

Rev. Cienc. Tecnol.

Año 13 / N° 16 / 2011 / 44-48

## Evaluación de aceros inoxidables duplex para la construcción de un digestor

### Evaluation of duplex stainless steels for the construction of a digester

Claudia M. Méndez, Elsa R. Ruiz

#### Resumen

Se estudia la posibilidad de fabricación de un digestor para una planta de pulpado Kraft, evaluando el comportamiento respecto a la corrosión de aceros inoxidables. Los aceros inoxidables dúplex empleados como electrodos de trabajo fueron: LDX 2101, 2205 y SAF 2304, y se los estudió en tres zonas, seno de la aleación, cordón de soldadura y zona afectada por el calor (zac), aplicando Normas ASTM. Se obtuvieron también resultados proporcionados por la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, además de observaciones ópticas. Las medidas se realizaron en los medios especificados por las normas y en licor blanco, solución de 90 g/l NaOH, 40 g/l Na<sub>2</sub>S y 20 g/l Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, pH 14, a T= 90-100 °C. Las aleaciones sufrieron ataque tipo rendija y picadura, o solamente picadura según la agresividad del medio. La susceptibilidad al ataque intergranular fue diferente según la aleación y la zona sometida a estudio. Se concluye que el acero inoxidable duplex 2205 es el menos susceptible a la corrosión localizada.

Palabras clave: digestor; aceros inoxidables dúplex; corrosión; licor blanco.

#### Abstract

The possibility of the construction of a digester for a Kraft pulping plant with the evaluation of the performance in relation to stainless steels corrosion was studied. The stainless steels used as working electrodes were: LDX 2101, 2205 and SAF 2304, in the three zones, sine of the alloy, weld metal and heat- affected zone (HAZ). ASTM Standards were applied. The results obtained were provided by the Electrochemical Impedance Spectroscopy technique, together with optical observations. The measurements were carried out in the media specified by the standards and in white liquor, 90 g/l NaOH, 40 g/l Na<sub>2</sub>S y 20 g/l Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, pH 14 solution, at T= 90-100 °C. Alloys suffered attack of the crevice and pit type, or only pit according to the aggressiveness of the medium. The susceptibility of the intergranular attack was different in relation to the alloy and also to the area under study. The duplex stainless steel 2205 appears to be less susceptible to localized corrosion.

Key words: digester; duplex stainless steel; corrosion; white liquor.

#### Introducción

Una planta de pulpado Kraft posee un alto nivel de inversión de capital donde la rentabilidad depende del buen desempeño del equipamiento del proceso. El digestor, es un reactor, que tiene zonas bien delimitadas físicamente y desde el punto de vista funcional: zona de impregnación, zona de calentamiento, zona de cocción, zona de lavado y zona de enfriado. Es un recipiente de grandes dimensiones que trabaja bajo condiciones muy exigentes (altas temperaturas y altos valores de pH) y se debe asegurar que todas las variables estén bajo control, ya que es susceptible a la corrosión [1]. Diversos equipos han sido reemplazados en su construcción por el acero inoxidable dúplex debido a la superioridad en sus propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión. Este comportamiento se debe a lo particular de su microestructura compuesta por una mezcla de dos fases: austenita y ferrita [2-3]. Estas fases se

encuentran generalmente en fracciones iguales, pero puede variar dependiendo de la composición de la aleación y los tratamientos termomecánicos. La mayor resistencia a la corrosión de los aceros inoxidables dúplex se debe al alto contenido de cromo y, en menor medida, del contenido de níquel. Estos elementos de aleación en general, favorecen la formación de una película pasiva estable y ayuda con la resistencia a la corrosión.

La performance de los aceros inoxidables dúplex es mejor que la de los aceros al carbono y de los inoxidables. Sin embargo, los fracasos de algunos equipos construidos con aceros inoxidables dúplex en diferentes plantas de celulosa, han planteado dudas acerca de sus limitaciones de rendimiento en relación con las concentraciones de sulfuro y los pH a los cuales se encuentran expuestos [4].

Por lo tanto, se hace necesario seguir investigando en cuanto al comportamiento de los aceros inoxidables duplex frente a condiciones particulares de digestión típicos de

plantas de pulpado Kraft. [5-6].

El objetivo de este trabajo es adoptar un acero inoxidable dúplex como material adecuado para la construcción de un digestor desde el punto de vista de la resistencia a la corrosión. Se estudian aquí las aleaciones dúplex 2205 y SAF 2304, además del lean dúplex (ferrítico-cuasi-dúplex) LDX 2101, mediante el seguimiento de las normas ASTM asistidas por microscopía óptica, y técnicas de impedancia electroquímica para intentar realizar una preselección del material de construcción.

## Materiales y Métodos

La composición de los materiales estudiados se indica en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Composición de los aceros inoxidables.

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	N	Cu	Ti	Ce
2205	0,014	0,34	1,36	0,022	0,001	22,4	5,63	3,21	0,181	0,18	0,004	0,004
2304	0,026	0,42	1,45	0,024	0,001	22,71	4,86	0,38	0,099	0,1	0,004	
LDX 2101	0,03	0,76	5,16	0,018	0,001	21,6	1,52	0,31	0,223	0,28	0,006	0,002

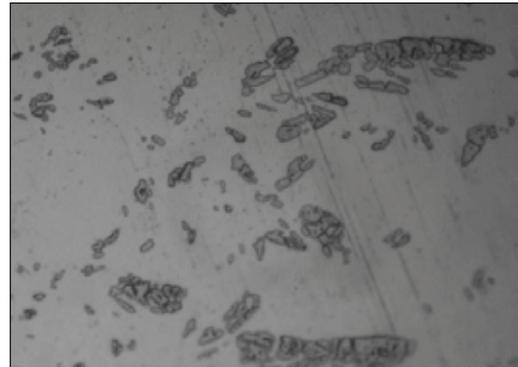
Los electrodos de trabajo fueron muestras de diferentes zonas del material: seno, zac (zona afectada por el calor) y cordón de soldadura. Se sometieron a aproximadamente 650 °C durante 1 h y 2 min para alcanzar su sensitización. Después de pulir con papel de SiC de hasta una granulometría 1200 y alúmina hasta una terminación espejo, se enjuagaron con agua bidestilada y se sumergieron inmediatamente en la solución de prueba estipulada por la norma correspondiente (Normas ASTM: G5-87, A 923-98, G61-86, G46-76, G48-76). Las experiencias se llevaron además en licor blanco sintético, consistente en una solución de 90 g/l NaOH, 40 g/l Na<sub>2</sub>S, 20 g/l Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, de pH 14 y temperatura 90 - 100 °C y en licor de planta (este último empleado en algunas normas).

Se realizaron medidas de polarización, primero precatodizando la muestra, luego dejando una hora al potencial de circuito abierto, Eca, y aumentando el potencial en el sentido anódico a una velocidad de 10 mV/min, según indica la norma G5-87. Se llevaron a cabo medidas de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica, EIS, con una amplitud de señal perturbante de 10 mV impuesta a cada Eca. El rango de frecuencias fue 10<sup>-3</sup> Hz ≤ f ≤ 10<sup>5</sup> Hz. Para el ajuste de los resultados se utilizó el método de mínimos cuadrados no lineales diseñado por Bouckamp. Las experiencias de EIS se condujeron a diferentes tiempos de inmersión, los que comenzaron a computarse después de 1 hora a Eca, como: 0hs y 1, 4, 7, 11, 15, 21 y 31 días. Se trabajó con un Potenciostato LYP M6 (asistido por un multímetro BRYMEN Mobile-Logger DMM) y un EIS 300 Gamry Instrument, en combinación con el potenciostato-galvanostato PC4/FAS 1. Se obtuvieron microfotografías utilizando un microscopio Nikon Epiphot, con cámara incorporada. Las medidas electroquímicas se realizaron bajo

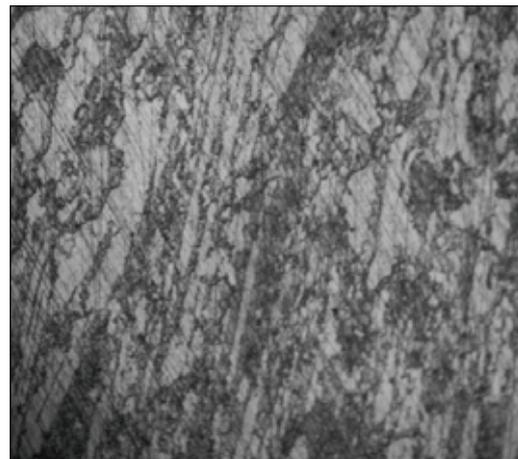
constante burbujeo de nitrógeno. Todos los potenciales se expresan respecto al potencial del electrodo estándar de hidrógeno.

## Resultados y Discusión

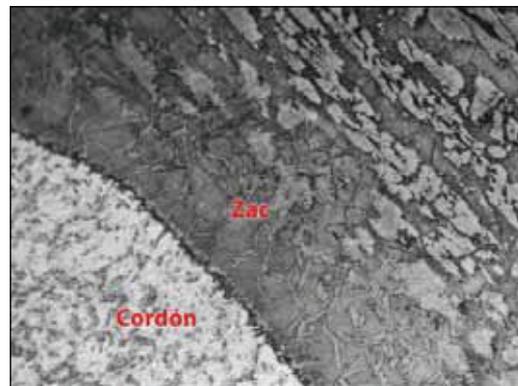
Según la norma ASTM A923-98 de grabado "etching" con NaOH, los resultados del tipo de estructura pueden usarse para la aceptación de material, pero no para su rechazo.



2101 seno 2 min (400x). Aceptable



2101 seno 1 hora (400x). Aceptable.



2101 zac 1 hora (x400). Afectada

**Figura 1.** Microfotografías del acero inoxidable lean dúplex LDX 2101. (sensitizado 2 min y 1 h.) en licor sintético.

En Licor Sintético el LDX 2101 presenta estructuras

aceptables en seno, 2 min y 1 h, Figura 1, y en zac 2 min. Las estructuras consideradas afectadas fueron zac 2205 y seno 2304 con 2 min de sensitizado, además del seno del 2304 con 1 h de sensitizado.

La norma G61-86 para probar susceptibilidad al ataque localizado, considera importante la diferencia entre el potencial de circuito abierto,  $E_{ca}$ , y el potencial de repasivación,  $E_{rep}$ . El potencial de repasivación, es aquel potencial donde se igualan las densidades de corriente al cruzarse la curva de polarización ascendente con la descendente.

Analizando el seno de las aleaciones, Figura 2, el acero inoxidable LDX 2101 en licor sintético, presenta densidades de corrientes menores al realizar el barrido descendente comparada con las correspondientes al barrido ascendente. Para el acero dúplex 2205 el potencial de repasivación se encuentra 52 mV más anódico que el  $E_{ca}$ , mientras que en el acero inoxidable 2304 las corrientes se igualan a 32 mV más anódico que el  $E_{ca}$ . Si se analiza zac y cordón, Figura 3, en el barrido de vuelta las densidades de corriente son menores sólo para el acero 2205. Los  $E_{rep}$  se encuentran separados del  $E_{ca}$  como máximo 34-32 mV (el último corresponde al acero inoxidable LDX 2101). La aleación 2304 no presenta prácticamente histéresis. En el caso de las experiencias realizadas en licor de planta todos los materiales presentaron densidades de corriente menores a las del barrido ascendente.

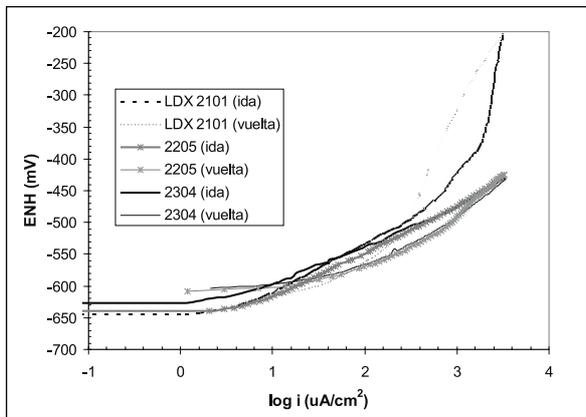


Figura 2. Curvas de polarización cíclica para el seno de los aceros inoxidables duplex.

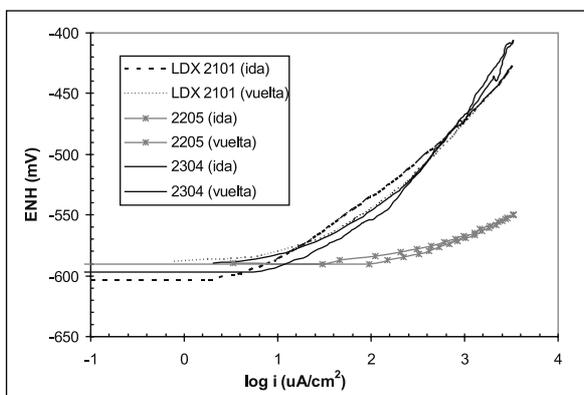


Figura 3. Curvas de polarización cíclica para el cordón y zac de los aceros inoxidables duplex.

Por aplicación de las Normas G46-76 y G48-76 de sus-

ceptibilidad al ataque por rendija y/o picadura, se observó que todas las aleaciones sufren corrosión por rendija y picado en  $FeCl_3$ . Estas normas se probaron en las aleaciones con estimulador, sólo en licor blanco sintético. No hubo corrosión por rendija pero sí hubo picaduras. El seno de las aleaciones con 30 días de exposición, presentaron una densidad de pits del orden de  $10^4$  pits/m<sup>2</sup>. Por otro lado, en zac y cordón expuestos 14 días, se hallaron  $10^3$  pits/m<sup>2</sup> (exceptuando  $10^4$  pits/m<sup>2</sup> del acero 2304). La máxima profundidad fue de 27 mm en seno del cuasi-dúplex 2101 y 24 mm, en zac y cordón, del acero inoxidable dúplex 2304.

Las velocidades de corrosión se calcularon por el Método de los Tres Puntos y el Método de Polarización Lineal. Los valores obtenidos, si bien se encuentran dentro del mismo rango, fueron distintos según el procedimiento aplicado. Se seleccionaron las velocidades mayores de corrosión, según se muestra en la Figura 4. Se observa que los valores para LDX 2101 son menores tanto en licor sintético como en el de planta (se considera como valor máximo permisible para diseño una velocidad de 0,127 mm/año).

El mayor contenido de Mo en la aleación 2205 puede ser perjudicial para su resistencia a la corrosión ya que el molibdeno se disuelve en soluciones caústicas con contenidos de sulfuros [7-8].

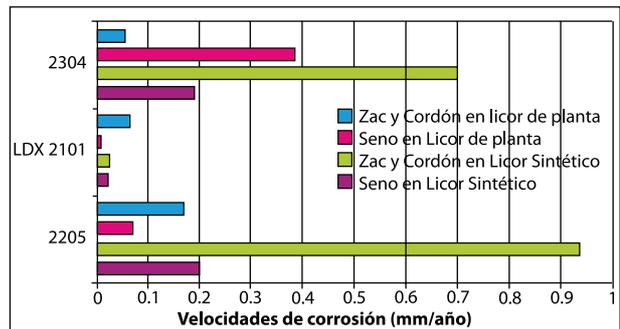


Figura 4. Velocidades de corrosión de los aceros inoxidables duplex, en licor blanco sintético y licor de planta (Z y C: zac y cordón, S: seno del material).

Se emplearon medidas de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica ajustándose los resultados experimentales mediante una analogía eléctrica en forma de circuito equivalente, Figura 5. En ésta,  $R_w$ , corresponde a la resistencia del electrolito,  $R_1$  a la que acompaña a la doble capa y  $R_2$  a la resistencia de la capa de óxido. Las capacitancias,  $C$ , provienen del  $[CPE] = [C(j\omega)a]^{-1}$ , en donde  $w = 2\pi f$ , y el parámetro  $a$  está relacionado al grado de heterogeneidad del sistema que origina la distribución de constantes de tiempo [9].

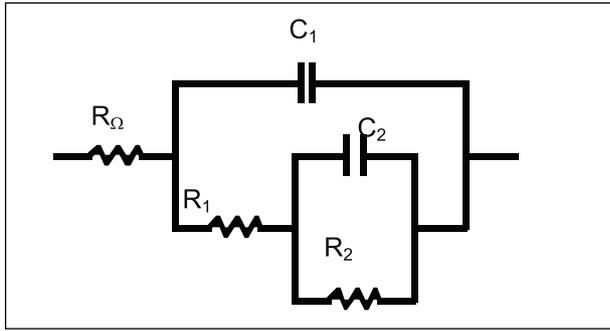


Figura 5. Circuito equivalente propuesto.

La Tabla 2 muestra los valores de resistencias y capacitancias obtenidas, donde el intervalo indica valores obtenidos de menor a mayor tiempo de exposición. Es importante mencionar la presencia de un aporte difusional a bajas frecuencias.

Tabla 2. Resistencias y Capacitancias de aceros inoxidables dúplex.

Material	Zona	$R_1(\Omega.cm^2)$	$C_1(\mu F/cm^2)$	$R_2(\Omega.cm^2)$	$C_2(\mu F/cm^2)$
2205	seno	67,9-20	247,81-89,7	957-26,1	12,7-4,58
	ZAC	321-89,7	99,2-41,3	1710-27,5	30-45
2304	seno	600-150	150-60	1200-145	29-1
	ZAC	250-12	37-12	10000-89	< 50
LDX2101	seno	185-39,56	79,1-42	906-226	12,6-6,73
	ZAC	4000-110	40-50	5000-400	10-20

Se resalta que, en este trabajo, las capacitancias  $C_1$  se pueden atribuir a valores de doble capa y las  $C_2$ , a las de óxidos que dependerán de la composición de las aleaciones respectivas y que además, la difusión siempre está presente.

Para acero inoxidable 2205 en seno, durante el tiempo de exposición seleccionado, todos los elementos presentan una tendencia cuasi decreciente en el tiempo, Figura 6. En zac, los valores de  $C_1$  se encuentran más cercanos a los esperados para una capacidad de doble capa, respecto a las de seno. Si se analiza el comportamiento del acero LDX 2101, las resistencias  $R_1$  y  $R_2$ , tanto en seno como en zac, disminuirían con el tiempo, mientras que los valores de capacidades,  $C_1$  y  $C_2$  se mantendrían en el tiempo. Existe diferencia entre los valores de las resistencias, los cuales son mayores para zac. Sin embargo, los valores de las capacidades, entre seno y zac son similares. Considerando el comportamiento del acero inoxidable 2304 durante el tiempo de exposición,  $C_1$  y  $C_2$  del seno, y  $R_1$  y  $R_2$  de la zac, disminuyen con el tiempo. Los valores de resistencias para el acero inoxidable 2304 son mayores comparados con los otros dos materiales, esto puede deberse a la formación de  $FeNi_3$  que hace que la capa pasiva sea más estable [7].

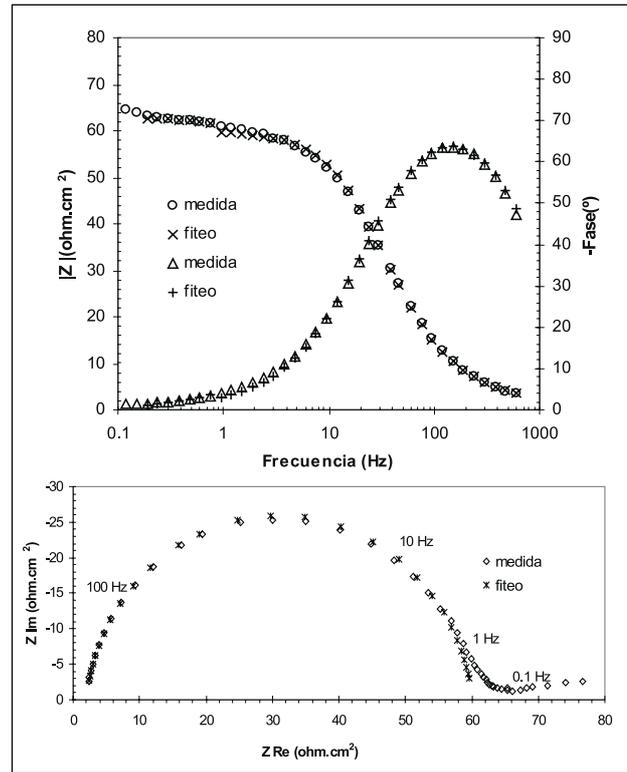


Figura 6. Diagramas de bode y Nyquist del 2205 seno, en Licor Blanco Sintético a 90-100 °C expuesto durante 11 días.

La alta resistencia a la corrosión de los aceros inoxidables es, en primer lugar, debida a las capas de óxido formadas sobre su superficie, por esa razón la pasivación es una cuestión de considerable importancia técnica y económica. Sin embargo la resistencia de las películas pasivas está determinada por la composición de la aleación, el medio, y las condiciones en la cuales se genera, causando que la pasivación de los aceros inoxidables sea un proceso muy complejo y todavía no completamente comprendido. Los principales constituyentes serían:  $OH^-$ ,  $O_2^-$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  y  $Ni^{2+}$ . La composición elemental de la película pasiva en acero inoxidable dúplex es similar a la desarrollada sobre AISI 304L, con un espesor significativamente menor [10-11]. También debe considerarse la formación de compuestos sulfurados – metal que actúan disminuyendo la protección de la película pasiva formada por los óxidos [7].

### Conclusiones

1. La ventaja que presentan los resultados obtenidos en este trabajo, es que las condiciones estudiadas corresponderían a un digestor del tipo batch, en donde los problemas de corrosión son más severos que en los de funcionamiento continuo, probablemente debido a la operación cíclica y diferencias en las cargas de licor respecto a los procesos continuos.
2. Si bien la condición de temperatura de trabajo es algo inferior a la observada en una planta de pulpado, debe

- esperarse que a mayores temperaturas las velocidades de corrosión aumenten.
- Por aplicación de la Norma ASTM: A 923-98, prueba A se obtiene, como única estructura no afectada, la correspondiente a seno de LDX 2101, con 2 min de sensitizado. Las demás estructuras se encuentran afectadas.
  - Por aplicación de la Norma ASTM: A 923-98, sometiendo las muestras a licor blanco sintético (que posee, aproximadamente, cuatro veces menor concentración de OHNa que la prueba A, pero a 90-100 °C) se obtienen como únicas estructuras no afectadas las correspondientes a seno y zac de LDX 2101, con 2 min de sensitizado, y seno de LDX 2101 con 1 hora de sensitizado. Las demás estructuras se encuentran afectadas.
  - Por aplicación de la Norma ASTM: A 923-98 y generalizando resulta, que las aleaciones susceptibles al ataque intergranular deben someterse a los otros métodos de evaluación.
  - En zac y cordón, el LDX 2101 se corroe menos tanto en licor sintético como en licor de planta. En cambio la aleación 2205 es más susceptible a la corrosión generalizada.
  - El seno del acero inoxidable dúplex 2205 presenta menor penetración por picado.
  - En zac y cordón el acero inoxidable 2304 sufre la mayor penetración y presenta la mayor densidad de pits, es más susceptible a la corrosión localizada.
  - Las medidas de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica se evaluaron sobre los aceros inoxidables LDX 2101, 2205 y 2304. Se encontró que, en los tres casos, los aportes fueron del tipo RC y que las respuestas presentaban una contribución difusional a bajas frecuencias.
  - Los óxidos formados sobre los aceros inoxidables LDX 2101 y 2304 son más estables.
  - El acero inoxidable dúplex 2205 es menos susceptible a la corrosión localizada respecto a los otros dos materiales, siendo la corrosión localizada la más peligrosa para el diseño de un digestor.

#### Agradecimientos

Los autores agradecen a las Ingenieras Silvina G. Ramos y Fátima M. Schulz Rodríguez.

#### Bibliografía

- Rondelli, G., Vicentini, B., Sivieri, E., *Stress corrosion cracking of stainless steels in high temperature caustic solutions*, Corrosion Science. 39,(6): p. 1037-1049.1997.
- Chen, T.H., Yang, J. R., *Microstructural characterization of simulated heat affected zone in a nitrogen-containing 2205 duplex stainless steel*, Material Science and Engineering A. 338: p.166-181.2002.

- Muthupandi, V., Bala Srinivasan, P., Seshadri, S.K., Sundaresan, S., *Effect of Weld metal chemistry and heat input on the structure and properties of duplex stainless steel welds*, Material Science and Engineering A. 358: p. 9-16. 2003.
- Leinonen, H.T., Pohjanne, P., *Stress corrosion cracking susceptibility of duplex stainless steels and their welds in simulated cooking environments*, Paper 06244, NACE Corrosion 2006, San Diego, CA, USA, 12-16 Marzo 2006.
- Ruiz, E.R., Méndez, C.M., Ramos, S.G., Schulz Rodríguez, F.M., Thomas J.E., *“Estudio de aceros inoxidables en licor blanco sintético”*; Trabajo N°148; Latincorr 2006, Fortaleza -Brasil; 2005.
- Ruiz, E.R., Méndez, C.M., Schulz Rodríguez, F. M., Ramos, S. G., *“Selección del Material de construcción para un Digestor Continuo”*, XXII Congreso Interamericano de Ingeniería Química y V Congreso Argentino de Ingeniería Química, Buenos Aires; 2006.
- Bhattacharya, A., Singh. P.M., *Electrochemical behaviour of duplex stainless steels in caustic environment*, Corrosion Science. 53: p. 71–81. 2011.
- Betova, I., Bojinov, M., Hyökyvirta, O., Saario, T., *Effect of sulphide on the corrosion behavior of AISI 316L stainless steel and its constituent elements in simulated Kraft digester conditions*, Corrosion Science. 52: p. 1499–1507. 2010.
- Gojic, M., Marijan, D., Kosec, L., *Electrochemical Behavior of Duplex Stainless Steel in Borate Buffer Solution*. Corrosion. 56(8): p. 839-848. 2000.
- Abreu, C.M., Cristóbal, M.J., Losada, R., Nóvoa, X.R., Pena, G., Pérez M.C., *Characterisation of the electrochemical behaviour of cerium implanted stainless steels*. Electrochimica Acta. 47: p. 2215-2222. 2002.
- Abreu, C.M., Cristóbal, M.J., Nóvoa, X.R., Pena, G., Pérez M.C., *Comparative study of passive films of different stainless steels developed on alkaline medium*. Electrochimica Acta. 49: p. 3049-3056. 2004.

Recibido: 05/09/11

Aprobado: 13/02/12

- Méndez, Claudia Marcela  
Ingeniera Química; Magíster en Ciencias de la Madera, Celulosa y Papel; Jefe de Trabajos Prácticos de Físicoquímica Ic y Iic. Categoría IV en el Sistema de Incentivos a los Docentes-Investigadores. cmendez@fceyqn.unam.edu.ar.

- Ruiz, Elsa Rosa  
Ingeniera Química. Categoría III en el Sistema de Incentivos a los Docentes-Investigadores.

- Departamento de Físicoquímica.
- Departamento de Ingeniería Química.