. Para confirmar estos resultados se realizaron nuevas experiencias siguiendo la Norma ASTM G61-86, que permite comparar la susceptibilidad de los materiales a formas de ataque localizado como *crevice corrosion* y picado.

Experiencias de polarización potenciodinámicas cíclicas

En general, la Norma G-61 permite determinar la presencia de un proceso de picado a través de la determina-

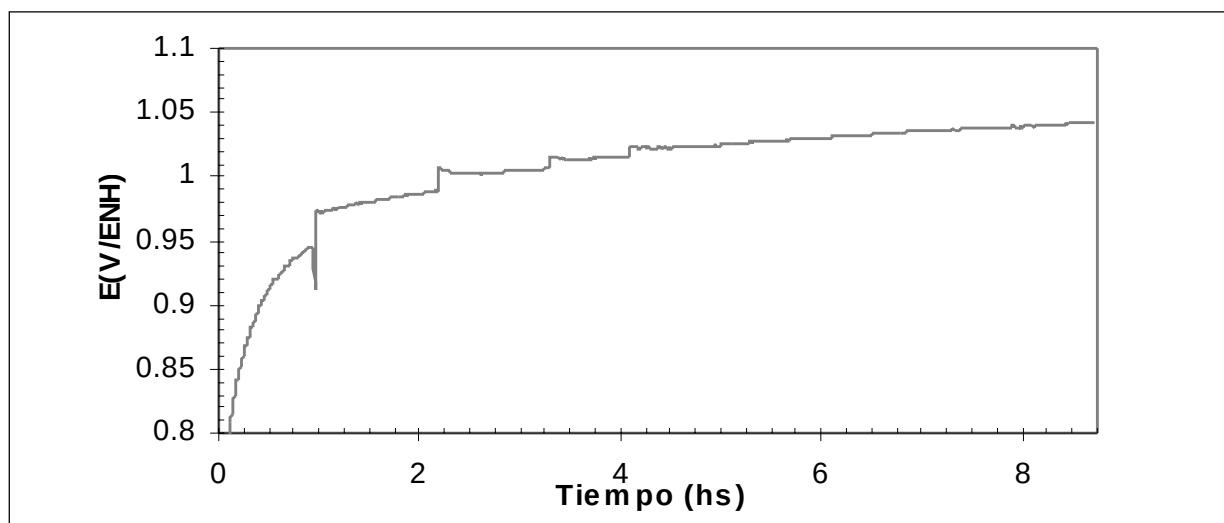


FIGURA 2: E. vs. t en las condiciones más agresivas

ción del brusco incremento de la corriente anódica que ese proceso produce. Alcanzado un límite de corriente -unos 50 A/m²- se invierte el sentido de la polarización potencio-dinámica hasta que la línea de corriente corte la curva de ida formando un ciclo llamado “ciclo de histéresis”. Los procesos de picado, una vez iniciados, pueden propagarse a potenciales menos nobles que los de iniciación, y el potencial de cierre del ciclo de histéresis suele ser considerado el menor potencial al cual el picado puede aún propagarse.

En la Fig. 4 se presentan las curvas de polarización obtenidas con AL29-4C, en ambos medios utilizados, cuando se sigue la Norma G-61. Los bruscos incrementos de la densidad de corriente de corrosión se producen a potenciales donde los efectos transpasivos son termodinámicamente posibles. En efecto, para la reacción



el potencial eléctrico viene dado por la expresión:

$$E = 1,259 - 0,0788 \text{ pH} + 0,0197 \log [\text{HCrO}_4^-] \quad [8]$$

que, para las condiciones de este trabajo, indica que los efectos transpasivos pueden comenzar a potenciales ligeramente superiores a +1,0 V. Parece, entonces, innecesario recurrir a ataques localizados para explicar el incremento marcado de la corriente de corrosión. Sin embargo, la inversión del sentido de la polarización a potenciales lo suficientemente altos como para alcanzar la densidad de corriente aconsejada por la Norma de aplicación, entregan pequeños ciclos de histéresis que, de todos modos, se cierran a potenciales muy nobles (1,2 – 1,3 V). Observaciones microscópicas de los electrodos de trabajo que fueron probados en las condiciones más agresivas mostraron signos de picado, no así en las condiciones menos agresivas del presente trabajo. Estas ex-

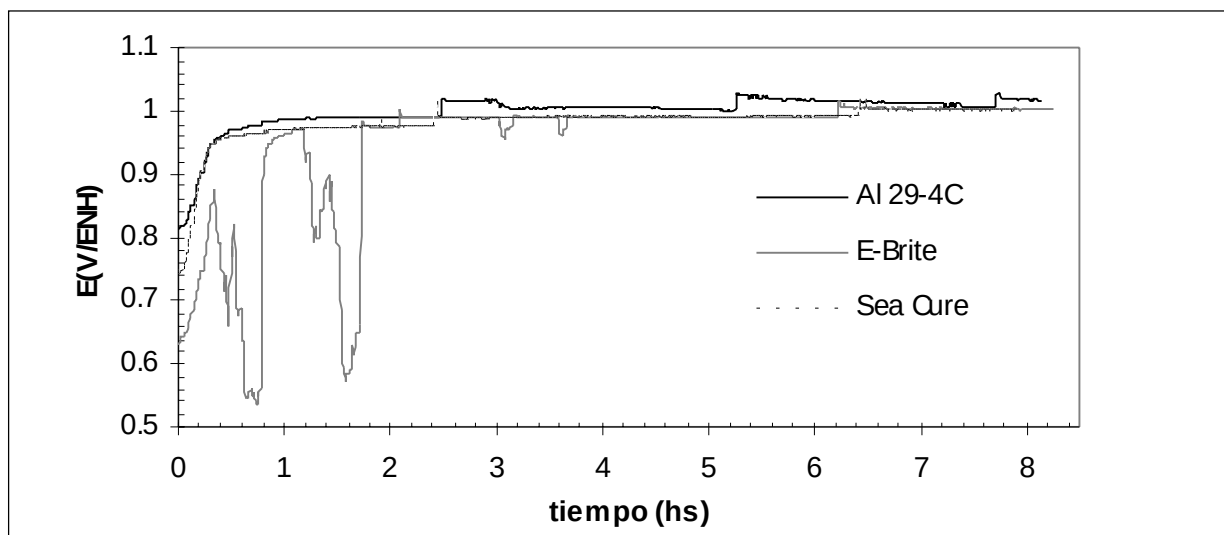


FIGURA 3: E vs. t de E-Brite en las condiciones menos agresivas

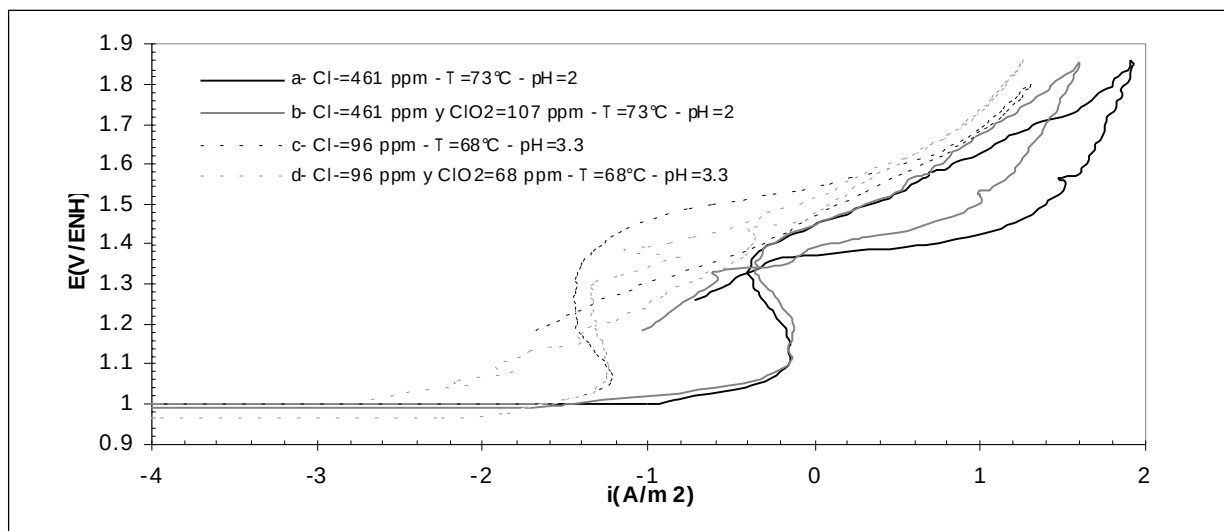


FIGURA 4: Curvas de polarización obtenidas con AL29-4C

periencias bajo la Norma G61 indicarían, entonces, que el potencial de propagación del picado para el AL29-4C está por encima de +1,2 V, y que para destruir significativamente la película pasiva hay que llevar el sistema a potenciales difícilmente alcanzables con el agente oxidante que se utiliza en este estudio.

Otras observaciones de las curvas de polarización mostradas en la Fig. 4 serían que las corrientes pasivas se incrementan en un orden de magnitud al pasar de las condiciones menos agresivas a las de mayor agresividad, y que el agregado de ClO_2 al electrolito de trabajo polariza la reacción química (2). El incremento de la corriente pasiva era esperado ya que tanto la disminución del pH como los aumentos de la temperatura y de la concentración de Cl producen ese efecto. La mayor polarización indica que, a las concentraciones utilizadas en el presente trabajo, la acción oxidante del ClO_2 es mayor que su corrosividad, favoreciendo la pasivación de esta aleación inoxidable.

En la Fig. 5 se presentan las curvas de polarización obtenidas con Sea-Cure en ambos medios utilizados. El comportamiento del material es semejante al encontrado con AL29-4C en el sentido que el incremento marcado de la densidad de corriente de corrosión se produce a potenciales donde los fenómenos transpasivos son termodinámicamente posibles a pesar de lo cual un pequeño ciclo de histéresis está casi siempre presente. Observaciones de microscopía óptica mostraron *pits* tanto en los electrodos de trabajo usados en las condiciones más agresivas como también, y a diferencia de lo encontrado en AL29-4C, sobre aquellos utilizados en las condiciones de menor agresividad. El ciclo se cierra a potenciales ligeramente inferiores a los determinados para el AL29-4C, esto es, +1,1 V para el Sea-Cure contra +1,2 V para el AL29-4C. Esta pequeña diferencia de potenciales de propagación del picado es, casi seguro, el resultado del menor contenido de cromo y molibdeno del Sea-Cure. De todos modos, +1,1 V sigue siendo un potencial lo

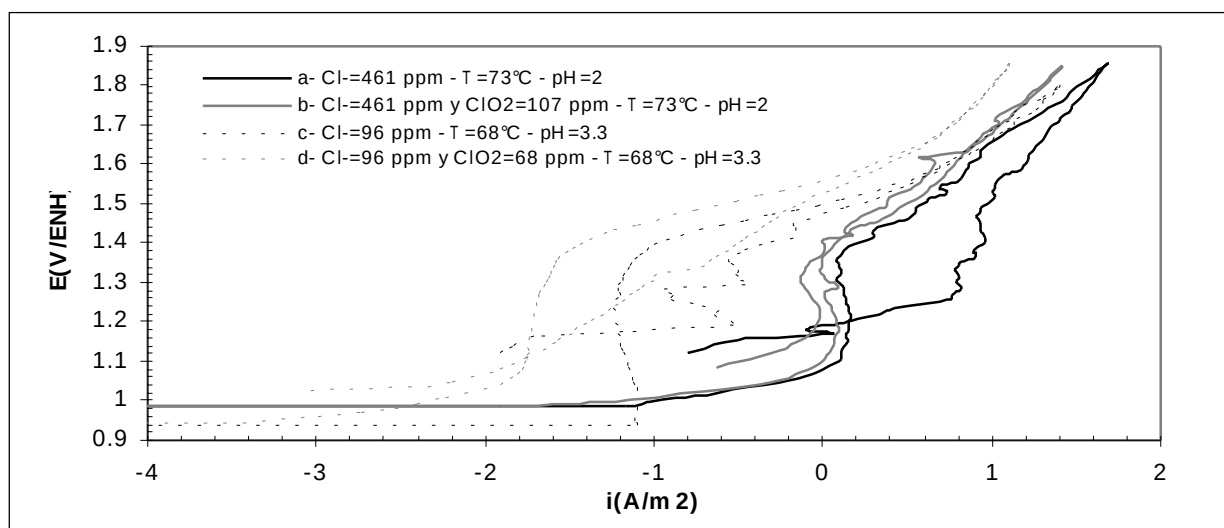


FIGURA 5: Curvas de polarización obtenidas con Sea-Cure

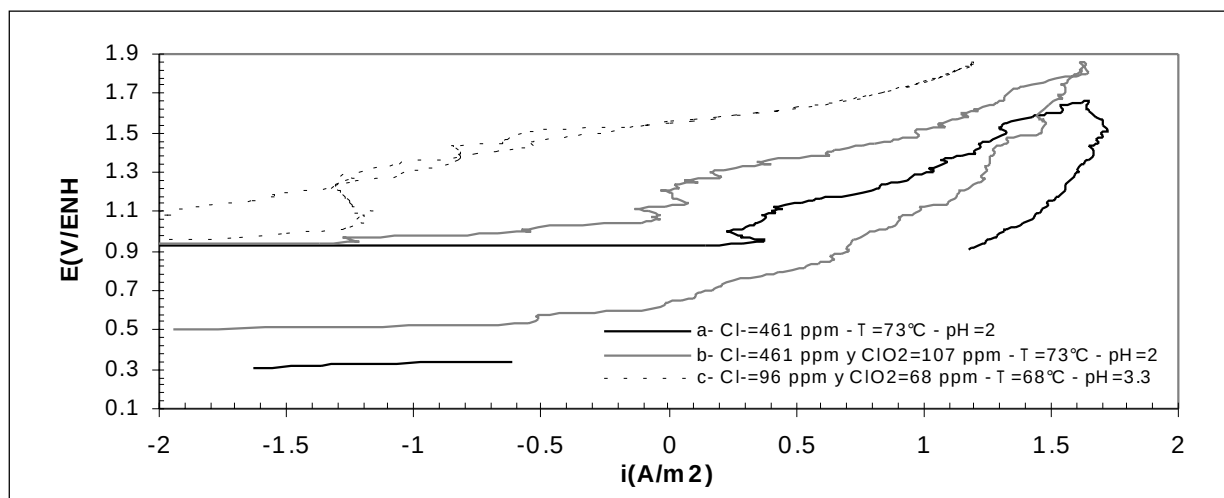


FIGURA 6: Curvas de polarización obtenidas con E-Brite

suficientemente noble como para que pueda ser alcanzado espontáneamente por el sistema bajo estudio. Se podría entonces concluir que el Sea-Cure es un material inmune al picado en las condiciones del presente trabajo.

En la Fig. 6 se muestran los resultados obtenidos siguiendo la Norma G61 con el acero inoxidable superferrítico E-Brite en las dos condiciones de operación seleccionadas para este trabajo. El comportamiento de este acero, en las condiciones de mayor agresividad, difiere sustancialmente del de los otros dos aceros probados aquí. En efecto, las curvas de polarización, tanto en presencia como en ausencia de ClO_2 , presentan un amplio *loop* de histéresis que cierra a potenciales mucho más bajos que los determinados para los otros materiales en las mismas condiciones de operación. Según la Norma G61, los potenciales límites para la propagación del picado en E-Brite serían +0,52 V en presencia de ClO_2 y +0,33 V en ausencia del oxidante de acuerdo con lo observado en la Fig. 6. Ambos potenciales son alcanzados espontáneamente por este acero inoxidable en presencia de una $[\text{ClO}_2] = 107 \text{ ppm}$, por lo que el proceso de picado puede ser esperado en estas condiciones de operación.

El comportamiento observado para el E-Brite en la Fig. 6 está en concordancia con la interpretación hecha anteriormente para este material en las experiencias de circuito abierto en función del tiempo (ver Fig. 2). Más aún, es notable la concordancia entre los potenciales más bajos -obtenidos en las dos primeras horas de la experiencia y atribuidos a picado- en la Fig. 2 con el potencial de cierre determinado en las experiencias potenciodinámicas: estos son, casi con seguridad, los potenciales de picado del acero inoxidable superferrítico E-Brite en las condiciones de operación más agresivas. Estos resultados electroquímicos fueron confirmados por microscopía óptica y pocos *pits*, pero de tamaños importantes han sido detectados.

En las condiciones de operación menos agresivas y en presencia de ClO_2 el comportamiento del E-Brite se

asemeja al de los otros aceros probados, como puede verse en la Fig. 6 y como era de esperar de las experiencias correspondientes de potencial de circuito abierto en función del tiempo (ver Fig. 3). Observaciones microscópicas del electrodo de trabajo después de la experiencia de la Norma G61 no mostraron ningún signo de picado.

CONCLUSIONES

Los aceros inoxidables ferríticos AL29-4C y Sea-Cure resisten el picado en las condiciones más agresivas utilizadas en el presente trabajo, donde su comportamiento es comparable al acero inoxidable austenítico 254SMo y superior al 904L.

El acero inoxidable ferrítico E-Brite, a pesar de su bajo contenido de aleantes, resiste la corrosión por picado en un medio que, en la práctica industrial, obligó a reemplazar al acero inoxidable austenítico 317L por el más costoso 904L. ●

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Redmond, J. D.; Miska, K. H. *Chemical Engineering*, pág. 79. 1982.
2. Yazawa et al. *Corrosion Engineering*, 44, 767. 1995.
3. Streicher, M. A. *Mat. Performance*, 22, 37. 1983.
4. Mander, J. R. *Mat. Performance*, 33, 51. 1994.
5. Salamat, G.; Juhl, G. A.; Kelly, R. G. *Corrosion*, 51, 826. 1995.
6. Pourbaix, M. *Atlas of Electrochemical Equilibria*, p. 594, NACE, Cebelcor. 1974.
7. Stampella, R. S.; Albani, O. A.; Ruiz, E. R. *Corros. Sci.*, 35, 289. 1993.
8. Pourbaix, M. *Atlas of Electrochemical Equilibria*, p. 260, NACE, Cebelcor. 1974.