

CORROSIÓN DE UN ACERO INOXIDABLE DÚPLEX EN UN MEDIO ÁCIDO NO OXIDANTE CON OSCILACIONES PERIÓDICAS DE POTENCIAL ELECTROQUÍMICO

F. Versino, P. Sere y W. Egli^(*)

CIDEPINT, calle 52 entre 121 y 122, La Plata, Argentina.

* e-mail de autor de correspondencia: anelpire3@cidepint.gov.ar.

Abstract

The surface corrosion of conductor rolls in acid electrogalvanizing lines has been widely studied in last years [1, 2]. Recently a new method that reproduces the corrosive effects of a non oxidant acid media like those processes over a SAF2205 DSS has been developed [3]. In the present work the corrosion phenomena is studied in more detail. The pit size and pit density dependence with time of asymmetric potential square wave treatment was measured. Pit morphology and localization on the surface was well characterized with scanning electron microscopy and optical microscopy with high definition and 3D resolution. Electrodes of single phase austenitic or ferritic were made by anodic dissolution of one selective phase of the SAF2205 with the technique developed by Tsai [4]. This allowed the characterization of the electrochemical behavior and the repassivation kinetics of each phase. The chemical composition of each phase was also measured by EDS. This work shows some interesting results that help in the understanding of the nature of this specific corrosion mechanism.

Key word: Pitting, duplex stainless steel, conductor roll, electrogalvanizing.

Resumen

El proceso de corrosión y degradación de la superficie de los rodillos conductores en líneas de electrogalvanizado ha sido estudiado ampliamente en los últimos años [1, 2]. Recientemente se ha desarrollado un método que reproduce los efectos corrosivos generados por un medio ácido no oxidante como el de estos procesos, sobre un acero dúplex SAF2205 [3]. En el presente trabajo se estudió más en detalle el fenómeno corrosivo. Se determinó la relación entre la densidad del picado y el tamaño de los pits con el tiempo de tratamiento con ondas cuadradas asimétricas repetitivas de potencial (OCARP). Se caracterizó en detalle la morfología y ubicación de los pits con microscopía electrónica de barrido (MEB) y con microscopía óptica (MO) de alta definición con resolución en 3D. Se fabricaron electrodos monofásicos por disolución selectiva de las fases austenítica o ferrítica del acero dúplex empleando la técnica desarrollada por Tsai [4], lo cual permitió caracterizar la respuesta electroquímica y determinar la velocidad de repasivación de cada fase por separado. Se caracterizaron además las composiciones químicas de ambas fases por EDS. Los resultados obtenidos en este estudio permiten comprender el mecanismo de corrosión específico para este acero en un medio ácido no oxidante con oscilaciones periódicas de potencial electroquímico generadas por el contacto del rodillo conductor con la chapa electrocincada.

Palabras claves: Picado, acero dúplex, rodillo conductor, galvanizado electrolítico.

1 INTRODUCCIÓN

Los rodillos conductores en las líneas de galvanizado electrolítico presentan un exigente desafío en cuanto a su resistencia a la corrosión. Es sabido de los problemas de costos asociados al deterioro superficial de los mismos (paradas de línea para su cambio, repulido, corta vida útil) y además los eventuales problemas cualitativos que puedan causar al material que está produciendo la línea, sobre todo cuando se trata de altas calidades como por ejemplo usos expuestos para la industria automotriz. Los criterios de selección de materiales para este tipo de rodillos hasta ahora han sido fundados en base a ensayos normalizados [1, 5, 6, 7] que si bien son muy exigentes para evaluar ciertas características frente a agentes oxidantes o medios particulares, no representan la situación real de esta aplicación. También se han mencionado en la literatura tratamientos con ciclado de corrientes anódicas [8] que sensibilizan el material para su ataque corrosivo, pero tampoco representan la situación de una aleación conectada a un polo catódico de un circuito electrolítico. Townsen et al [2] también proponen un sistema de acople cíclico con electrodos de cinc pero sin llegar a confirmar que la situación es la misma que en la línea de producción. Recientemente se ha desarrollado un método que reproduce los efectos corrosivos generados por un medio ácido no oxidante como el de estos procesos, sobre un acero dúplex SAF2205 [3]. Este tipo de aceros inoxidables presenta un extenso uso industrial debido a sus buenas propiedades mecánicas y a su elevada resistencia a la corrosión en diversos medios agresivos. Sin embargo, las diferencias en la composición y morfología de las fases constituyentes de dichos aceros (austenita y ferrita) pueden afectar en forma significativa el comportamiento frente a la corrosión de los mismos. Algunos estudios muestran que puede existir corrosión galvánica entre las fases presentes o corrosión intergranular en ciertos medios [4, 9, 10]. En el presente trabajo se realizaron tratamientos de ondas cuadradas asimétricas repetitivas de potencial (OCARP) al acero inoxidable dúplex SAF2205. Se determinó la relación entre la densidad del picado y el tamaño de los pits con el tiempo de tratamiento con OCARP. Se caracterizó la morfología y ubicación de los pits con microscopía electrónica de barrido (MEB) y microscopía óptica (MO) de alta definición con resolución en 3D. A su vez, se realizó disolución selectiva de las fases austenítica o ferrítica del acero dúplex empleando la técnica desarrollada por Tsai [4], lo cual permitió caracterizar la respuesta electroquímica y determinar la velocidad de repasivación de cada una de ellas por separado y obtener indicios de la sensibilidad al picado de las mismas. Además, las composiciones químicas de ambas fases se caracterizaron por EDS.

2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

2.1 Electrodo de trabajo.

Para construir los electrodos de trabajo se procedió a extraer 3 muestras de 1 cm² de área de un rodillo conductor que había salido de servicio. Se aislaron con acrílico y se pulieron con distintos grados de lijas y finalmente con polvo de diamante de 1 μm. A partir de dos muestras se generaron electrodos monofásicos por disolución selectiva de las fases del acero dúplex aplicando la técnica desarrollada por Tsai et al [4]. Se reservó un electrodo con la estructura original del SAF2205. Según esta técnica, en una solución 2M H₂SO₄ + 0.5M HCl se manifiestan dos picos anódicos en la región de transición de activo a pasivo de la curva de polarización del acero dúplex SAF2205.

Dicho comportamiento para el electrodo SAF 2205 puede observarse en la figura 1, donde se distinguen claramente un pico anódico superior, al cual puede disolverse selectivamente la fase austenítica (γ) del acero, y uno inferior al cual se disuelve la fase ferrítica (α) [11]. Para aislar cada fase, los electrodos fueron incluidos en una resina epoxi (araldite) y posteriormente repulidos para revelar la fase no disuelta.

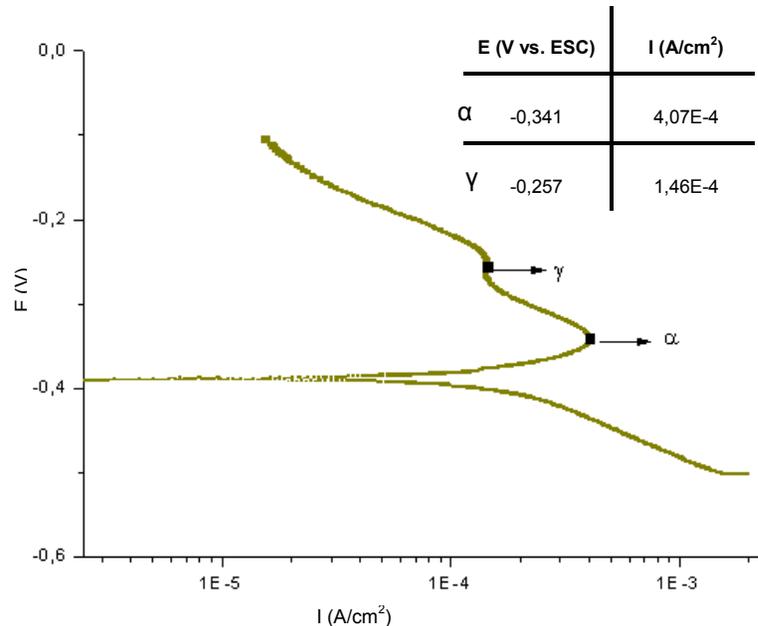


Figura 1. Curva de polarización del acero inoxidable dúplex SAF2205 en solución 2M H₂SO₄ + 0,5M HCl, a temperatura ambiente, velocidad de barrido 0,5mV/seg.

2.2 Ensayos electroquímicos y OCARP.

Para completar los ensayos electroquímicos se utilizó un potenciostato-galvanostato PAR273A controlado con una PC y el software CorrWare2®, una celda electroquímica de tres electrodos con control de temperatura ($\pm 0.5^\circ\text{C}$). Todos los potenciales electroquímicos en este trabajo se han expresado en V respecto del electrodo de calomel saturado (ECS - 0,241 V vs. ENH).

Los tratamientos de OCARP se realizaron a 50°C por analogía con el proceso industrial. El electrolito de trabajo es una solución de ZnSO₄ (90 g/l Zn⁺²) a pH 1,6 (solución LEZ) representativa de la composición del electrolito de trabajo en la línea de producción. Las OCARP aplicadas corresponden a las condiciones de trabajo para cuando se procesa material recubierto en ambas caras de la chapa, como han determinado Egli et al. [3]: potencial superior -0,4 V durante 1,49 s y potencial inferior -1,4 V durante 0,01 s.

2.3 Cinética de repasivación.

El comportamiento de repasivación de un acero inoxidable depende fuertemente de la temperatura y de la concentración de ión cloruro presente en el medio, por ello se realizaron los ensayos en las condiciones empleadas por Park y Kwon en sus estudios de ruptura por rayado (Scratch test) [12].

Por ende, se utilizó una solución 4M NaCl desaireada con nitrógeno a 50° C. Se aplicó un potencial de -1,0 V durante 10 s para reducir la capa pasiva sobre los electrodos de trabajo. Luego, se fijó el potencial en -0,2 V, correspondiente a la zona de pasividad, durante 60 s, y se recopiló datos de la densidad de corriente circulante y la densidad de carga. Los ensayos se realizaron sobre electrodos de acero inoxidable dúplex SAF2205 y electrodos monofásicos ferrítico (EMF) y austenítico (EMA).

2.4 Microscopía electrónica y óptica.

La topografía de la superficie de los diferentes electrodos estudiados fueron caracterizadas con un MO digital de alta resolución con tecnología 3D: KH-7700 HIROX. A su vez, se obtuvieron imágenes por MEB: Quanta200 FEI con fuente de filamento de tungsteno, tanto de los electrodos monofásicos, como de los de acero dúplex SAF2205 tratados con OCARP.

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Disolución selectiva de fases.

A partir de los valores obtenidos de la curva mostrada en la figura 1, para obtener un EMA (γ) se procedió a disolver la fase ferrítica de un electrodo de acero SAF2205, aplicando un potencial de -0,341 V en la misma solución de trabajo durante 13 horas. De la misma manera se generó un EMF (α), por disolución de la fase austenítica a -0,257 V. En las Figuras 2 y 3 se muestran las imágenes de las superficies obtenidas por MEB en las que se ve claramente la estructura de las fases constituyentes del acero inoxidable dúplex; la austenita se presenta en forma de islotes sobre una matriz continua de ferrita como se indica en la bibliografía [5]. El análisis EDS de cada una de las superficies confirmó la presencia de fase ferrítica y fase austenítica, dado que la primera es más rica en Cr y Mo, mientras que la segunda presenta una mayor concentración de Ni tal como se muestra en la tabla 1.

Tabla 1: Composición de EMF y EMA por EDS.

(% peso)	Cr	Ni	Mo
Ferrita (α)	23,49	3,65	4,03
Austenita (γ)	20,45	5,65	3,20

En la figura 4 se muestra la imagen obtenida del EMF y el EMA por MO de alta definición mientras que en la figura 5 se puede observar las imágenes 3D obtenidas por MO digital de alta resolución en 3D. Estas figuras permiten apreciar la topografía de la superficie evidenciando la disolución selectiva de las fases.

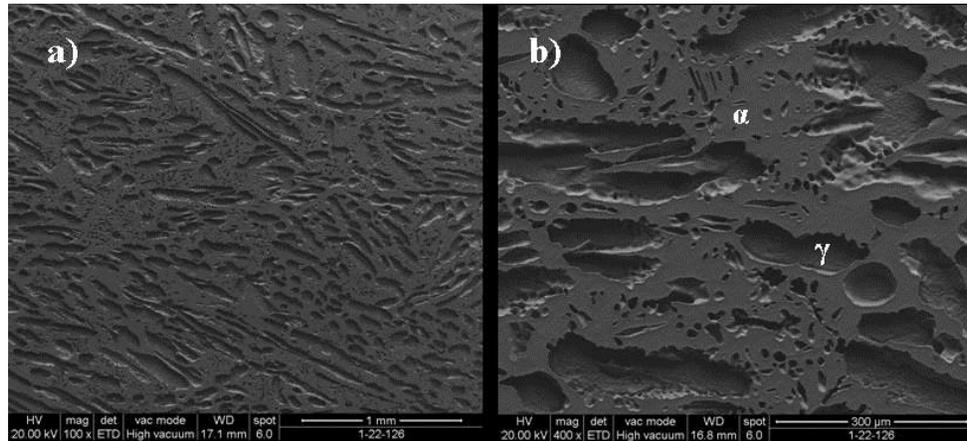


Figura 2: Microscopia MEB de la superficie del EMF: a)100x, b)400x

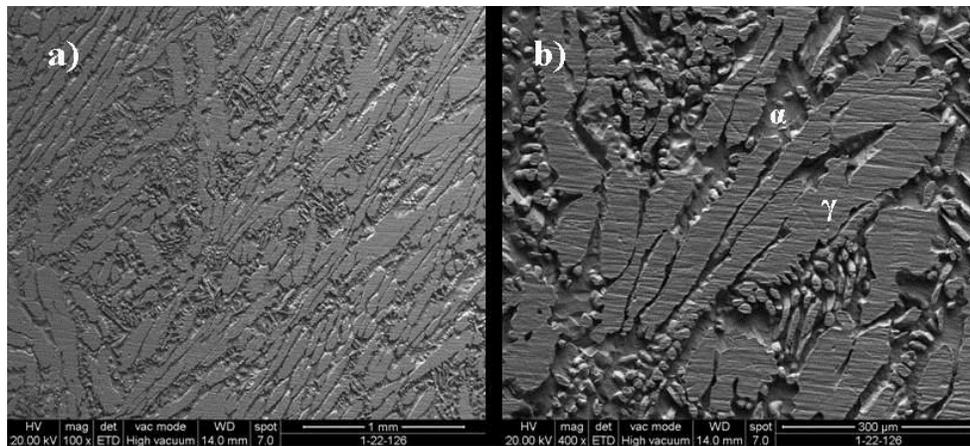


Figura 3: Microscopia MEB de la superficie del EMA: a) 100x, b) 400x

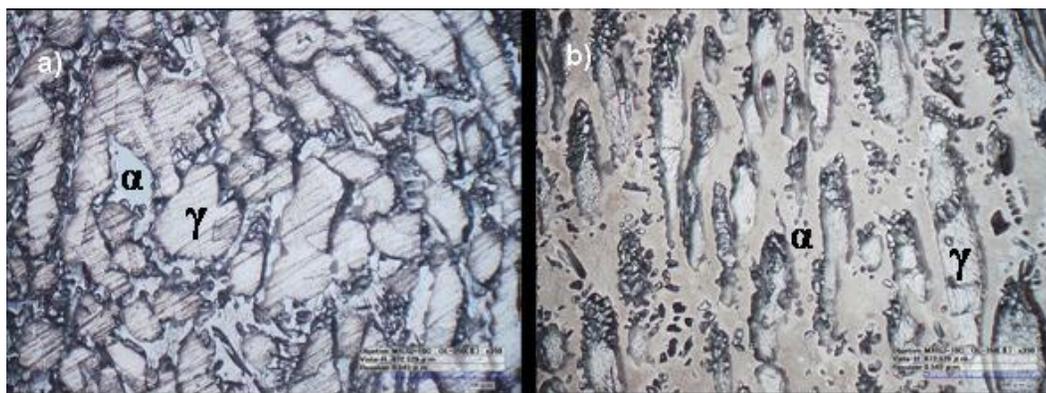


Figura 4. Imagen de MO digital de la superficie de a) EMA (380X) y b) EMF (380X).

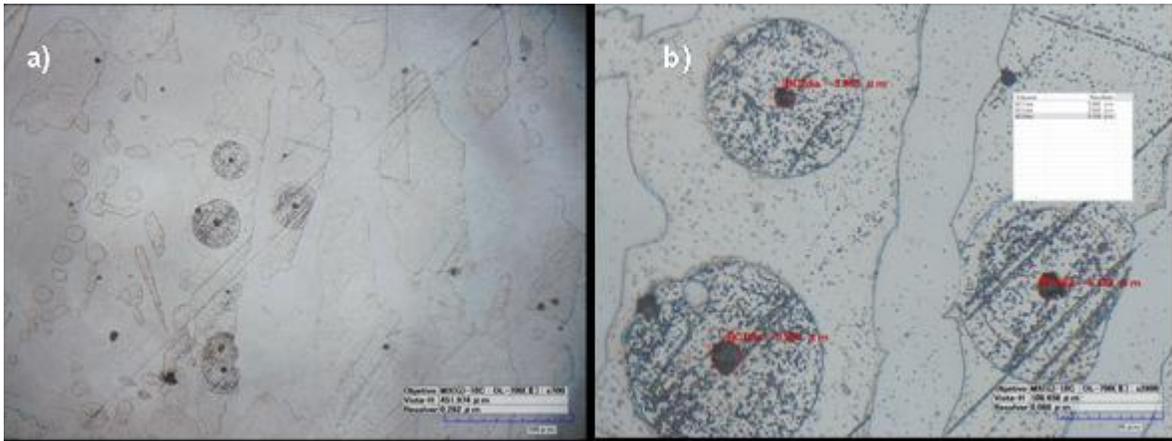


Figura 7. Imagen de MO digital de la superficie de un electrodo SAF2205 tratado con OCARP durante a) 1800 a 700X y b) Detalle de picado a 2800X

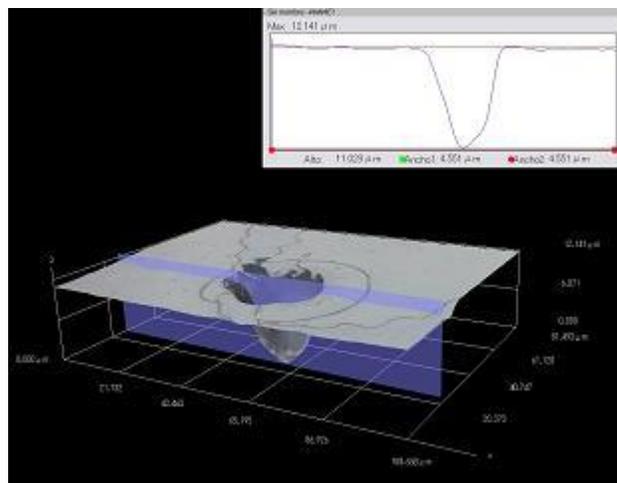


Figura 8. Detalle de picadura de 11 μm de profundidad en MO digital 3D. Electrodo SAF2205 tratado con OCARP durante 1800 ciclos.

Es interesante puntualizar que, tal como se observa en las fotografías, el picado se presenta mayoritariamente sobre la fase austenítica o en zonas interfaciales entre granos de ferrita y austenita. De este comportamiento puede concluirse que, en las condiciones de trabajo, la fase austenítica resulta más susceptible al picado que la fase ferrítica. En el gráfico de la figura 9 se muestran las dependencias del tamaño y de la densidad de picaduras en función del tiempo de tratamiento OCARP.

3.3 Estudio de cinética de repasivación

Cabrera y Mott [13] han planteado el modelo de conducción iónica de alto campo para explicar el mecanismo de formación de la capa pasiva en los aceros inoxidable; en él la película pasiva crece

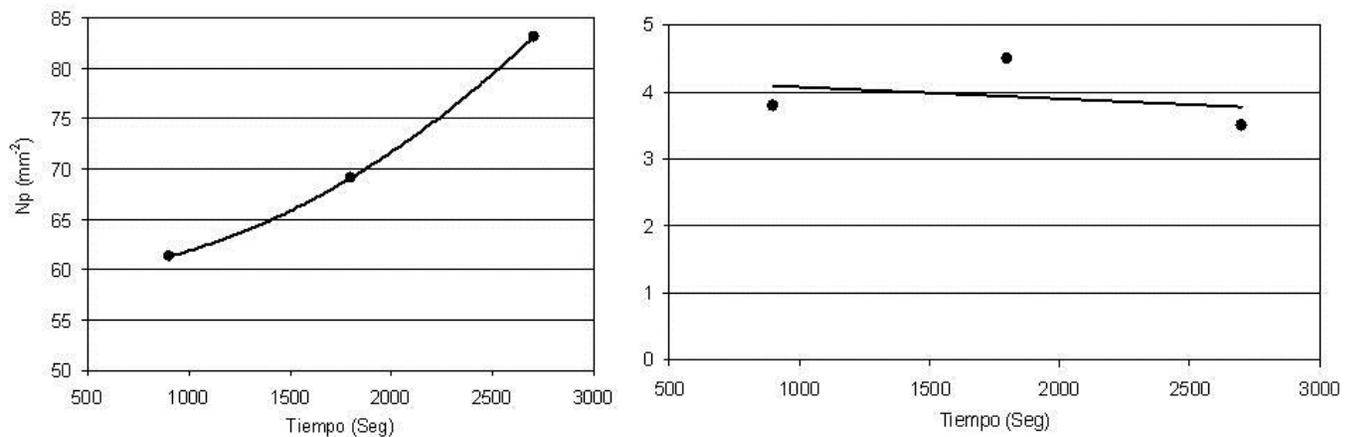


Figura 9. Curvas de densidad de picaduras (N_p) y diámetro de picadura vs. tiempo de OCARP.

por transporte de iones metálicos hacia la interfaz película-solución a través de la misma bajo un campo eléctrico del orden de varios megavolts por centímetro. En base a este modelo se ha demostrado que sobre una superficie pasiva a la cual se le rompe instantáneamente la película pasiva (Scratch test), existe una relación lineal entre el logaritmo de la densidad de corriente anódica que circula por el sistema para reconstruir la capa pasiva y la inversa de la densidad de carga:

$$\log i(t) = A + cBV/q(t) \quad (1)$$

Los parámetros A y B están asociados a la energía de activación para la migración de los iones, V es la caída de potencial en la interfaz y c es una constante que depende de la aleación. El valor de la pendiente cBV resulta ser una medida cuantitativa de la velocidad de repasivación de una aleación en un medio determinado. Cuanto menor es el valor de cBV para un determinado sistema, mayor es la velocidad de repasivación de la aleación, la cual forma una película pasiva más delgada y protectora durante la repasivación [14].

Considerando el modelo anterior, se procedió a medir la cinética de repasivación del acero inoxidable dúplex SAF2205 y sus fases constituyentes en forma separada graficando el logaritmo de la densidad de corriente anódica versus la inversa de la densidad de carga (Figura 9). De los datos obtenidos se calculó la pendiente cBV para cada electrodo (Tabla 2).

Tabla 2: Valores cBV para SAF2205 y electrodos monofásicos.

cBV	Valor (cm^2/C)	Coef. Corr.
SAF 2205	0,00138	0,98
EMF	0,00096	0,95
EMA	0,00191	0,95

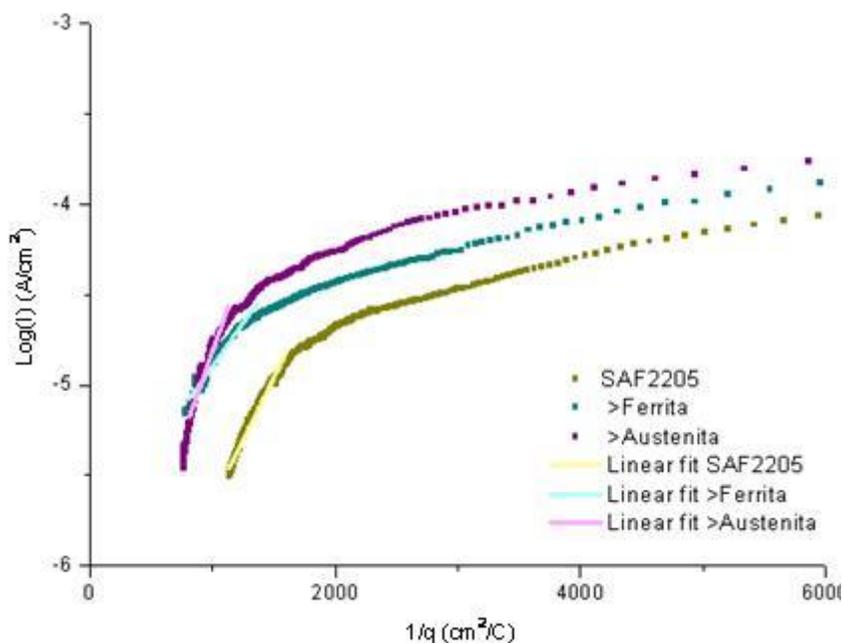


Figura 9. Curvas de log i vs. $1/q$ para SAF2205, EMF y EMA.

3.4 Par galvánico entre electrodos monofásicos.

Con el objetivo de evaluar la polarización galvánica entre las dos fases constituyentes del acero SAF2205 en el electrolito de trabajo de la línea de electrocincado, se procedió a armar una celda electrolítica con los EMF y EMA y medir la diferencia de potencial que se genera entre ellos inmersos en solución LEZ a 50°C. El resultado de dicha experiencia fue que el EMA se mantuvo 0,1 V anódico respecto del EMF. Este hecho es concordante con lo observado en los electrodos tratados con OCARP y en los rodillos corroídos en operación en donde la fase austenítica es la que se corroe preferentemente.

4 CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en el presente trabajo permiten avanzar en la comprensión del mecanismo de corrosión de un acero inoxidable dúplex en medio ácido no oxidante sometido a oscilaciones periódicas de potencial electroquímico. De los resultados se infiere que la fase austenítica se mantiene a potenciales electroquímicos anódicos respecto de la fase ferrítica en el electrolito de trabajo de una línea de electrogalvanizado en medio ácido y que la cinética de repasivación de la fase austenítica es algo inferior a la ferrítica. Estos hechos permitirían explicar que frente a repasivaciones cíclicas durante el giro de los rodillos conductores de una línea de electrocincado prevalezca la disolución de la austenita a expensas de la protección de la ferrita.

Agradecimientos

Los autores del trabajo agradecen a la CICPBA y al CONICET por el apoyo económico brindado para su ejecución.

5 REFERENCIAS

- [1] R. Rebak, 1997. Proceedings of CORROSION 97, paper # 264. NACE International, New Orleans.
- [2] H. Townsen, R. Steinbicker, Y. Yau, 1990. Corrosion of Stainless Steel Conductor Rolls in a Continuous Sheet Electro galvanizing Line. Corrosion Vol. 46, N° 5 418-423.
- [3] W.A. Egli, P. Sere, S. Bruno y H.A. Lazzarino. Corrosión de rodillos conductores en líneas de cincado electrolítico. 11° Congreso Binacional de Metalurgia y Materiales, SAM/CONAMET 2011, Rosario, Argentina, 2011.
- [4] Wen-Ta Tsai, Jhen-Rong Chen. Galvanic corrosion between the constituent phases in duplex stainless steel. Corrosion Science 49 (2007) 3659–3668.
- [5] Uhlig's Corrosion Handbook. Second Edition by R. Winston Revie. 2000 John Wiley & Sons Inc.
- [6] ASM HANDBOOK, Volume 13B, Corrosion: Materials. 2005.
- [7] ASM HANDBOOK, Volume 13C, Corrosion: Environments and Industries. 2006.
- [8] R. Rebak, 1998. Zinc based coating Systems: Production and Performance. Edited by F. E. Goodwin. The Minerals, Metals & Materials Society. USA.
- [9] M. Femenia, J. Pan, C. Leygraf, P. Luukkonen. In situ study of selective dissolution of duplex stainless steel 2205 by electrochemical scanning tunnelling microscopy. Corrosion Science 43 (2001) 1939–1951.
- [10] Chan-Jin Park, Hyuk-Sang Kwon. Effects of aging at 475°C on corrosion properties of tungsten-containing duplex stainless steels. Corrosion Science 44 (2002) 2817–2830.
- [11] I-Hsuang Lo, Yan Fu, Chang-Jian Lin, Wen-Ta Tsai. Effect of electrolyte composition on the active-to-passive transition behavior of 2205 duplex stainless steel in H₂SO₄/HCl solutions. Corrosion Science 48 (2006) 696–708.
- [12] Chan-Jin Park, Hyuk-Sang Kwon. Comparison of Repassivation Kinetics of Stainless Steel in Chloride Solution. METALS AND MATERIALS International, Vol.11 No.4 (2005), pp. 309-312.
- [13] N. Cabrera, N.F. Mott. Theory of the oxidation of metals. 1949 Rep. Prog. Phys. 12 163
- [14] Eun-Ae Cho, Chin-Kwan Kim, Joon-Shick Kim, Hyuk-Sang H. Kwon. Quantitative analysis of repassivation kinetics of ferritic stainless steel based on the high field ion conduction model. Electrochemical Acta 45 (2000) 1933-1942.