



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES

ESTUDIO COMPARATIVO ENTRE DOS ACEROS
AUSTENITICOS MEDIANTE LA TECNICA EPR
(REACTIVACION ELECTROQUIMICA
POTENCIOCINETICA)

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERA QUIMICA METALURGICA
P R E S E N T A
ANGELICA NOHELIA GUILLEN MENDEZ



MEXICO, D.F.

1997

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO

Presidente : Prof. JUAN GENESCÁ LLONGERAS.
Vocal : Prof. SERGIO GARCÍA GALÁN.
Secretario : Prof. CARLOS ROSENDO ARGANIS JUÁREZ.
1er Suplente : Prof. CARLOS RODRÍGUEZ RIVERA.
2do Suplente : Prof. JORGE ANTONIO GONZÁLEZ SÁNCHEZ.

Sitio donde se desarrollo el tema :
Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares.
Laboratorio de Corrosión Edificio "D", Facultad de Química UNAM.



M. en C. CARLOS ROSENDO ARGANIS JUÁREZ.

Asesor del Tema.



Dr. FRANCISCO JAVIER RODRÍGUEZ GÓMEZ

Supervisor Técnico.



ANGÉLICA NOHELIA GUILLÉN MÉNDEZ.

Sustentante.

DEDICADA:

Con Profunda Admiración y Respeto a mis Padres:

Rosa María Méndez Sandoval y José Luis Guillén Domínguez

Gracias por su dedicación, gran amor y porque me han dado la oportunidad de elegir el sendero que he deseado y me han apoyado con su ejemplo de Fortaleza, Trabajo, Paciencia y Bondad para superar siempre los obstáculos que por azares de la vida nunca dejarán de aparecer.

Con Cariño a mis Hermanos

Juan Edgar, María Elena, Yenia Luisa, Andrés y José Luis con quienes a lo largo de la vida he compartido tanto alegría y felicidad como desvelos y momentos difíciles que siempre superamos.

A Scarlett y Wendy que Enriquecen la vida de nuestro Hogar.

Con Aprecio a mis Tíos:

Especialmente a Rosario Méndez, Enrique y Graciela Guillén y a Gregoria Velazco.

A la Memoria de:

Mi Bisabuelo Felipe Guillén de la Rosa
y Mis Padrinos Calixto y Felicitas
por el cariño que me brindaron mientras estuvieron conmigo

A mis Maestros:

Especialmente a Lilia Estrada, Omar Paredés, Román Alcalá, Pedro meza, Víctor Coreno y Faustino Juárez que desde pequeña han contribuido en mi educación y formación.

Pero sobre todo a Mi Querido Profesor Carlos A. que además de eso me brindó su sincera amistad.

A mis Amigos y Compañeros:

Cristina de la Peña, en quien siempre he tenido una gran amiga.

José Francisco Cortés y Luis Gonzaga, Gracias por su Valentía y gran apoyo con el que me demostraron su valiosa amistad cuando más lo necesité.

Adela Martínez por ser una jovencita tan jovial, generosa y sincera.

A mis compañeros del CCH y de la Facultad de las generaciones 88, 89, 90, 91, y 92 especialmente a Lilia Colín, Antonio Ramírez, Isidro Pérez, Cristina Hernández, Brenda Ángeles, Elizabeth Sánchez, Héctor Cruz, Juan Solorzano, Carlos Castillo, Carlos Cuevas, Noel Menera, Alberto Frías, Rubén Saldivar, Daniel Gómez, Jacinto Méndez y Hugo Mozqueda.

Al Creador del Universo

De lo más Profundo de mi Corazón doy Gracias a Dios, porque he tenido la suerte de conocer a personas que como un diamante han ido labrando y puliendo mi existir para asimilar la luz que me transmiten y a su vez reflejarla dando brillo. También por permitirme cumplir una etapa más del largo camino que aún me falta por seguir.

Con Todo mi Amor:

A mi adorado A. De la G. que nunca me ha abandonado y por ese gran esmero conque siempre me protege.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México por concederme el honor de tener una formación dentro de ella.

Al Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares por haberme aceptado como una de sus Becarias permitiéndome así el uso de sus instalaciones.

Al M. en C. Carlos R. Arganis Juárez por darme la oportunidad de trabajar con él y aprender cosas útiles y básicas para un profesionista.

Al Ing. Carlos Rodríguez Rivera que me permitió trabajar en el Laboratorio de Corrosión en la realización de mi Servicio Social y en la preparación inicial de esta Tesis

A la Biol. Guillermina González Mancera por el uso del Microscopio Electrónico de Barrido.

Al Dr. Juan Genescá Llongueras por el apoyo brindado tanto como estudiante como en la presentación de este trabajo en el III Congreso Internacional de Materiales del Tecnológico de Saltillo.

Al Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez por la accesibilidad con la que me permitió realizar el Proyecto que dio origen a esta Tesis.

A la Gerencia de Ciencia de Materiales de ININ

Al Dr. Eligio Orozco M. Por su apoyo para la aceptación de este trabajo en ININ

Al Ing. Francisco J. Merino Caballero, al Ing. Miguel E. Gachuz Méndez y a la Ing. Ángeles del C. Díaz Sánchez, por esos valiosos consejos y detalles que me ayudaron durante la realización de esta Tesis.

A los Técnicos Felipe Juárez y Teresa Nava por su colaboración en la realización de las Metalografías y pruebas electroquímicas.

Al personal de ININ, a todo el Departamento de Síntesis y Caracterización de Materiales y a mis compañeros Becarios por permitirme compartir gratas experiencias no solo de trabajo sino también de celebración principalmente a Laurita A., Gerardo B., Eduardo R., Rogelio H., Víctor H., Nachito, Pedrito, Juanita M., Carmen, Judith H., David H., Jorge, Antonio, José, Jesús, Alejandro A., Víctor V., y Luis Z.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
OBJETIVOS	4
CAPITULO I CONCEPTOS TEÓRICOS	5
I.1 Electroquímica de la Corrosión	5
I.2 Polarización	7
I.2.1 Mediciones de Polarización	8
I.2.2 Tipos de Polarización	10
I.2.3 Diagramas de Evans	13
I.3 Métodos electroquímicos para Determinar la Velocidad de Corrosión	13
I.3.1 Método de Extrapolación de Tafel	14
I.3.2 Método de Medida de la Resistencia a la Polarización.	15
I.4 Pasividad	17
I.4.1 Comportamiento de los Pasivadores.	19
I.4.2 Teorías de la pasividad.	20
I.4.3 La pasividad en las aleaciones	21
I.4.4 Acción de los iones cloruro, pilas activas-pasivas	22
I.5 Aceros inoxidables Austeníticos	24
I.6 Corrosión Intergranular	24
I.6.1 Corrosión Intergranular en Aceros Inoxidables	26
I.6.2 Corrosión en Aceros Inoxidables Austeníticos	26
I.6.3 Teoría del Empobrecimiento de Cromo	28
I.6.4 Teoría de la Segregación de Solutos	28
I.6.5 Remedios para evitar la Corrosión Intergranular	30
I.7 Agrietamiento por Corrosión Bajo Tensión	31
I.7.1 Mecanismo de Agrietamiento por Corrosión Bajo Esfuerzo	33
I.7.2 Medidas para Reducir o Eliminar el Agrietamiento	37
I.8 Problemática en Plantas	38
CAPITULO II TÉCNICAS DE ESTUDIO Y ANÁLISIS	41
II.1 Norma ASTM A-262	41
II.1.1 Prueba A Ensayo de Ácido Oxálico	41
II.1.2 Prueba B Ensayo de Sulfato Férrico	45
II.2 Técnicas de Reactivación Electroquímica Potenciocinética EPR	48
II.2.1 Equipo para los ensayos EPR	49
II.2.2 Ensayo EPR-SL	50
II.2.3 Ensayo EPR-DL	52
II.2.4 Efectos de la Velocidad de Barrido	55
II.2.5 Efectos del Acabado Superficial	56

II.2.6 Efectos de la Temperatura de la Solución	57
II.2.7 Efectos de la Concentración de KSCN	58
II.2.8 Efectos del Tamaño de Grano y Grado de Deformación	59
II.2.9 Criterios de Evaluación para EPR-SL	61
II.2.10 Criterios de Evaluación para EPR-DL	63
II.3 Polarización Cíclica	65
II.3.1 Mecanismo de Corrosión por Picaduras	67
II.3.2 Norma ASTM G-61	70
II.4 Prueba SSRT	74
II.4.1 Equipo Necesario	75
II.4.2 Procedimiento de Prueba	77
II.4.3 Evaluación de las Pruebas SSRT	78
CAPITULO III DESARROLLO EXPERIMENTAL	80
III.1 Material Equipo y Reactivos Utilizados	80
III.2 Etapa 1 Estudio el Metal Base	81
III.2.1 Preparación inicial de los Especímenes	81
III.2.2 Desarrollo de las Técnicas Electroquímicas	81
III.2.3 Desarrollo de las Pruebas ASTM A-262	82
III.3 Etapa 2 Aplicación de la Evaluación en Material con Soldadura	83
III.3.1 Desarrollo de la Técnica SSRT	83
III.3.2 Desarrollo de las otras Técnicas Electroquímicas	84
III.3.3 Velocidad de Corrosión	84
CAPITULO IV ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS	85
IV.1 Técnica EPR-SL	85
IV.2 Técnica EPR-DL	89
IV.3 Prueba A 262-A	92
IV.4 Prueba A 262-B	93
IV.5 Comparación entre EPR-SL, EPR-DL y ASTM A262-A	94
IV.6 Prueba SSRT	96
IV.7 Prueba de Polarización Cíclica	98
IV.8 Prueba de Polarización Anódica	100
IV.9 Prueba de Evans -Tafel	100
IV.10 Prueba de Resistencia a la Polarización	101
CAPITULO V CONCLUSIONES	102
CAPITULO VI BIBLIOGRAFÍA	135

INTRODUCCIÓN

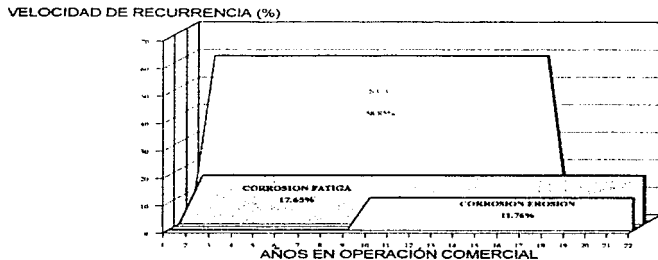
A través de los años se han usado todo tipo de aceros en la industria, en algunos casos aceros inoxidable, ya que estos tienen ciertas características que los hacen más resistentes a la corrosión, al desgaste y al uso riguroso, sin embargo no están exentos de sufrir cierto tipo de fallas como corrosión bajo esfuerzo, picaduras, y agrietamientos, entre otras. Por ello es importante el estudio de la corrosión, en primer lugar por el aspecto económico que involucra pérdidas de material producidas por desgaste progresivo ó rotura repentina de tuberías, recipientes, componentes metálicos de máquinas, estructuras marinas, etc, que según un estudio realizado en Abril de 1995 ascienden a \$300 billones de dólares al año solamente en la Unión Americana¹. En segundo lugar hay que considerar la conservación de los recursos naturales, aplicada en principio a los metales, cuya reserva mundial es limitada, su consumo incluye las correspondientes pérdidas de reservas de energía y agua que acompañan a la producción y montaje de estructuras metálicas. Sin olvidar el consiguiente ahorro de potencial humano que se emplea en reconstruir y diseñar los equipos metálicos corroídos que de otra manera se utilizaría para otros fines útiles a la sociedad.

Los aceros inoxidable más utilizados son los del tipo Austenítico, en este caso se hará un estudio sobre dos usados en la industria nuclear que son parte de gran cantidad de sistemas, estructuras y componentes de plantas de energía.

La corrosión bajo esfuerzo (SCC) por sus siglas en Inglés Stress Corrosion Cracking, asociada con la corrosión intergranular (CIG) han sido causantes de un gran número de fallas en reactores nucleares de todo el mundo^{2,3}, porque en ciertos intervalos de temperatura el acero sufre de sensibilización, fenómeno en el cual se precipitan carburos de cromo en el límite de grano, que lo fragilizan.

En reactores de agua en ebullición (BWR) cuyos componentes principales están fabricados de acero AISI 304, la sensibilización por precipitación de carburos de cromo es más frecuente. La Unión Soviética exportó a otros países reactores tipo (VVER) ("Veronez Voda Energetic Reactor" en checo) que son equivalentes a los reactores de agua presurizada (PWR), en los cuales se usó acero tipo 08Ch18N10T equivalente al acero AISI 321 que es estabilizado con titanio para evitar que se sensibilice a la corrosión intergranular, sin embargo, recientemente se ha presentado corrosión bajo esfuerzo en este tipo de reactores ^{4,5,6}

Según estudios realizados por algunos investigadores⁷, la corrosión bajo esfuerzo es el mecanismo de corrosión que se presenta con más frecuencia en plantas nucleares, después le sigue la corrosión por fatiga y luego por erosión ver figura 1.



Se han establecido métodos tanto destructivos como no destructivos para la evaluación y predicción de este tipo de corrosión, entre los más precisos se encuentran las pruebas electroquímicas que son cuantitativas y no destructivas por lo que pueden evaluar

y predecir a tiempo si existe sensibilización a la corrosión intergranular bajo esfuerzos en los reactores nucleares y así evitar accidentes que en estos casos serían de magnitud catastrófica.

En la figura 2 se muestra una comparación de los incidentes debidos a grietas en tuberías durante el período de 1975 a 1983, en centrales nucleares de agua en ebullición BWR, se entiende por "incidentes debidos a grietas" a la identificación de las mismas basada en exámenes llevados a cabo mediante ultrasonido, líquidos penetrantes, metalografía destructiva o reporte de fugas^{8,9}.

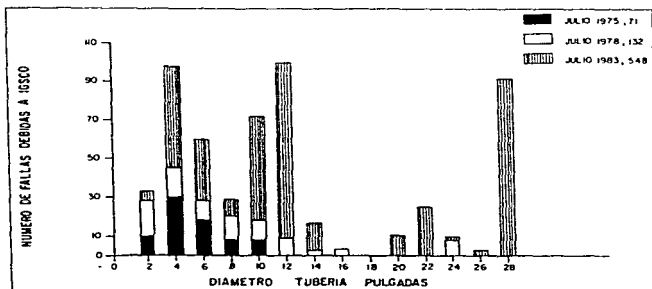


Figura 2 Fallas por corrosión intergranular bajo esfuerzo (IGSCC) en tuberías de diferentes diámetros de centrales nucleares de agua en ebullición (BWR).

En México las técnicas EPR de simple y de doble barrido han sido efectivas para determinar la corrosión intergranular, sin embargo, solo es utilizada en el ESQIE-IPN¹⁰ y en el ININ a nivel de investigación, ININ también proporciona servicios de este tipo a particulares, por eso sería conveniente difundirla para que sea utilizada por más grupos e instituciones que realicen estudios sobre IGSCC en aceros inoxidables, ya que estos se emplean en la industria convencional.

OBJETIVOS

Los objetivos de este trabajo son:

Estudiar dos tipos de aceros inoxidables Austeníticos: AISI 304 y 08Ch18N10T (equivalente a AISI 321) que son utilizados en reactores nucleares tipo BWR y VVER respectivamente, mediante las técnicas EPR-SL y EPR-DL y determinar cual técnica es mejor.

Comparar ambos aceros utilizando las técnicas antes mencionadas, determinar cual presenta mayor susceptibilidad a ser sensibilizado y corroborar estos resultados con los de otras técnicas alternativas aplicadas a los mismos aceros.

Determinar la susceptibilidad a la corrosión bajo esfuerzos por medio de la técnica SSRT en un acero del tipo 304 y en un acero 08Ch18N10T, ambos con soldadura realizada con procedimientos reales colocándolas en un medio acelerado para su evaluación comparativa.

CAPITULO I

CONCEPTOS TEORICOS

I.1 ELECTROQUÍMICA DE LA CORROSIÓN

Corrosión es el ataque destructivo de un metal por reacción química o electroquímica con su medio ambiente. Los daños causados por medios físicos no se denominan corrosión sino erosión, abrasión o desgaste. En algunos casos el ataque va acompañado de daños físicos y entonces se denomina corrosión erosión, desgaste corrosivo o corrosión por fricción. Esta definición no incluye a los materiales no metálicos ya que algunos, como los plásticos pueden hincharse o agrietarse, la madera abrirse o pudrirse y esto no es corrosión.

Muy pocos metales existen en la naturaleza en estado elemental y la conversión de un compuesto metálico en el elemento puro exige, normalmente, una gran cantidad de energía. Hablando en términos generales, el estado combinado de un metal puede considerarse como la forma estable del mismo, por lo que un elemento puro tenderá a convertirse en un compuesto, es decir, tenderá a corroerse. Para efectos prácticos, es casi imposible eliminar la corrosión, el secreto de la ingeniería en este campo radica más en su control que en su eliminación, siendo necesario conocer que factores la inician¹¹.

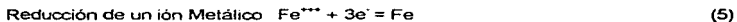
La corrosión metálica es siempre un proceso electroquímico que se manifiesta por la acción de un medio ejercida sobre un metal, por lo cual, es importante conocer la naturaleza básica de estas reacciones. Se define una reacción electroquímica como una reacción química que involucra la transferencia de electrones e involucra la oxidación y la reducción.

Reacciones Anódicas: Durante el ataque corrosivo, la reacción anódica es siempre la oxidación del metal, es decir hay una producción de electrones y un aumento en la valencia (usualmente de cero a algún valor positivo)



La oxidación de un metal M produce un ion con un metal de valencia n^{+} y la liberación de n electrones que dependerán de la naturaleza del metal.

Reacciones Catódicas: Durante la corrosión de metales se encuentran varias reacciones catódicas como estas:



Todas las reacciones anteriores consumen electrones y reducen su valencia, por lo tanto son reacciones de reducción.

Todas las reacciones de corrosión son simplemente combinaciones de una o más de las reacciones catódicas anteriores, juntamente con una reacción anódica similar a la ecuación (1). Por lo tanto casi todo caso de corrosión metálica puede ser reducido a estas seis ecuaciones ya sea en forma unitaria o en combinación. Durante la corrosión también

puede producirse más de una reacción de oxidación y de reducción. Por ejemplo durante el ataque sobre una aleación los átomos de los metales componentes entran en la solución como sus iones respectivos. Por lo tanto durante la oxidación de una aleación Cromo-hierro, se oxidan tanto el cromo como el hierro. Así mismo sobre la superficie del metal puede producirse más de una reacción catódica.

1.2 POLARIZACIÓN

En la sección anterior ya se ha proporcionado el concepto básico de la tendencia a la corrosión de los metales. Sin embargo es de mayor interés conocer la extensión y rapidez a la que ocurren estas reacciones que la producen. Algunos metales que son muy activos como el Al, Mn etc., reaccionan con tal lentitud que llegan a ser más resistentes en algunos medios que otros metales que tienen menor tendencia a reaccionar, esto no indica que los criterios de equilibrio estén mal, por el contrario, el acceso fundamental a los estados de no-equilibrio y al cálculo de las velocidades de corrosión comienzan con la consideración primaria de que el equilibrio ha sido alterado. Por lo tanto, en general se debe conocer el estado de equilibrio del sistema antes de poder valorar los diversos factores que entran en la velocidad a la cual el sistema tiende hacia el equilibrio esto es, se corroe.

Un electrodo deja de estar en equilibrio cuando una corriente neta fluye a o desde su superficie. El potencial medido de tal electrodo se altera en una extensión que depende de la magnitud de la corriente externa y de su dirección.

La dirección del cambio de potencial siempre se opone a la alteración del equilibrio, por eso, se opone al flujo de corriente, tanto si la corriente se aplica desde una fuente exterior o si es de origen galvánico. Por ejemplo cuando en una pila galvánica fluye corriente, el potencial del ánodo se hace siempre más catódico y el del cátodo siempre

más anódico y así la diferencia de potencial disminuye. Una pila galvánica es la combinación de dos electrodos diferentes sumergidos en un electrolito. La magnitud de la variación de potencial causado por la corriente neta aplicada o extraída de un electrodo, medida en voltios, se denomina polarización.

Es decir, la polarización es el comportamiento del sistema fuera del equilibrio y además sirve para saber que tan rápida es una reacción fuera de este.

1.2.1 Mediciones de Polarización

Se debe tener una celda electroquímica para realizar cualquier medida de polarización. Esta celda se compone de un sistema de tres electrodos en un recipiente con electrolito: Un electrodo va a ser polarizado (generalmente es nombrado electrodo de trabajo), de un electrodo auxiliar va a provenir la corriente que va a polarizar al electrodo de trabajo (denominado también contraelectrodo) ambos con respecto a un electrodo de referencia colocado sobre una sonda o puente salino (llamado algunas veces capilar Luggin)¹², como se muestra en la figura 3 :

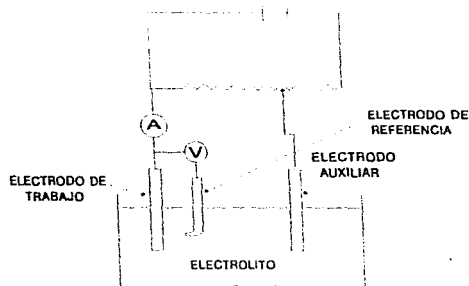


Fig.3 Esquema Elemental de un Circuito con tres electrodos

El puente salino se debe colocar muy cerca de la superficie del electrodo de trabajo con el fin de disminuir al máximo los potenciales extraños producidos por la caída de Potencial debido a la resistencia del electrolito (IR). Se registra el valor del potencial del electrodo de trabajo con respecto al de referencia para cada uno de los valores de corriente leídos en el amperímetro, dejando transcurrir tiempo suficiente para conseguir condiciones estables. La polarización del electrodo de trabajo, sea ánodo o cátodo, se registra en Volts, con respecto al electrodo de referencia, para diferentes valores de densidad de corriente. Este método se conoce como método directo para la medida de polarización y es el que normalmente se utiliza en los estudios de corrosión.

El grado de polarización en el ánodo se puede medir restando el potencial de equilibrio al potencial electronegativo (potencial anódico); y en el cátodo restándose al potencial electropositivo (potencial catódico):

$$\eta_a = E_a - E_{eq} \qquad \eta_c = E_c - E_{eq} \qquad (7) \text{ y } (8)$$

La polarización total de un sistema va a estar dada por la suma de los diferentes tipos de polarización:

$$\eta = \sum \eta_c + \eta_A + \eta_O \qquad (9)$$

donde: η_c = Polarización por Concentración o Difusión
 η_A = Polarización por Activación o Transferencia de Carga
 η_O = Polarización por caída ohmica.

1.2.2 Tipos de Polarización

Existen tres tipos diferentes de polarización: Polarización por concentración, polarización por activación y caída de iR .

Polarización por concentración (η_c): Esta se refiere al retraso de una reacción electroquímica como resultado de cambios de concentración en la solución adyacente a la superficie del metal. Si polarizamos catódicamente, a medida que aumenta la intensidad de corriente, más pequeña será la concentración del ión en la superficie del electrodo de trabajo por lo tanto mayor es la polarización correspondiente. Cuando el valor de la concentración en la superficie se acerca a cero, la polarización por concentración infinita está próxima y la correspondiente densidad de corriente producida por el límite más bajo de concentración se denomina "densidad de corriente límite". Sin embargo, cuando se polariza anódicamente, entonces la concentración del ion en la proximidad de la superficie del electrodo de trabajo será mayor que en el seno de la solución. Bajo estas condiciones, la reacción estará controlada por la velocidad de difusión de los iones o desde la superficie del electrodo. La polarización por concentración predomina usualmente cuando la concentración de las especies activas es baja. Cuando la corrosión esta controlada por este tipo de polarización cualquier cambio que aumente la difusión de las especies activas aumentará la velocidad de corrosión. Es importante mencionar que este tipo de polarización decrece con la agitación del electrolito, mientras que en los otros dos tipos de polarización que se mencionan a continuación no tiene efecto alguno la agitación.

Polarización por activación (η_a): Es la polarización también denominada química causada por una reacción lenta del electrodo, o sea, por el retraso de la reacción debido a poca energía de activación. La velocidad a la cual se reducen los iones será una función de varios factores incluyendo la velocidad de la transferencia de electrones al ión en la superficie del electrodo. Por lo tanto existe una velocidad inherente para esta reacción

dependiendo del metal particular, concentración de iones y la temperatura del sistema. La polarización por Activación es usualmente el factor de control durante la corrosión en ácidos fuertes. El ejemplo más importante es el de la reducción del ión hidrógeno en un cátodo, este fenómeno de polarización también es conocido como sobretensión de hidrógeno. También tiene lugar una pronunciada polarización por activación con descarga de OH⁻ en el ánodo acompañada de desprendimiento de oxígeno. Este tipo de polarización también es característico de la deposición o la disolución de iones metálicos. El valor puede ser pequeño para los metales de no transición como Ag, Cu, o Zn pero es mayor para los metales de transición como Co, Fe, Ni, Cr, etc. La polarización por activación η_A de cualquier clase aumenta con la densidad de corriente.

La polarización η_A , de cualquier clase aumenta con la densidad de corriente i , de acuerdo con la ecuación de Tafel deducida a partir de la ecuación de Butler-Volmer:

$$\text{Ecuación de Butler-Volmer} \quad i = i_0 \left(\exp \frac{\alpha n F \eta_A}{RT} - \exp \frac{-\alpha n F \eta_c}{RT} \right) \quad (10)$$

Donde:

i = Densidad de Corriente

i_0 = Densidad de Corriente de Intercambio o en el equilibrio

α = Coeficiente de Transferencia de Carga anódico o catódico

n = Número de electrones

F = Constante de Faraday

η = Sobrepotencial anódico o catódico

R = Constante de los gases

T = Temperatura absoluta

$$\text{Ecuación de Tafel} \quad \eta = \frac{\beta}{i_0} \log i \quad (11)$$

Donde β e i_0 son constantes para un metal y un medio dados, y ambas dependen de la temperatura. La corriente de intercambio, i_0 , representa la densidad de corriente equivalente a las reacciones iguales anódicas y catódicas que tienen lugar en el electrodo en equilibrio.

Caída de iR (η_u): Las medidas de polarización incluyen el concepto denominado Caída de potencial óhmico, que se produce a través de la porción del electrolito que rodea al electrodo o de la película superficial del producto de la reacción con el metal formado sobre la superficie, o por ambas causas. Esta contribución a la polarización es igual a iR , donde i es la densidad de corriente y R igual a l/k representa el valor en ohms del trayecto de la resistencia de 1 cm^2 de longitud y conductividad específica. El producto iR decae simultáneamente con la desconexión de la corriente, mientras que la polarización por concentración y la polarización por activación decaen, por lo general a determinadas velocidades.

Cuando la polarización tiene lugar principalmente en el ánodo, se dice que está controlada anódicamente, pero cuando tiene lugar en el cátodo se dice que la velocidad de corrosión está controlada catódicamente. El control de corrosión por resistencia del medio ocurre cuando la resistencia del electrolito es tan alta que la corriente resultante no es suficiente para polarizar de manera apreciable los ánodos o los cátodos. Es común que la polarización ocurra con cierto grado tanto en los ánodos como en los cátodos. Esta situación se describe como control mixto. Cabe señalar que la polarización es muy útil para control de corrosión, para mediciones de velocidad de corrosión y en principio se utiliza para la protección catódica.

1.2.3 Diagramas de Evans

En esencia, un diagrama de Evans está constituido por la representación de las curvas corriente-potencial o $\log |i|$ -potencial (también denominado diagrama de Evans-Tafel) para los procesos anódico y catódico sobre el mismo. En la figura 4 tenemos la forma de los diagramas y en ellos, el cálculo del potencial y de la corriente de corrosión es inmediato, pues está determinado por el punto de intersección entre las dos gráficas, o punto en el que la corriente anódica es igual a la catódica.

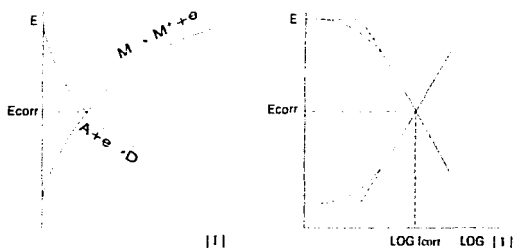


figura 4 Diagrama de evans

1.3 MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS PARA DETERMINAR LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN

Es muy importante disponer de métodos rápidos y seguros para la medición de la velocidad de corrosión, especialmente a lo que se refiere a aplicaciones prácticas. Dada la naturaleza electroquímica de los procesos de corrosión, se han aplicado diferentes técnicas electroquímicas de medida con el objeto de determinar la velocidad de corrosión.

Todos los métodos electroquímicos están basados en las leyes de Faraday, que relacionan el flujo de masa por unidad de área.

$$W = I k t \quad (12)$$

Donde:

W = Peso del metal reaccionante

I = Intensidad en Amperios

t = Tiempo en segundos

k = Constante llamada Equivalente Electroquímico en g/Coulomb

1.3.1 Método de Extrapolación de Tafel:

La extrapolación de las rectas de Tafel anódica y/o catódica correspondiente a una reacción de corrosión controlada por transferencia de carga, permite determinar la densidad de corriente de corrosión i_{cor} , en el potencial de corrosión, $E = E_{cor}$

$$\eta = \beta \frac{\text{Log } i}{\text{Log } i_{cor}} \quad \text{ó} \quad \eta = \beta (\text{Log } i - \text{Log } i_{cor}) \quad (13)$$

La velocidad de corrosión puede calcularse entonces mediante la siguiente expresión:

$$\text{Velocidad de Corrosión (mpy)} = (0.13)(i_{cor})(P.E.)/d \quad (14)$$

Donde: mpy = milipulgadas por año.

P.E. = Peso Equivalente.

d = Densidad en gramos/cm³.

i_{cor} = Densidad de corriente de corrosión en A/cm².

β = La pendiente de Tafel.

La ecuación anterior corresponde a la forma general $y = \beta x + a$. Luego, una representación gráfica en η vs. $\log I$. Por lo general se expresan en unidades de mV/década.

La ecuación de Tafel es una aproximación de la ecuación general de una reacción electroquímica controlada por el proceso de transferencia de carga.

$$i = i_{\text{corr}} \left(\exp \left(\frac{\alpha n F \eta_a}{RT} \right) - \frac{(-1-\alpha) n F \eta_c}{RT} \right) \quad (15)$$

En muchos sistemas que presentan corrosión uniforme en medio ácido, las velocidades de corrosión determinadas por este método presentan una buena concordancia con los resultados obtenidos por las mediciones de pérdida de peso. Sin embargo, en los sistemas que contienen oxígeno en soluciones de ácido débil, neutras o alcalinas, la densidad de corriente de corrosión viene determinada por el proceso de reducción del oxígeno, el cual está controlado por difusión.

1.3.2 Método de Medida de la Resistencia a la Polarización.

La resistencia de polarización, R_p , se define como la Tangente a la curva de polarización en el potencial de corrosión, E_{corr} . En el caso de una reacción sencilla controlada por transferencia de carga, la corriente de corrosión está relacionada con la R_p por la ecuación de Stern-Geary.

$$i_{\text{corr}} = \frac{\beta_a \beta_c}{(\beta_a + \beta_c) a} \quad \frac{1}{R_p} \quad R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I} \quad (16) \text{ y } (17)$$

$$B = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3 (\beta_a + \beta_c)} \quad (18)$$

Donde: β_a = Pendiente de Tafel de la reacción anódica.
 β_c = Pendiente de Tafel de la reacción catódica.
 a = Área.
 I_{cor} = Corriente de corrosión.
 R_p = Resistencia a la polarización.
 B = Constante de la ecuación de Stern-Geary.

El principio de esta técnica es sencillo. Si se aplica un pequeño Voltaje ($E = 5-20$ mV) a un metal que se corroe, se produce un desequilibrio eléctrico que se traduce en una corriente eléctrica medible, a partir de cuyo valor se estima la velocidad de corrosión con un factor máximo de dos, derivado de la imprecisión con que se conoce la constante B cuando no se puede determinar experimentalmente. Esta falta de exactitud es la principal limitación del método, pero usualmente su margen de seguridad es completamente adecuado.

Por otra parte, tiene buena sensibilidad debido a la gran cantidad de electricidad necesaria para disolver un equivalente electroquímico y que la instrumentación actual permite acceder fácilmente a intensidades del orden de nA, es decir, a penetraciones de unos $10^2 \mu\text{m/año}$, muy inferiores a las tolerables en aplicaciones industriales.

Este método presenta algunas ventajas prácticas, de las cuales las principales son:

a) La posibilidad de conocer la velocidad de corrosión en el momento mismo en el cual se realiza la medida.

b) La rapidez en las medidas; su gran sensibilidad, posibilidad de registro y por tanto de seguir la evolución de la velocidad instantánea de corrosión en función de las condiciones de marcha del sistema, con la posibilidad de automatizarlo.

1.4 PASIVIDAD

Un metal propenso a corroer o a ser corroído es un metal activo¹³.

Un metal que es pasivo es aquel que es activo en la serie electroquímica, pero que no obstante sólo se corroe a velocidad muy pequeña, por lo que se puede decir que la pasividad es una pérdida de reactividad química de ciertos metales y aleaciones bajo condiciones ambientales específicas. Es la propiedad fundamental de la resistencia útil y natural a la corrosión de muchos metales estructurales, incluidos el aluminio, cromo y los aceros inoxidables. Algunos metales y aleaciones se pueden pasivar (formar una capa protectora) por exposición a medios pasivadores. Existen dos definiciones diferentes de pasividad, que actualmente están en vigor según los investigadores:

Definición 1: Un metal activo en la serie electroquímica o una aleación compuesta por metales del tal clase, se considera pasivo cuando su comportamiento electroquímico llega a ser el de un metal apreciablemente menos activo o metal noble. Aunque los potenciales de óxido-reducción de estos metales indiquen que deberán ser corroídos por soluciones ácidas.

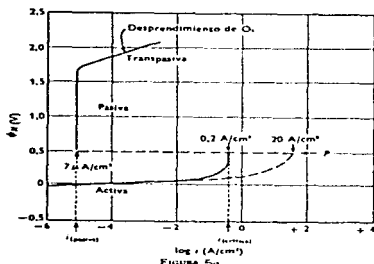
Definición 2: Un metal o aleación es pasivo si resiste substancialmente a la corrosión en un medio donde termodinámicamente hay una gran disminución de energía libre asociada con su paso desde el estado metálico a los apropiados productos de corrosión.

Dicho de otra manera, un metal es pasivo si al incrementar la concentración de un agente oxidante en una solución adyacente o fase gaseosa, la velocidad de oxidación, en ausencia de corriente externa, es menor que la velocidad a alguna concentración más baja del agente oxidante. Estas definiciones son equivalentes en las circunstancias en las que es aplicable la teoría electroquímica de la corrosión.

Por otra parte, podemos incluir bajo la definición 1, como ejemplo los metales Cr, Ni, Mo, Ti, aceros inoxidables, y otros metales y aleaciones todas las cuales se pasivan naturalmente en el aire. Los metales y aleaciones de esta clase manifiestan una marcada tendencia a polarizarse anódicamente. La polarización anódica pronunciada reduce las velocidades de reacción observadas, de tal manera que los metales comprendidos en la definición 1 cumplen también, por lo general con la definición 2 basada en las bajas velocidades de corrosión. Los potenciales de corrosión de los metales pasivos de la definición 1 tienden a acercarse a los potenciales catódicos de circuito abierto y por ello como componentes de pilas galvánicas manifestarían potenciales cercanos a los de los metales nobles.

A medida que el potencial se incrementa gradualmente, la corriente de polarización correspondiente puede alcanzar cualquier valor que se requiera para mantener el potencial predominante. Esto se puede realizar por medio de un aparato llamado potencióstato que ajusta automáticamente la corriente al potencial, en muchos casos por medio de un circuito electrónico apropiado. Ejemplo de una curva de polarización así obtenida, se incluye en la figura 5a, y se denomina curva de polarización potencióstática por contraste con una curva galvanostática, que se obtiene por medio del circuito mostrado en la figura 3 en el cual la corriente se mantiene constante y el potencial se deja variar a discreción.

La curva de polarización potencióstática (figura 5a) suministra más información que la curva Galvanostática (figura 5b) ya que la primera se acerca más al comportamiento real de los metales pasivos en las pilas Galvánicas.



Curvas potencioamperométricas de polarización anódica para hierro en SO_4H_2 1N.

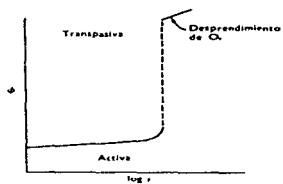


FIGURA 5b

Curvas galvanostáticas de polarización anódica para hierro en SO_4H_2 1N.

Figuras 5a y 5b

1.4.1 Comportamiento de los Pasivadores.

El pasivador se reduce sobre una gran área catódica de la superficie del metal en una extensión no menor de la que es necesaria para formar una película pasiva equivalente químicamente en las pequeñas áreas anódicas residuales. A su vez las pequeñas áreas pasivas adsorben pasivador haciendo de ese modo nobles a las áreas contiguas, pasivas o no pasivas, extendiendo así la pasividad. Cuando la película pasiva es completa actúa como cátodo en su totalidad y la reducción subsiguiente del pasivador prosigue a una velocidad mucho más baja, equivalente a la velocidad de rotura de la película pasiva continua. Puesto que la ruptura es acelerada por la presencia de cloruros y por las temperaturas elevadas el consumo de pasivador se incrementa de manera equivalente.

Los pasivadores como grupo, son agentes oxidantes inorgánicos que tienen la propiedad característica de reaccionar lentamente solo cuando están en contacto directo con el metal, pero se reducen con más rapidez por las corrientes catódicas. Por esta razón pueden ser primero adsorbidos por la superficie del metal, añadiendo cada punto de adsorción al área catódica. Cuanto más elevada es la concentración del pasivador, mayor es la rapidez de la adsorción y más pequeñas se hacen las áreas anódicas residuales; resulta pues obvio que esta situación favorece el aumento de polarización anódica y al fin la pasivación.

1.4.2 Teorías de la pasividad.

Los efectos de la pasividad generalmente son debidos a la formación de películas superficiales que actúan como barreras de la corrosión. Lo que no se sabe es la naturaleza o composición de esta película superficial. La razón de la confusión con respecto a la película pasiva es que es extremadamente delgada y frágil. La película es de 30 Å o menos de espesor y contiene cantidades considerables de agua, entonces cuando se retira o aísla esta película de la superficie metálica con propósitos de estudio, a menudo se deshidrata y sufre daños mecánicos y físicos.

Con respecto a la naturaleza de la película pasiva se manifiestan por lo común dos puntos de vista, algunos científicos creen que es una capa muy delgada de algún producto de reacción tal como óxido u otro compuesto que tiende a escudar al metal del electrolito, y que además es siempre una barrera de difusión, que reduce la velocidad de corrosión. A esta teoría también se le asigna algunas veces la denominación de "teoría de la película de óxido". Otros investigadores creen que es una capa adsorbida o quimisorbida. Una capa adsorbida es simplemente una película monomolecular de una sustancia tal como el oxígeno o algunas especies iónicas de la solución que desplazan a las moléculas de H₂O adsorbidas y reduce la velocidad de disolución anódica que implica la hidratación de los

iones del metal. O expresado de otra manera, la especie adsorbida disminuye la densidad de corriente de intercambio correspondiente a la reacción:



Aún una monocapa incompleta sobre la superficie puede tener efecto pasivante; de aquí se deduce que la película no puede actuar en primer lugar como un capa barrera de difusión. Este segundo punto de vista es llamado "teoría de pasivación por adsorción"¹⁴.

En aceros Inoxidables la resistencia a la corrosión se la proporciona una película superficial muy delgada de óxido con características auto-regenerativas para una gran variedad de ambientes⁹.

1.4.3 La pasividad en las aleaciones

Diversos metales, por ejemplo el Cr son por naturaleza pasivos cuando se exponen a la acción atmosférica y permanecen brillantes, sin empañarse durante años, en contraste con el Fe o el Cu que se corroen o empañan en poco tiempo. Las aleaciones cuyo metal base es el Fe que contienen un mínimo de 12% de Cr son conocidas como aceros inoxidables. La i_c crítica de pasivación de las aleaciones Fe-Cr es mínima en ese porcentaje de 12% de Cr ($2 \mu A/cm^2$), este valor es tan bajo que las corrientes de corrosión en medios acuosos aireados lo alcanzan o exceden con facilidad, lo que explica por que las aleaciones >12%Cr en Fe se autopasivan. Además la película pasiva se hace más estable con el contenido de Cr de la aleación como se ha discutido antes.

Las composiciones críticas basadas en datos de corrosión dependen del medio al cual se expongan las aleaciones metálicas. En las aleaciones de una sola fase homogénea la pasividad tiene lugar generalmente con y por encima de una composición química específica para cada aleación que también depende de cada medio. En la mayor parte de los medios, la pasividad se establece en la composición de aleación crítica o cerca de ella, a la que corresponde la mínima gama de valores de $i_{c,crit}$. La densidad de

corriente crítica $i_{CRÍTICA}$, a su vez es la densidad de corriente mínima a la cual se puede pasivar anódicamente un metal. Por lo general, para las composiciones de aleación por encima de la composición crítica, $i_{CRÍTICA}$ cambia solo un poco.

La estructura de las películas pasivas formadas sobre aleaciones, así como las películas pasivas en general, se han descrito por medio de las teorías de "película de óxido" y de "adsorción" y con esto se ha sugerido que las películas protectoras de óxido se forman por encima de la composición crítica de aleación para la pasividad, pero por debajo de dicha composición las películas de óxido formadas no son protectoras. En la teoría de adsorción se consideran sustancias quimisorbidas en las aleaciones por encima de la composición crítica correspondiente a la pasividad, pero por debajo de la composición crítica reaccionan inmediatamente para formar óxidos no protectores u otra clase de películas.

1.4.4 Acción de los iones cloruro, pilas activas-pasivas.

Los iones cloruro y en extensión otros iones halógenos, destruyen la pasividad, o evitan su formación en el Fe, el Cr y los aceros inoxidable. Desde el punto de vista de la teoría de la película de óxido, el Cl^- penetra en la película de óxido a través de los poros u otros defectos, con mayor facilidad que otros iones, por ejemplo el SO_4^{2-} , o puede dispersar en forma coloidal la película de óxido e incrementar su permeabilidad.

Por otra parte, de acuerdo con la teoría de la adsorción, el Cl^- es adsorbido sobre la superficie del metal en competencia con O_2 disuelto o OH^- . El Cl^- una vez en contacto con la superficie de un metal favorece la hidratación de los iones del metal e incrementa la facilidad de estos iones a disolverse, efecto opuesto al del oxígeno adsorbido, que decrece la velocidad de disolución del metal. En otras palabras los iones cloruro adsorbidos aumentan la corriente de intercambio de la disolución anódica de los metales citados, sobre el valor que prevalece cuando el oxígeno cubre la superficie. El efecto es tan

acusado en ese aspecto que el Fe, Cr y los aceros inoxidables no pueden ser pasivados anódicamente en soluciones que contienen una concentración apreciable de Cl^- . Por el contrario, el metal continúa disolviéndose, formando, de acuerdo con la ley de Faraday iones de valencia inferior, con una densidad de corriente crítica de pasividad de valores tan elevados que son impracticables. La ruptura de la pasividad por el Cl^- suele ser local más bien que generalizada sobre toda la superficie pasiva, situándose sobre los puntos preferidos debido quizá a pequeñas variaciones de la estructura y espesor de la película pasiva. Se forman diminutos ánodos de metal activo rodeados por grandes áreas catódicas de metal pasivo. La diferencia de potencial entre estas áreas es grande (0.5 V o más), la pila formada recibe la denominación de Activa-Pasiva. Los iones halógenos tienen menor influencia en el comportamiento catódico del Ti, W, Ta, Mo y Zr y su pasividad persiste en medios con alta concentración de cloruros, en contraste con el Fe, Cr y aleaciones Fe-Cr que pierden su pasividad. En algunos casos esto se explica por la formación de películas protectoras de cloruros básicos insolubles de Ti, Mo, Ta, etc.

Es importante señalar que la corrosión por O_2 disuelto puede ocurrir porque en determinadas condiciones de concentración, presión, temperatura y pH, el oxígeno tiene mayor accesibilidad sobre la superficie del metal, debido a la disolución de la película de óxido protectora de la superficie.

1.5 ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS

Los aceros inoxidable son aleaciones eficaces para mejorar la resistencia al ataque de los medios corrosivos a temperaturas elevadas y ordinarias. Existen tres clases principales de aceros inoxidable que se designan según su estructura metalúrgica: martensíticos, ferríticos y austeníticos. En este caso se hablará sobre los últimos

Los aceros inoxidable austeníticos, nombrados así por la austenita o fase gamma, que existe en el hierro puro como estructura estable entre 910° y 1400°C. Esta fase es cúbica centrada en las caras, no magnética y se deforma con facilidad. Es la fase principal o única en los aceros inoxidable austeníticos a temperatura ambiente, existiendo como estructura estable ó metaestable según la composición. La presencia de níquel como elemento de aleación es la principal responsable de la retención de la austenita en el enfriamiento brusco desde altas temperaturas de las aleaciones comerciales Cr-Fe-Ni, aumentando la estabilidad de la austenita retenida a medida que aumenta el contenido de níquel.

La resistencia más elevada a la corrosión general se obtiene con los tipos austeníticos que contienen níquel y por lo común en esta clase de aleaciones, cuanto más elevado es el contenido de níquel más resistentes son. Para obtener la resistencia óptima a la corrosión este tipo de aleaciones deben ser calentadas a 1050°-1100°C y enfriadas rápidamente en agua o chorro de aire.

1.6 CORROSIÓN INTERGRANULAR

La corrosión intergranular es un tipo de ataque localizado, que ocurre preferencialmente en los límites de grano de un metal por un agente corrosivo, y el ataque se relaciona con la segregación de elementos específicos ó por la formación de un compuesto en el límite de grano. La corrosión generalmente ocurre, porque el agente corrosivo ataca preferencialmente el límite de grano ó una zona adyacente a él, que ha

perdido un elemento necesario para tener una resistencia a la corrosión adecuada, que produce pérdida en la resistencia mecánica y de su ductilidad (figura 6). El material de los límites de grano actúa como ánodo y el resto del grano que tiene mayor volumen como cátodo. Este ataque suele ser usualmente rápido, penetra con profundidad en el metal y suele causar averías, entre las aleaciones sujetas a este tipo de corrosión se encuentran los aceros inoxidables 18%Cr-8%Ni (serie 300) que han sufrido calentamientos inadecuados, aleaciones del tipo duraluminio (4%Cu-Al), etc

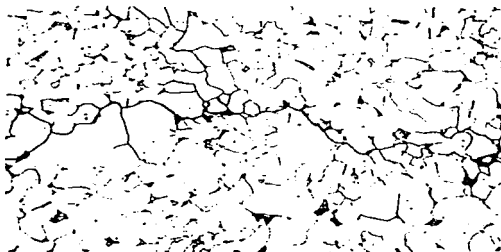


Figura 6. Muestra de un material con corrosión intergranular

En un caso severo de corrosión intercrystalina, los granos completos se desprenden debido a la deterioración de sus límites, en cuyo caso, la superficie aparecerá rugosa a simple vista y se sentirá rasposa debido a la pérdida de granos. El fenómeno del límite de grano que causa la corrosión intercrystalina, es sensible al calor por lo que la corrosión de este tipo es un subproducto de un tratamiento térmico como la soldadura o el relevado de esfuerzos y puede ser corregido por otro tipo de tratamiento térmico o por el uso de una aleación modificada.

1.6.1 Corrosión Intergranular en Aceros Inoxidables

En los aceros inoxidables austeníticos y ferríticos la (IGC) corrosión intergranular aparece cuando son expuestos a temperaturas inapropiadas que provocan que la aleación se separe en cristales individuales debido a la disolución preferencial de los límites de grano. Las temperaturas y tiempos específicos que inducen la susceptibilidad al ataque intergranular se llaman tratamientos térmicos sensibilizadores, siendo muy diferentes para los aceros inoxidables ferríticos en comparación de los austeníticos. Con respecto a esto la transición de las temperaturas de sensibilización para aceros de 18% de Cr tiene lugar alrededor de 2.5 a 3% Ni. En otras palabras los aceros inoxidables que contienen menos níquel que esta cantidad se sensibilizan en la gamma de temperaturas de los aceros ferríticos exentos de níquel, mientras que los que contienen más Ni responden a la zona de temperaturas de los aceros inoxidables austeníticos.

1.6.2 Corrosión en Aceros Inoxidables Austeníticos

La corrosión intergranular en los aceros austeníticos ocurre cuando el metal es sometido a temperaturas en rangos de 500° a 800°C (otros autores mencionan el rango de 400° a 900°C) como resultado de esto se inicia la precipitación de carburos ricos en cromo ($M_{23}C_6$) que se depositan en los límites de grano, fenómeno llamado sensibilización, haciendo al acero susceptible a la corrosión intergranular (figura 7). En la mayoría de los casos ocurre por un tratamiento térmico inapropiado, en zonas afectadas por el calor (HAZ) adyacentes a cordones de soldadura, o por sobrecalentamientos al estar en operación.

El daño causado a este tipo de aceros depende del tiempo, es decir unos pocos minutos a temperaturas cercanas a 650°C serán equivalentes a varias horas en rangos de temperatura menor (o también más altas). El enfriamiento lento a través de la zona de temperatura sensibilizadora y las operaciones prolongadas de soldadura inducen a la

susceptibilidad, pero un enfriamiento rápido evita el deterioro; por eso los aceros inoxidables austeníticos deben ser enfriados rápidamente.

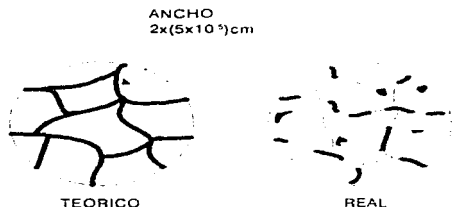


Figura 7 Esquema de una microestructura con sensibilización

El grado de sensibilización para valores determinados de temperatura y tiempo depende mucho del contenido de carbono. Por ejemplo un acero inoxidable 18%Cr 8%Ni que contenga 0.1% de carbono o más se puede sensibilizar intensamente después de un calentamiento a 600°C durante 5 minutos, mientras que una aleación similar que contenga 0.06% de carbono resulta menos afectada y una con 0.03% C tratada de igual manera puede no sufrir deterioro apreciable en exposiciones a medios corrosivos moderados. También a medida que aumentamos el contenido de Ni de la aleación, menor será el tiempo en el que ocurrirá la sensibilización para una misma temperatura, por el contrario, si adicionamos molibdeno como aleación aumenta el tiempo.

Las propiedades físicas de los aceros inoxidables cambian poco por la sensibilización ya que hay una precipitación de carburos, esta hará que la aleación sea un poco más fuerte y algo menos dúctil. El deterioro solo tiene lugar cuando el acero sensibilizado se expone a un medio corrosivo o a tensiones, lo que da lugar a que la aleación se corra en los límites de grano, a una velocidad que depende de la agresividad del medio, de la intensidad de las tensiones y del grado de sensibilización.

TEORÍAS

1.6.3 Teoría del Empobrecimiento de Cromo

Como la sensibilización se encuentra directamente asociada con el contenido de carbono, una aleación con bajo contenido de este (0.02%C), prácticamente se hace inmune a la corrosión intergranular. El nitrógeno que normalmente se encuentra en aleaciones comerciales en muy pequeñas cantidades es menos efectivo que el carbono para causar daños. A temperaturas elevadas, se solubilizan los carburos en toda la matriz, pero en los intervalos de temperaturas sensibilizantes el carbono se difunde con rapidez hacia los bordes de grano donde se combina preferentemente con el Cromo para formar carburos de cromo (por ejemplo $M_{23}C_6$ donde M representa la presencia de cierta cantidad de Fe y Cr). Esta reacción empobrece de cromo a la matriz adyacente en tal cantidad que los bordes de grano pueden quedar con menos del 12% de cromo que es la cifra necesaria para que se pueda establecer la pasividad, esta zona es de aproximadamente 10 nm. El volumen de la aleación que queda afectada se extiende en una pequeña distancia hacia el interior de los granos a ambos lados del límite de grano, produciendo un ensanchamiento de este en la superficie atacada. La aleación empobrecida en cromo establece pilas activo-pasivas con apreciable diferencia de potencial, constituyendo los granos áreas catódicas grandes en relación con las áreas anódicas pequeñas formadas por los bordes de grano. La acción electroquímica produce un ataque que sigue los límites de grano y la penetración del medio corrosivo en el interior del metal^{14,15,16}.

1.6.4 Teoría de la Segregación de Solutos

Esta teoría, conocida también como la teoría de la segregación de impurezas, asocia a la corrosión intergranular la presencia de impurezas tales como azufre, fósforo, nitrógeno y silicio los cuales segregan como solutos o formando segundas fases en límite de grano y con esto, alterando las propiedades químicas y mecánicas del material.

La segregación de impurezas ocurre a altas temperaturas de austenización, donde estas impurezas se ven enriquecidas cuando se aplica un tratamiento térmico en el metal y la segregación se incrementa por el fenómeno de difusión. Esta segregación endurece el límite de grano y provoca sobre este un movimiento de vacancias, también como los carburos, crea un gradiente de potencial debido a la diferencia de composiciones entre este y la matriz. Cada una de estas impurezas tiene diversas formas de manifestación^{15,17}:

AZUFRE: Al contacto con el cromo forma sulfuros, siendo mínima la segregación de azufre elemental; pero en presencia de manganeso forma sulfuros con este, que son más estables que los de cromo.

FÓSFORO: Al difundirse hacia el límite de grano segrega en forma de compuestos complejos de cromo que también endurecen al límite de grano. La cantidad de segregado es función de la temperatura de permanencia, presentándose un máximo entre los 600° y 650°C, este se ve disminuido por la presencia de azufre y nitrógeno, además mantiene una competencia por los sitios en límite de grano con los precipitados de molibdeno.

NITRÓGENO: Actúa en forma similar al carbono, ya que también se difunde hacia los límites de grano para formar nitruros de cromo, sin embargo produce menos daño que el carbono, quizás porque los nitruros forman islas a lo largo de los bordes de grano impidiendo que el agente corrosivo pueda seguir una vía continua; en cambio los carburos forman caminos continuos de aleación empobrecida de cromo. Hay estudios que indican que en rangos de temperatura de 600° a 700°C, los nitruros se mantienen en equilibrio durante 24 horas, aunque la cantidad de segregado no tiene influencia en la corrosión intergranular, pero si disminuye la segregación de fósforo.

SILICIO: Se dice que este elemento estabiliza a la fase ferrita delta, pero que puede ser promotor del agrietamiento debido al endurecimiento de la matriz.

Si se considera a las impurezas en conjunto, vemos que estas interactúan entre sí y estarán compitiendo por establecerse en el límite de grano.

Se dice que las impurezas no son iniciadoras de la corrosión intergranular, pero afectan la nucleación y crecimiento de los carburos, además estos elementos incrementan la corrosión una vez que esta se ha presentado¹⁵.

1.6.5 REMEDIOS

Los medios eficaces para evitar susceptibilidad a la corrosión intergranular son¹⁴.

1. Tratamiento térmico a 1050°-1100°C seguido por un enfriamiento brusco; El tratamiento a alta temperatura disuelve a los carburos precipitados, y el enfriamiento rápido evita que vuelvan a formarse. Este tratamiento se recomienda por ejemplo después de operaciones de soldadura. Sin embargo no siempre es posible realizarlo, debido al tamaño de las estructuras o piezas soldadas.

2. Reducción del contenido de carbono que puede lograrse en la producción comercial de aceros inoxidable, pero con un costo extra. Las aleaciones de bajo contenido de carbono, por ejemplo 0.03% C se pueden soldar o calentar dentro de la zona de sensibilización con una susceptibilidad resultante a la corrosión intergranular mucho menor; sin embargo no son inmunes.

3. Adiciones de titanio o niobio en pequeñas cantidades como elemento de aleación ya que tienen mayor afinidad por el carbono que el cromo y así se evita que el carbono se difunda a los bordes de grano, cuando este llega a difundir en los bordes, reacciona con el Ti o Nb y no con el Cr. Las aleaciones de esta clase se denominan grados estabilizados, por ejemplo los aceros tipo 321, 347, 348. Se pueden soldar y calentar dentro de la zona

de sensibilización sin llegar a ser susceptibles a la corrosión intergranular. Las varillas empleadas en operaciones de soldadura contienen de preferencia Nb en vez de Ti ya que este último tiende a oxidarse a temperaturas elevadas con peligro de que su concentración residual llegue a ser demasiado baja para estabilizar a la aleación depositada contra la corrosión; en cambio el niobio se pierde por oxidación en menor cantidad. El contenido mínimo de Ti que debe contener una aleación estabilizada debe ser de 5 x Carbón mínimo para que se efectiva.

1.7 AGRIETAMIENTO POR CORROSIÓN BAJO TENSIÓN

En presencia de tensiones de tracción aplicadas ó residuales, los aceros inoxidables pueden agrietarse cuando se exponen en medios corrosivos. Por el contrario las tensiones de compresión rara vez causan daños. Otro parámetro frecuentemente usado para el cálculo de la susceptibilidad al agrietamiento es el tiempo total de falla (figura 8), el cual usualmente está evaluado sobre el rango de esfuerzos críticos aplicados para facilitar un estimado de el umbral de esfuerzos por debajo del cual no ocurre la falla total, considerando tiempos de prueba de 700 horas¹⁸. A mayores tensiones de tracción menor será el tiempo requerido para que el metal falle, aunque en aceros con niveles bajos de tensión el agrietamiento se presentará en períodos de tiempo muy largos, en general, no existe tensión mínima práctica por debajo de la cual no ocurra agrietamiento si se le da el tiempo suficiente de exposición en un medio crítico¹⁴.

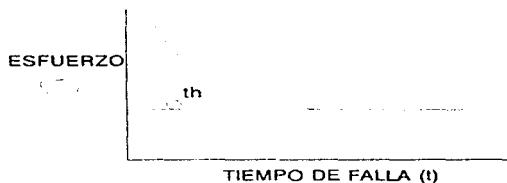


Figura 8 Curva de Esfuerzo Tiempo de Falla para la determinación del valor σ_{suc}^{th}

Los medios corrosivos que producen el agrietamiento son distintos para los diferentes tipos de acero inoxidable; Para los aceros inoxidables austeníticos los iones más perjudiciales son el OH^- Cl^- ; una solución hirviendo concentrada de un cloruro que se hidroliza a un pH un poco ácido como el FeCl_2 o MgCl_2 puede producir grietas en secciones gruesas de acero austenítico con tensiones en un intervalo de horas. La presencia de picaduras no es requisito preliminar indispensable para la formación de grietas; sin embargo en soluciones neutras de NaCl y similares se observa agrietamiento en presencia de oxígeno disuelto y la cantidad necesaria de cloruros para el deterioro en este caso será mínima. En la práctica se ha observado agrietamiento en tubos de acero inoxidable de intercambiadores de calor, después del contacto con aguas de refrigeración que contenían 25 ppm o menos de Cl^- , y también se ha producido agrietamiento en tuberías inducido por pequeñas cantidades de cloruros contenida en la magnesia empleada como envoltura aislante. En estas circunstancias se observa que primero se forman pequeñas picaduras en las cuales se concentran los cloruros por transferencia electrolytica que iniciaron las grietas. De aquí que sea necesario el oxígeno para el agrietamiento por corrosión bajo tensiones en soluciones de NaCl , porque la formación de picaduras solo ocurre en su presencia o en la de otros despolarizadores¹⁴.

El agrietamiento por soluciones alcalinas requiere concentraciones relativamente elevadas de OH^- , por lo que es difícil que el acero se agriete en aguas alcalinas de calderas. En estas soluciones no es necesaria la presencia de oxígeno disuelto para que se produzcan las fallas; sin embargo en presencia de despolarizadores si puede producirse el agrietamiento.

Los aceros inoxidables austeníticos que contienen más de alrededor del 45% de Ni son inmunes al agrietamiento por corrosión bajo tensión en agua hirviendo con cloruros y al agrietamiento en álcalis. Las adiciones de elementos estabilizadores para evitar la corrosión intergranular tales como el Ti y el Nb, no tienen efecto sobre la corrosión bajo

tensión, así como tampoco tienen ningún efecto beneficioso las adiciones de aleantes tales como el Mo. En la práctica no se ha observado agrietamiento por corrosión bajo tensión de aceros inoxidable austeníticos por debajo de 80°C, lo que probablemente se debe a que las velocidades de difusión de los átomos intersticiales que toman parte en el mecanismo de agrietamiento son reducidas a temperaturas bajas¹⁴.

1.7.1 Mecanismo de Agrietamiento por Corrosión Bajo Esfuerzo en Aceros Inoxidables Austeníticos

En los aceros inoxidable austeníticos hay señales de que los caminos o senderos sensibles al agrietamiento se pueden formar por el trabajado en frío o por el propio proceso de agrietamiento como resultado de la deformación plástica del metal en el frente de la grieta. Las impurezas o los componentes de aleación, ayudados por la deformación plástica, se difunden rápidamente en la red de imperfecciones producida por el proceso de deformación en frío. Las trayectorias continuas de imperfecciones, por ejemplo dislocaciones enriquecidas en componentes específicos de la aleación, forman áreas catódicas o anódicas con respecto a la aleación adyacente y establecen la dirección de la grieta, por ejemplo si los carburos se concentran en los límites de grano, la grieta se propagará intergranularmente.

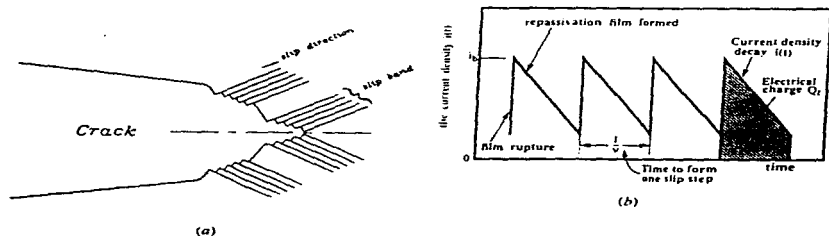
Karpenko y Vasilenko afirman que el esfuerzo de tensión reduce el potencial de electrodo en secciones de alto esfuerzo mucho más que en otras secciones. Estas zonas de alto esfuerzo dan origen a celdas de corrosión, donde, estas zonas actúan como ánodos con respecto a las demás, y la disolución solo se presenta si las zonas de alto esfuerzo son mayores que las otras¹⁹.

La corrosión bajo esfuerzos (SCC) por sus siglas en inglés ha sido estudiada en aceros inoxidable 321 en $MgCl_2$ en ebullición por diferentes autores como MAO y Li²⁰ los cuales muestran que hay un rango crítico aplicado de velocidad de deformación y

potencial para que se presente la (SCC). Para una gran variedad de sistemas la SCC solo ocurre dentro de los rangos críticos. Sus trabajos estudian la relación entre la velocidad de deformación aplicada y la velocidad de deformación de la punta de la grieta. El proceso de SCC ha sido asociado con el rompimiento de la película pasiva en la punta de una grieta que está avanzando, como resultado del proceso de deslizamiento seguido por disolución anódica de el metal descubierto.

El modelo de disolución por deslizamiento de planos, desarrollado por Ford y Andersen fué utilizado para evaluar el proceso de SCC para aceros inoxidable en una solución de $MgCl_2$ en ebullición, este modelo puede ayudar a predecir el comportamiento en los reactores tipo BWR y VVER. El estudio de Mao y Li²⁰ basado en este modelo establece que la corrosión bajo esfuerzos ocurre por ruptura de la película de la superficie pasiva debido al deslizamiento y la consecuente acción de la disolución por el electrolito sobre lo que es esencialmente una superficie de metal fresco descubierto. El proceso del deslizamiento, la disolución del metal descubierto y subsecuentemente la repasivación, determinan colectivamente la velocidad de propagación de la fractura por corrosión bajo esfuerzos. La velocidad de deformación en la punta de la grieta determina la velocidad de formación del escalón de deslizamiento en la punta de la ruptura, y el potencial de la punta de la grieta determina ambas velocidades la disolución del metal descubierto y la repasivación. Cuando los escalones de deslizamiento se forman sobre la superficie pasiva, pueden ser rápidamente atacados. La acumulación de la deformación de la punta de la grieta necesaria para realizar la ruptura de la película puede ser a intervalos repetitivos o esfuerzos cíclicos. Una vez que se rompe la película, la punta de la grieta avanza, y es gobernada por disolución u oxidación (densidad de corriente anódica) sobre la superficie descubierta, o sea, la mezcla (dependiendo de la cinética y termodinámica del sistema) de la disolución de la matriz del metal expuesto y la reformación de película. El avance de esta ruptura de la película será mantenido si el proceso es continuo por causa de la acción de la velocidad de la punta de la grieta.

La figura 9a muestra el esquema de una ruptura por corrosión bajo esfuerzos con dislocaciones por planos de deslizamiento en la punta de la grieta. La acumulación de deformación en la punta de la grieta será incrementada por el número de dislocaciones de escalones deslizados. Esto es asumido por cada escalón deslizado a causa de la ruptura de la película. Cuando es formado el escalón de deslizamiento, ahí será generado un pico de corriente anódica, como el mostrado en la figura 9b.



Figuras 9a y 9b

Basado en el modelo de repasivación de deslizamiento-metal descubierto en disolución, la relación teórica de la velocidad de propagación de ruptura por corrosión bajo esfuerzos da/dt con la velocidad de deformación en la punta de la grieta $\dot{\epsilon}$ y el potencial E considerado para un acero inoxidable 321 en una solución de $MgCl_2$ al 42% en ebullición puede ser escrita como

$$\frac{da}{dt} = 3.6 \times 10^4 \frac{M}{zF\rho} \frac{\dot{\epsilon}}{Nnb\phi} \frac{4+6E}{0.03-E} \frac{(1-\exp(-Nnb\phi(0.03-E)))}{\epsilon} \quad (20)$$

El cálculo teórico muestra que aquí hay dos regiones en la curva de velocidad de propagación da/dt con la velocidad de deformación de la punta de la grieta ϵ . En la región 1, da/dt aumenta con un incremento en la velocidad de deformación en la punta de la grieta donde la velocidad de deformación de la punta de la grieta está por encima de 10^2 mm/s. La velocidad de propagación de la punta de la grieta del acero inoxidable 321 en una solución de $MgCl_2$ hirviendo ha sido medido usando una velocidad de deformación lenta como técnica de ensayo. El cálculo teórico es consistente con la velocidad de crecimiento de la corrosión bajo esfuerzos experimental en la región 2 cuando el potencial es controlado en la región anódica.

El modelo de disolución de escalones deslizados predice que existe un potencial crítico $E_c = -0.35$ Vecs. Sobre el potencial crítico, la velocidad de propagación de la grieta en la región 2 es independiente del potencial; de cualquier modo por debajo de E_c , la velocidad de crecimiento de la grieta decrece rápidamente como decrece el potencial.

Otro modelo matemático para predecir la corrosión bajo esfuerzos es el mecanismo propuesto por Galvele basado en la movilidad de la superficie, el esfuerzo en la punta de la grieta favorecerá el movimiento del átomo A a la posición B (figura 10), introduciendo una vacancia en la punta de la grieta y avanzando una distancia atómica. El paso que determinará la velocidad será la rapidez a la cual el exceso de átomos son transportados por difusión superficial desde la punta de la grieta a una nueva posición (sitios B-C-D)²¹.

El mecanismo involucra una movilidad creciente de los átomos hacia la superficie libre de la grieta. La velocidad de avance de la grieta es en este caso una función de la movilidad de superficie, la cual está relacionada con la naturaleza de la capa absorbida y de la concentración de esfuerzos en la punta de la grieta. Este mecanismo fué desarrollado, como un mecanismo general para explicar el agrietamiento asistido por el ambiente, se aplicó a SCC, Fragilidad Inducida por Hidrógeno y Fragilización por Metal Líquido¹⁵.

La velocidad de crecimiento de la grieta sigue la relación :

$$V = D_s / L (\exp(\sigma d + \alpha E b^3 / kT) - 1) \quad (21)$$

donde D_s es el coeficiente de autodifusión de la superficie, L la distancia de difusión entre los átomos o vacancias, σ el esfuerzo elástico en la superficie de la punta de la grieta, α la función de la saturación de hidrógeno, E la energía de vacancias por hidrógeno, d es el tamaño de los átomos, k la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta K^{15} .

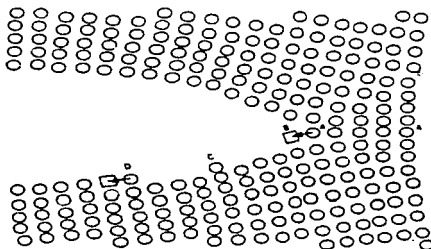


Figura 10 Esquema del mecanismo de movilidad superficial

1.7.2 Medidas para Reducir o Eliminar el Agrietamiento

En aceros inoxidables austeníticos, para reducir la SCC, se pueden tomar las siguientes medidas¹⁴:

a) Emplear protección catódica. En $MgCl_2$ en ebullición a $154^\circ C$ se requiere alrededor de $0,03 \text{ mA/cm}^2$.

b) En medios ácidos, eliminar Cl^- . En medios neutro o ligeramente alcalinos, eliminar el O_2 disuelto y otros despolarizadores o eliminar al Cl^- .

c) Evitar elevadas concentraciones de OH^- inicial ó accidentales por concentración en hendiduras o en zonas de vapor. Añadir iones reguladores o tampones, por ejemplo PO_4^{3-} . Emplear aleaciones que contengan más de 50% de níquel o reducir el contenido de Nitrógeno (o de otras impurezas perjudiciales que puedan estar presentes) al valor más bajo posible.

d) Sustituir por aleaciones ferríticas, por ejemplo, tipos 430 o 405. (sin embargo estas pueden fragilizarse por hidrógeno o ampollarse en ciertos medios).

1.8 PROBLEMÁTICA EN PLANTAS

Como se mencionó anteriormente, el mecanismo de IGSCC se convirtió en uno de los principales factores que afectaban a los componentes de los reactores BWR. En los 70's, una de las soluciones planteadas fué la sustitución del acero 304 por aceros de más bajo carbono como el 304L y 316L o por aleaciones base níquel en plantas con determinado tiempo de operación. Sin embargo se han presentado nuevos fenómenos de agrietamiento en estos materiales como el agrietamiento por Corrosión Bajo Esfuerzos Asistido por Irradiación (IASCC) en los aceros y la IGSCC en los inconeles. La central Nuclear Laguna Verde por su parte, es una planta joven que conserva los materiales originales por lo que no está exenta de esta problemática, por tal motivo se hizo investigación extensa sobre sus causas, su control y métodos de prevención, y se encontró que la IGSCC mostrada era el resultado de la interacción de tres factores: esfuerzo tensil (cercano al esfuerzo de cedencia), características ambientales del agua y la presencia de precipitados de carburo de cromo en el límite de grano^{22,23,24}. En la Tabla I se muestra la evolución de IGSCC en reactores BWR de los 50's hasta la época actual²⁵.

Tabla I

Evento	Tiempo de Detección
IGSCC en vainas de acero Inox de combustible	Después de los 50's y antes de los 60's
IGSCC en acero Inox Tipo 304 durante la construcción	Después de los 60's
IGSCC en Inox Tipo 304 sensibilizado térmicamente durante la operación	1969
IGSCC en tubería de diámetro grande de Acero tipo 304	Después de los 70's
IGSCC en aleación XT50 de bombas de chorizo	Después de los 70's
IGSCC de aleación 182 / 600 en boquillas	A principios de los 70's
Agnatamiento inducido por hendiduras en Aceros tipo 304L / 316L	A mediados de los 80's
Inicio de IGSCC en trabajado en frío localizado en materiales resistentes	En los 80's
Ocurrencia acelerada de IGSCC en los internos de BWR	De mediados de los 80's a la Época Actual
Agnatamiento de acero Inox bajo carbono (304L y 316L) y aceros Inox estabilizados (347, 321 y 348) en locaciones de la vasija	Después de los 80's a la Época Actual
Agnatamiento en cubiertas	Desde 1990 a la Época Actual (1996)

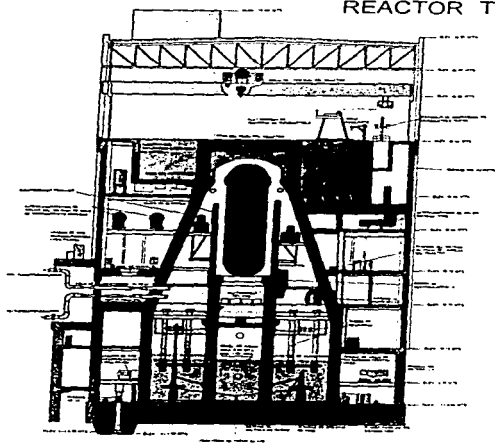
Recientemente se ha detectado corrosión bajo esfuerzos que puede provocar fallas en este tipo de aceros sobre todo en zonas afectadas por el calor como las soldaduras o por un mal tratamiento térmico, por lo cual se ha comenzado a cuestionar la resistencia de este acero⁵, y en el 2o foro de corrosión marina celebrado en Malta en abril de 1994 se hizo hincapié sobre la importancia del monitoreo de IGSCC en tuberías de reactores de agua en ebullición BWR²⁶

Por eso es importante realizar investigación sobre ambos aceros, mismos que también son usados en las piscinas de almacenamiento de combustible nuclear gastado en agua, que por regla general tiene sus paredes recubiertas por dos capas, una de acero al carbón y otra de acero inoxidable. Para los reactores tipo BWR y VVER las piscinas normalmente se localizan dentro de la contención del reactor (figura 11).

La central nuclear de Juraguá en Cuba, cuenta con un reactor VVER de 440 Megawatts de potencia cuya piscina está fabricada con una capa de acero al carbón tipo 09G2S y otra de acero 08Ch18N10T equivalente al 321. En 1990 se realizó la primera prueba hidráulica en las tuberías del sistema de canalización de esta central nuclear, que

también esta fabricado de acero 08Ch18N10T, seis meses después, al hacer otra prueba se encontraron fugas debidas a corrosión por picaduras y corrosión intergranular bajo esfuerzos en el metal base, a un lado del cordón de soldadura en las superficies interiores de las tuberías, debidas a la contaminación por cloruros provenientes del agua potable utilizada en la primera prueba. Se realizó un estudio mediante la técnica de reactivación electroquímica potenciocinética de doble barrido (EPR-DL) y el material mostró abundante precipitación de carburos en los límites de grano que provocaron alta sensibilización a la IGSCC (DOS=0.1)²⁷, la interpretación de esta técnica y de los valores se explicarán posteriormente.

REACTOR TIPO BWR



REACTOR TIPO VVER

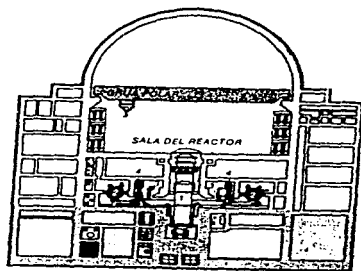


Figura 11 dibujo de ambos reactores

CAPITULO II

TÉCNICAS DE ESTUDIO Y ANÁLISIS

II.1 NORMA ASTM A-262

La norma A-262 detecta la susceptibilidad de aceros inoxidables austeníticos al ataque intergranular por medio de diferentes prácticas dependiendo de las características del acero.

Practica A Ensayo del ácido oxálico.

Practica B Ensayo de sulfato férrico-ácido sulfúrico.

Practica C Ensayo de ácido nítrico

Practica D Ensayo de los ácidos nítrico y fluorhídrico.

Practica E Ensayo de cobre-sulfato de cobre-ácido sulfúrico.

En este caso solo se explicarán los ensayos utilizados en este trabajo que fueron el de ácido oxálico y el de sulfato férrico-ácido sulfúrico.

II.1.1 PRUEBA A ENSAYO DEL ÁCIDO OXÁLICO

Esta prueba puede ser usada para la evaluación y aceptación de un material, pero no para su rechazo; también se pueden usar otros ensayos de la misma norma para evaluar el material. Este ensayo identifica a los especímenes que están libres o tienen cierto grado de susceptibilidad al ataque intergranular. Si un espécimen resulta sensibilizado debe evaluarse por alguna de las demás pruebas de esta misma norma. En caso de que el espécimen resulte aceptable en esta prueba no será necesario realizar ninguno de los demás ensayos.

Para los aceros con grado extra bajo de carbón tales como 304L, 316L y 317L la norma recomienda realizar el ensayo después de hacer un tratamiento térmico por un hora como mínimo a temperaturas entre 650° y 675°C que es el rango en que presenta el

máximo grado de sensibilización, esto se debe aplicar antes de realizar el ataque con ácido oxálico.

Preparación del espécimen.

Se debe cortar al espécimen con mucho cuidado para evitar sobrecalentamientos en caso de que ya haya sido tratado térmicamente y se debe montar en resina o baquelita. Si se tienen piezas que se encuentren instaladas y en servicio se deberá revisar también, si es posible, la parte posterior o superficie opuesta a la analizada; para ello se debe quitar toda la suciedad que cubra dichas superficies.

Posteriormente se lija y se pule el área que será atacada, procurando evitar sobrecalentamientos en caso de realizarse en seco ó con esmeril. Esto para una posterior examinación microscópica. Se recomienda que el área pulida sea de 1cm^2 aproximadamente.

Finalmente se coloca un dispositivo que haga contacto eléctrico con el espécimen. En caso de ser una muestra montada, se debe perforar un costado y con un machuelo hacerle rosca para atornillar una varilla porta electrodos que haga contacto con la muestra como en la figura 12. Si es una pieza instalada y en servicio se puede hacer con un caimán.

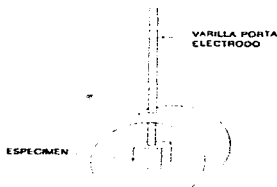


Figura 12 Montaje del Especimen

Aparatos y reactivos usados:

Se necesita una fuente de poder o batería de corriente directa con un generador capaz de proporcionar alrededor de 15 V y 20 A, un amperímetro con un rango de 0 a 30 A, un cilindro de acero inoxidable como cátodo, conexiones eléctricas o caimanas, un microscopio metalúrgico, un ánodo que en este caso será nuestro espécimen. (Se debe cuidar que el cátodo sea más grande que el ánodo)

Para preparar la solución que servirá de electrolito se utiliza como reactivo ácido oxálico $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ y agua destilada. La solución se prepara agregando 100 g de cristales de este reactivo y 900 ml de agua destilada, se agitan hasta que todos los cristales se hayan disueltos.

Para realizar la prueba se debe primeramente medir el área total de superficie en cm^2 y sumergir el área superficial del espécimen a ensayar en la solución y se conecta a la fuente de poder para adicionar una densidad de corriente de 1 A/cm^2 durante 1.5 minutos

Precauciones durante el ensayo:

Para que la densidad de corriente sea la correcta se debe tener cuidado de sumergir completamente el área medida en cm^2 , se puede usar una resistencia variable hasta obtener la densidad de corriente necesaria. Se debe tener precaución con los gases desprendidos durante el ataque ya que son muy tóxicos, por lo que se recomienda trabajar bajo una campana. Como la temperatura aumenta durante el ataque, se debe cuidar que esta permanezca por debajo de los 50°C . No se debe sumergir la varilla o conexión que hace contacto eléctrico con la muestra porque se atacaría también y afectaría porque disminuiría la densidad de corriente.

Una vez terminado el tiempo de ataque se saca la muestra y se enjuaga inmediatamente para evitar manchas y que se cristalicen pequeños cristales de ácido oxálico sobre la superficie. En caso de que aparezca una película amarillo-verdosa en el cátodo esta debe ser removida agregando ácido nítrico al 30%, ya que incrementa la resistencia de la celda de ataque.

Clasificación de las estructuras:

La superficie atacada se examina en un microscopio metalúrgico a 250X o 500X y se le asigna alguna de las siguientes categorías:

Estructura Step: estructura con escalones solo entre los granos, no hay zanjas en los límites de grano.

Estructura Dual: Aquí se encuentran escalones y algunas zanjas (ditchs) en los límites de grano, pero no hay granos completamente rodeados por zanjas.

Estructura de Zanjas Ditch: Aquí se encuentran uno ó más granos completamente rodeados por zanjas.

Estructura Ditch Interdendritica: Se observa en soldaduras y fundiciones. Zanjas hondas interconectadas.

Estructura con picaduras en el límite de grano I: Esta estructura contiene hondas picaduras en el límite de grano. (solo es de importancia en caso de que se haya usado ácido nítrico.)

Estructura con picaduras en el límite de grano II: Aquí la estructura contiene numerosas picaduras hondas en los límites de grano (Solo es de importancia cuando se ha usado ácido nítrico.)

Cuando se analiza la estructura en el microscopio se debe clasificar dentro de alguno de estos. Las más comunes son las estructuras Step, Dual y Ditch. En caso de encontrar una estructura Dual se debe buscar a lo largo de toda la estructura si no hay algún grano completamente rodeado por zanjas, en caso de tener picaduras se debe revisar si se atacó con ácido nítrico porque si tiene pocas picaduras la estructura escalonada entonces el metal no es susceptible. En caso de tener muchas picaduras en los límites de grano entonces la estructura no es susceptible al ataque de ácido nítrico debido a su baja velocidad de reacción.

II.1.2 PRUEBA B ENSAYO DE SULFATO FÉRRICO - ÁCIDO SULFÚRICO

En este ensayo se detecta la susceptibilidad al ataque intergranular asociada con la precipitación de carburo de cromo en aceros inoxidables austeníticos, no provee información sobre otras formas como corrosión general, por picaduras o bajo esfuerzos. También puede determinar la velocidad de corrosión, sin embargo no puede diferenciar un material con estructura Step de uno con estructura Dual.

Preparación del espécimen a ensayar:

La norma establece que a los especímenes de extrabajo carbón y grados estabilizados se les haga la prueba después de un tratamiento térmico a 650° o 675°C, ya que en este rango se precipita la máxima cantidad de carburos. Se propone un periodo mínimo de una hora para el tratamiento, y se recomienda que el área superficial sea de un total de 5 a 20 cm² tratando de que sea la más representativa posible como la usada en

servicio. Después todas las superficies de los especímenes serán limpiadas lijando en agua para evitar pequeños sobrecalentamientos con lijas número 80 o 120. Es importante remover toda la capa de óxido, incluyendo la de huecos y números marcados. Posteriormente se mide el área total expuesta del espécimen (incluyendo la superficie interior de agujeros en caso de tenerlos). Finalmente se lavará, desengrasará y secará para pesarlo en la balanza usando dígitos cercanos a 0.001gramos.

El equipo para esta prueba, consiste en :

Un condensador de vidrio con cuatro bulbos, un matraz erlenmeyer de un litro con boca adecuada para que embone el condensador, trozos de vidrio para evitar las burbujas de la ebullición, silicón para sellar la unión entre el matraz y el condensador, una parrilla eléctrica para calentar la solución y una balanza analítica.

Se prepara 600 ml de solución al 50% de ácido sulfúrico agregando 236 ml de este con una concentración de 95 a 98% en peso en 400 ml de agua destilada y posteriormente se agrega 25 g de sulfato férrico (Contiene aproximadamente 75% de $Fe_2(SO_4)_3$) se recomienda hacerlo con precaución y usando todas las medidas de seguridad necesarias.

Montaje del equipo necesario:

Para montar el equipo se agrega la solución al matraz junto con los trozos de vidrio, se coloca encima de la estufa encendida y se pone el condensador circulando agua fría por este, cuando ya está caliente la solución rápidamente se introduce el espécimen o especímenes a ensayar y se sella el condensador con silicón (figura 13). Se debe cuidar que este en ebullición por un periodo de 120 horas. Si el metal se desintegra rápidamente, se puede retirar antes del tiempo sugerido contando el número de horas a las que estuvo expuesto.

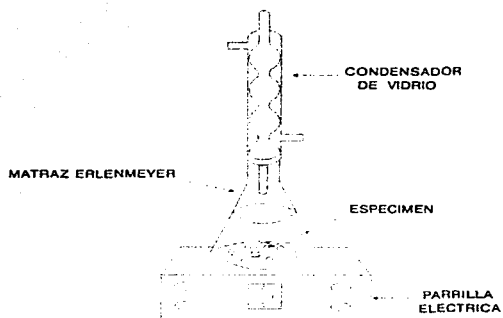


Figura 13 Equipo ASTM utilizado

El efecto de la solución ácida en el material será medido por determinación de pérdida de peso del espécimen. La velocidad de corrosión será reportada como pulgadas de penetración por mes calculada como sigue:

$$\text{in por mes} = (287 \times W) / (A \times t \times d) \quad (22)$$

donde:

t = Tiempo de exposición en horas

A = Área en cm^2

W = Pérdida de peso en gramos

d = Densidad en g/cm^3

Para aceros Cromo-Níquel $d = 7.9 \text{ g/cm}^3$.

Otros factores de conversión comúnmente usados para unidades de velocidad de corrosión son los siguientes:

in por mes x 12 = in por año

in por mes x 1000 = milipulgadas por mes

in por mes x 12000 = milipulgadas por año

in por mes x 8350 x densidad = mg dm² día

in por mes x 34.8 x densidad = g m² h.

II.2 TÉCNICAS DE REACTIVACIÓN ELECTROQUÍMICA POTENCIOCINÉTICA EPR

La técnica EPR fue propuesta para detectar la susceptibilidad al ataque intergranular asociado con la precipitación de carburos de cromo en los límites de grano de ciertos aceros inoxidable durante operaciones de soldadura y otras exposiciones térmicas. Anteriormente se empleaban los métodos estandarizados por ASTM en la norma A-262 que son lentos (4 a 240 h), cualitativos y destructivos (excepto la prueba A) además de tediosos. En 1978 la técnica de Reactivación Electroquímica Potenciocinética (EPR), fue desarrollada como un método de ensayo rápido, cuantitativo y no destructivo para medir el grado de sensibilización en aceros inoxidables, en especial para tuberías soldadas de reactores nucleares BWR antes y después de su montaje para un control y seguimiento posterior de la estructura.

En 1991 en Suecia, Hännien y colaboradores²⁸ realizaron estudios por medio de la técnica EPR-SL y EPR-DL con la cual caracterizaron tubos soldados de acero inoxidable austenítico (AISI 304), los cuales habían estado en operación aproximadamente 45000 horas a 230°C en la planta "Ringis 1" del tipo BWR. Los métodos electroquímicos fueron usados para detectar sensibilización a la IGSCC; adicionalmente hicieron ataque con ácido oxálico y microscopía electrónica. Durante esta investigación los autores encontraron que solo las ZAT (Zonas Afectadas Térmicamente) cercanas al cordón de

soldadura presentaban sensibilización, en cambio el resto del acero no. Se compararon resultados de ambas técnicas EPR y encontraron que ambas eran reproducibles y confiables ya que ambas series de datos se correlacionaban perfectamente entre sí. También los resultados del ácido oxálico se correlacionaron bien con los de ambas técnicas EPR. Por medio de microscopía electrónica encontraron las zonas empobrecidas de cromo cercanas a los límites de grano en la zona afectada por el calor a 3 o 4mm de la línea de fusión. A partir de este trabajo las técnicas electroquímicas fueron reconocidas como una herramienta muy útil en la valoración de tubería de acero 304.

II.2.1 Equipo para los Ensayos EPR

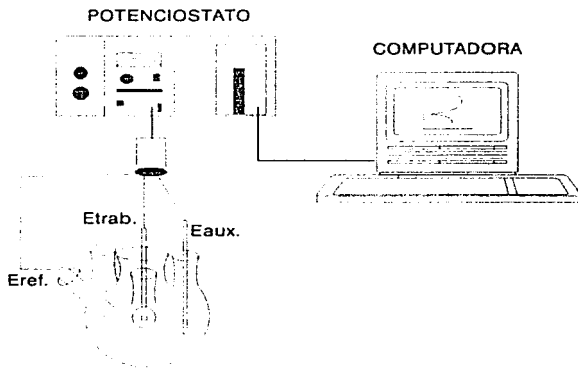


Figura 14 Equipo para EPR

Como se muestra en la figura 14, la celda para el ensayo EPR consiste de un matraz con cinco cuellos con capacidad para 1 litro como el especificado en ASTM G 5-72, con un electrodo de referencia de calomel saturado ECS colocado en un puente salino de

punta Vycor, un electrodo de trabajo hecho con una varilla portaelectrodos de acero inoxidable con rosca para hacer contacto eléctrico con cada espécimen y dos contraelectrodos de grafito de alta densidad. Se requiere también un potenciostato y un medio de almacenaje de datos (graficador o una computadora).

II.2.2 Ensayo EPR-SL:

Este ensayo fue propuesto por Clarke, Romero y Danko²² y es el siguiente:

Se requiere un espécimen plano de aproximadamente 10 x 10 mm se monta en resina o baquelita con un contacto eléctrico el cual se obtiene perforando un extremo para posteriormente introducir una varilla portaelectrodo como en la figura 12 mostrada anteriormente. La superficie a ensayar se prepara con un acabado superficial de 1 μ m.

El espécimen se sumerge en la celda la cual debe contener aproximadamente 600 ml de una solución fresca de 0.50 M H_2SO_4 + 0.01 M KSCN a 30° \pm 1°C (se debe tener cuidado de exponer solo el área de trabajo para evitar pares galvánicos), se debe esperar 2 minutos para determinar el potencial de corrosión E_{corr} del espécimen que es de aproximadamente -400 mV vs SCE. Posteriormente la aleación es polarizada anódicamente pasivándose a un potencial de +200 mV vs SCE por un periodo de 2 minutos. Después, el potencial es revertido a una velocidad constante de 6 V/h (1.67 mV/seg.) llegando al potencial de corrosión. Durante este barrido en reversa (Reactivación), el flujo de corriente es medido y se muestra una ruptura preferencial de la película pasiva en el material sensibilizado donde hay empobrecimiento de cromo, en otras palabras, la película pasiva de protección se disuelve más fácilmente sobre las superficies empobrecidas de cromo que en las no empobrecidas (no sensibilizadas).

En un material sensibilizado, durante el barrido aparece una corriente de corrosión grande, es decir el barrido genera una curva de E vs Log I con un área bajo la curva grande. Esta área bajo la curva es proporcional a la cantidad total de carga eléctrica, Q,

donde Q depende del área superficial y del tamaño de grano (Amperes x segundo = Coulombs) como se muestra en la figura 15. En un material no sensibilizado, la película pasiva permanece esencialmente intacta, y el tamaño de la curva y por lo tanto Q son pequeñas. Clarke normalizó la carga Q por el área total de grano (GBA Grain Boundary Area) por medio de la ecuación (24) y usando el valor normalizado de carga Pa como indicador del grado de sensibilización.

$$GBA = A_s(5.09544 \times 10^{-3} \exp(0.34696X)) \quad (23)$$

$$P_a = Q/GBA \text{ (coulombs/cm}^2\text{)} \quad (24)$$

Donde A_s es el área superficial del espécimen y X es el número de tamaño de grano ASTM.

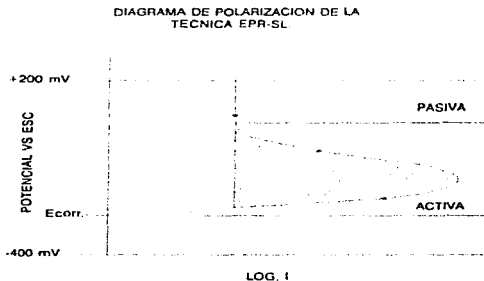


Figura 15 Curva EPR-SL

En investigaciones previas de los efectos de variables en el ensayo sobre los valores de P_a , se encontraron condiciones óptimas que proporcionaron resultados comparables y reproducibles. Estas condiciones son las que se deben usar en todo

ensayo EPR-SL: esencialmente tener un acabado superficial fino de $1\mu\text{m}$, la temperatura $30^\circ \pm 1^\circ\text{C}$, y la velocidad de barrido de 6 V/h (1.67 mV/s).

También se encontró que el ensayo de reactivación es muy sensitivo para medir grados ligeros de sensibilización, es decir, en estructuras donde no hay precipitación de carburos el ensayo obtiene mediciones igual de precisas que en una estructura atacada donde uno o más granos están completamente rodeados por "zanjas" (ditch).

II.2.3 Ensayo EPR-DL:

Como el ensayo EPR-SL consume tiempo en el campo debido a que la zona estudiada debe estar perfectamente pulida, y por su gran sensibilidad a variaciones en las condiciones establecidas, Akashi y coautores²³ desarrollaron un nuevo procedimiento para el método de reactivación.

En este ensayo el barrido de reactivación a partir del potencial en el rango pasivo es precedido por un barrido anódico desde el potencial de corrosión hasta el rango pasivo. Como resultado se generan dos barridos: un barrido anódico de pasivación y otro catódico de reactivación (figura 16). En lugar de usar el área bajo la curva generada en el barrido de reversa para medir la sensibilización, como se hace en el ensayo de barrido simple, se usa la relación de corriente máxima generada en los dos barridos (ecuación 25). La ventaja principal del doble barrido es que no requiere acabado superficial de $1\mu\text{m}$.

$$\frac{I_r}{I_a} = \text{DOS} \quad (25)$$

La técnica de doble barrido ha sido propuesta para simplificar las mediciones ya que es independiente del acabado superficial así como de la presencia de corrosión general. Este método es más reproducible que el de barrido simple (EPR-SL) y menos

sensible a las variaciones en la velocidad de medición, composición de la solución y variaciones de temperatura²³.

El ensayo EPR-DL se realiza con el mismo tipo de celda y equipo que la del EPR-SL solo que no es necesario tener un acabado superficial de 1 μm .

Para realizar el ensayo, el espécimen se sumerge en la celda aproximadamente 2 minutos para determinar el potencial de corrosión, el cual es de aproximadamente -400 mV vs SCE, luego el espécimen se debe pasivar (polarización anódica) desde este potencial hasta +300 mV vs SCE a la velocidad de 6 V/h, e inmediatamente después se invierte el sentido del barrido (polarización catódica), hasta alcanzar de nuevo el potencial de corrosión. La corriente máxima de cada barrido es medida, las corrientes se designan como I_a para barrido anódico, la cual se genera primero durante la pasivación, e I_r para el barrido catódico generada durante la reactivación.

El diagrama esquematizado del ensayo DL mostrado en la figura 16, indica que ambos I_a e I_r ocurren al mismo potencial. Los autores encontraron que esto solo es cierto en la práctica cuando el potencial es ajustado por la caída de voltaje causada por la resistencia ohmica de la celda. Sin la compensación de la caída ohmica, las curvas muestran diferencias de aproximadamente 110 mV entre los potenciales de corriente máxima. El potencial de I_a es más alto que el de I_r . Con la compensación IR, ambos máximos ocurren al mismo potencial. La resistencia ohmica, R, afecta al potencial por una cantidad equivalente a $I \times R$, donde I es la corriente. Por todo esto, para una resistencia de 1 ohm, la corriente se tiene que incrementar por lo menos 0.001 A para detectar cualquier efecto en el potencial. Esto se aplica a la mayoría de las curvas anódicas cuando las corrientes máximas se cierran a 0.1A. La corriente máxima de reactivación, I_r , es normalmente demasiado pequeña para producir un efecto significativo en el potencial a menos que el espécimen sea severamente sensibilizado. Esto debe hacer notar que la

resistencia óhmica solo afecta al potencial. Las corrientes y por tanto las relaciones de corriente, I_r/I_a , no son afectadas por estos parámetros.

DIAGRAMA DE POLARIZACION DE LA TECNICA EPR-DL.

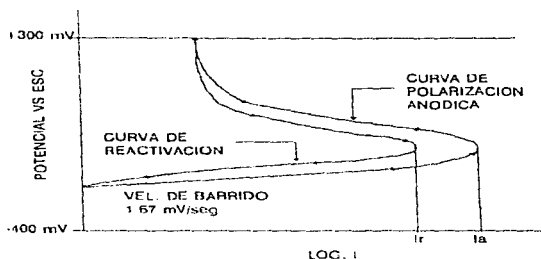


Figura 16 Curva EPR-DL

Adicionalmente ha sido discutido que para esto no es necesario normalizar la relación de corriente máxima con el factor de tamaño de grano, es decir, no será necesario medir el tamaño de grano en el material del espécimen ensayado en la EPR-DL por medio de examen microscópico de la estructura superficial. Sin embargo, para mejorar la correlación entre el ensayo EPR-SL y EPR-DL en investigaciones exhaustivas, los valores de I_r/I_a se pueden normalizar con el área del límite de grano. La corriente del límite de grano sensibilizado es generada solo durante el barrido de reactivación, la normalización se ejecuta dividiendo I_r por el área del límite de grano (GBA) asumida.

$$\frac{I_r}{GBA} = \frac{I_r}{As (5.09544 \times 10^{-3} \exp(0.34696X))} \quad (26)$$

Donde A_s es el área superficial de los especímenes y X es el número de tamaño de grano ASTM. Durante el barrido anódico, la corriente viene de la superficie entera, y por tanto I_a es dividida por el área del espécimen I_a/A_s . La relación de corriente normalizada completa es entonces:

$$\frac{I_r \times A_s}{I_a \times GBA} = \frac{I_r}{I_a (5.09544 \times 10^{-3} \exp(0.34696X))} \quad (27)$$

La magnitud de la corriente anódica, I_a , es casi independiente del grado de sensibilización. Se pueden observar ligeras variaciones debido al cambio en el área superficial de los especímenes. El tamaño de la corriente de reactivación máxima, I_r , sin embargo, varía significativamente con el grado de sensibilización; (este es muy pequeño, aproximadamente 10^{-6} a 10^{-4} Ampers para especímenes solubilizados, pero se incrementan a valores tan altos como 10^{-2} para materiales severamente sensibilizados). Se deben usar las mismas condiciones de trabajo en cada ensayo para que este sea reproducible.

Para establecer los parámetros en los cuales son reproducibles ambos ensayos de EPR Majidi y Streicher²³ estudiaron los efectos producidos por la variación de dichos parámetros:

II.2.4 Efectos de la velocidad de barrido:

La velocidad de barrido tiene efecto en los resultados de EPR-DL. Cuando esta velocidad disminuye, los valores de $I_a:I_r$ se incrementan significativamente. Este incremento es debido a un aumento en la corriente máxima durante la polarización de reversa, I_r . A velocidades de barrido lentas, no sólo se disuelve más metal en los límites de grano empobrecidos de cromo de materiales sensibilizados, sino también hay más corrosión general sobre el área entera del espécimen incluyendo el área interior de los granos.

Las relaciones de corriente obtenidas en un material solubilizado son constantes dentro de las velocidades de barrido de 12 a 3 V/h, indicando que la corrosión general durante el barrido de reversa es muy pequeña en este rango. Por eso el incremento encontrado en las relaciones de corriente de materiales ligera y severamente sensibilizados a velocidades de barrido en este rango son el resultado de la disolución en los límites de grano. A velocidades de barrido menores de 3 V/h hay un incremento en la corrosión general, y también, en los valores de I_r/I_a . La velocidad de barrido especificada de 6 V/h parece satisfacer ambos criterios de baja corrosión general y mayor límite de grano atacado y es por lo tanto la velocidad de barrido apropiada.

Majidi y Streicher²³ encontraron que para el ensayo SL a medida que la velocidad de barrido disminuye, los valores de P_a se incrementan ya que se da más tiempo al flujo de corriente sobre la superficie activada. También se puede esperar que se incremente la cantidad de película protectora y sea disuelta cuando la velocidad de barrido decrece.

Comparando las dos técnicas EPR, Majidi y Streicher²³ encontraron que sus resultados de P_a obtenidos mostraban que en EPR-SL estas mediciones son más sensibles a la velocidad de barrido que las relaciones de I_r/I_a de EPR-DL de modo que, la baja sensibilización a variaciones en velocidades de barrido para EPR-DL producida son una ventaja sobre EPR-SL.

II 2.5 Efectos del acabado superficial:

En ensayo EPR-SL a medida que se aumenta la rugosidad, aumentan los valores de P_a por un factor aproximado de 100. Este incremento probablemente es causado por dos parámetros: (1) El incremento de cierta área superficial al aumentar la rugosidad y (2) la presencia de picos finos que pueden tener alta velocidad de disolución. Dichas velocidades altas de disolución para superficies rugosas han sido observadas en la corrosión de aceros inoxidables en ácidos²³.

Adicionalmente Advani, Murr y Matlock²⁹ hicieron un estudio en aceros inoxidables austeníticos sensibilizados, en el cual la mitad de las muestras se prepararon superficialmente por medio de pulido mecánico con pasta de diamante de 1µm y el resto fueron electropulidas. Posteriormente se les aplicó la técnica EPR-SL. Este estudio reveló que, la superficie pulida mecánicamente de 1 µm produce una capa deformada creada por diferentes condiciones de deformación producidas durante el proceso. La respuesta de sensibilización de la superficie pulida mecánicamente y la superficie electropulida son significativamente diferentes. La preparación superficial de las muestras por lijado y pulido mecánico pueden, por eso, producir variaciones en los ensayos de corrosión de aceros inoxidables, los cuales necesitan ser considerados durante la aplicación de los ensayos de resultados prácticos en situaciones de ingeniería.

El ensayo DL es independiente del acabado superficial porque durante el primer y segundo barrido, la superficie total del espécimen se hace activa y se disuelve a altas velocidades, es decir, se remueve la capa superficial en forma severa. Por tanto el barrido de reversa se hace sobre una superficie "limpia". El resultado es una corriente de reactivación, Ir, la cual es independiente del acabado superficial inicial. En cambio en el EPR-SL no se puede realizar sobre superficies rugosas ya que un acabado superficial fino es indispensable en este tipo de ensayo²³.

II.2.6 Efecto de la temperatura de la solución.

El rango especificado para el ensayo EPR-SL en el laboratorio es de 30° ±1°C, que puede ser difícil de mantener al trabajar en campo. En materiales que están libres de sensibilización al aumentar la temperatura solo hay pequeños incrementos en los valores de Pa. Sin embargo, en el caso de materiales sensibilizados ya sea en forma leve o severa un aumento en la temperatura quintuplica los valores de Pa. También estos

efectos de la temperatura fueron encontrados por Clarke, solo que en su caso los valores se triplicaban²²

La relación $I_r:I_a$ (DOS) para el material no sensibilizado es virtualmente independiente de la temperatura. Pero para los materiales sensibilizados una variación de la temperatura en el rango de 25° a 40°C muestra un marcado incremento en valores de DOS y de Pa. La relación sugerida debe ser lineal. La variación de valores $I_r:I_a$ con la temperatura es de aproximadamente 0.004 por grado sobre el espécimen con estructura de zanjas y de 0.001 por grado sobre materiales con estructura Dual. Si el material está libre de sensibilización, dicho material tiene valores de Pa más bajos que aproximadamente 0.4 coulombs/cm² en este rango de temperatura. La temperatura debe ser cuidadosamente controlada si se hacen comparaciones precisas entre especímenes sensibilizados.

II.2.7 Efecto de la concentración de KSCN

El Tiocianato de Potasio es adicionado a la solución del ensayo como un activador o desactivador para incrementar la corriente de reactivación; ya que sin este activador solo muy pocos sitios son activados sobre la aleación. Este es suministrado en forma de polvo y es fuertemente higroscópico, por lo que se debe tener cuidado ya que si el polvo está húmedo contendrá menos KSCN que el polvo seco para un peso dado y se obtendrá una corriente de reactivación baja.

También se ha observado que cuando la solución de EPR es almacenada por periodos largos de tiempo (semanas), se generan cantidades fácilmente detectables de H₂S, que son peligrosas y pueden afectar los resultados del ensayo. Usando la solución antes de la semana no hay un efecto apreciable en los resultados. También, si se hacen ensayos sobre especímenes de 1 cm², es recomendable cambiar la solución después de 3 o 4 corridas, ya que esta se contamina con el metal que se disuelve durante los barridos.

La concentración especificada en el ensayo es de 0.01M, esto a partir de estudios realizados por Majidi y Streicher²³ en soluciones de 0 hasta 0.05M.

Azar et al reportaron que para el ensayo EPR-DL a medida que aumenta la concentración de Tiocianato de potasio, la relación de Ir:ta se incrementa así como también la corrosión general durante los barridos anódico y de reactivación, además de aparecer un mayor ataque en el límite de grano durante el barrido de reversa. También para el ensayo EPR-SL a medida que se incrementa la concentración de KSCN aumentan los valores de Pa así como la corrosión en el interior y en el límite de grano.

Con concentraciones menores a 0.01M no hay una buena activación. En ambos ensayos se encontró que para estructuras solubilizadas (no sensibilizadas) tanto las relaciones Ir:ta como los valores de Pa esencialmente no son afectados por cambios de $\pm 10\%$ en la concentración de las soluciones de 0.01M de KSCN.

II.2.8 Efecto del tamaño de grano

El (DOS) grado de sensibilización es función de las características microestructurales, las cuales incluyen el tamaño de grano y la composición química. Pascali y colaboradores³⁰ hicieron un estudio que evalúa el efecto del tamaño de grano y el grado de deformación en el desarrollo de la sensibilización en acero 304 y se encontró que la sensibilización es más lenta en tamaños de grano grandes (68 μm) en comparación con tamaños de grano más pequeño (17 μm), especialmente a temperaturas de envejecido de 600°C.

Adicionalmente Beltrán y colaboradores³⁰ hicieron un estudio con tamaños de grano de (150 μm , 40 μm y 5 μm) a los cuales deformaron en tensión uniaxial a 10% y 20% de deformación, los trataron térmicamente a 525°C por 0.1h a 500h y posteriormente los examinaron para comparar la precipitación. También usaron el método EPR para

cuantificar el grado de sensibilización (DOS) como función de la cantidad de ataque en la región empobrecida de cromo en las muestras

Un efecto muy notable que encontraron³⁰, es que la deformación inducida altera la termodinámica de la precipitación de carburos y la asocia con la cinética de difusión de cromo, ambas aceleran la precipitación de carburos, la sensibilización y también el tratamiento térmico de solubilización. La deformación cambia el control del mecanismo de difusión, al aumentar la deformación se acelera la difusividad de cromo en la matriz porque hay un incremento en la densidad de dislocaciones.

Lo anterior manifiesta que los efectos combinados de deformación y tamaño de grano sobre la precipitación de carburo y sensibilización son causados porque cambia el control del mecanismo de difusión y el camino difusional del límite de grano ("pipes") el cual se incrementa cuando decrece el tamaño de grano. En el material de tamaño de grano grande (150 μm) la difusión de cromo hacia los límites de grano está dominada por su difusión desde la matriz la cual a su vez está influenciada por la creación de dislocaciones "pipes" por deformación. Consecuentemente, el efecto del incremento en la deformación (el cual acelera la difusividad de cromo en la matriz por medio de un incremento en la densidad de dislocaciones) es más dramático a tamaño de grano grande que a tamaño de grano menor. Además el tamaño de grano grande requiere mayor longitud efectiva de senda difusional para la difusión de cromo en granos más aislados ("centers") y la contribución del límite de grano en la cinética difusional es pequeña para tamaños de grano grandes³⁰.

También Romero y Murr³¹ emplearon la técnica EPR en aceros 304 en pares de diferentes tamaños de grano 15 μm y 40 μm de los cuales uno era deformado 20% y otro sin deformar. Dichos autores observaron que sí había efecto por la deformación y que esta aceleraba la sensibilización y precipitación de M_{23}C_6 asociada con el calentamiento. Los autores utilizaron la técnica EPR como complemento de un estudio de nucleación y

crecimiento de carburos y la correspondiente morfología de precipitación en aceros inoxidables. Además manifestaron que la secuencia de precipitación probablemente está asociada a las energías libres de Gibbs de la frontera como señaló en una ocasión Advani²⁹.

II.2.9 CRITERIOS DE EVALUACIÓN PARA EPR-SL

La carga de 2.0 Cb/cm² fué seleccionada por Clarke²² como el límite superior para la aceptación de aceros inoxidables de llegada y asegurar la "carencia discernible de precipitación de carburos intergranularmente" estructura Step. Este límite cubre esencialmente el rango de estructura escalonada en el ataque con ácido oxálico. Sin embargo, los valores que excedan de 0.10 Cb/cm² pueden denotar la presencia de algunas picaduras distribuidas al azar en la microestructura. Majidi y Streicher²³ establecieron que en el rango de valores de Pa entre 0.4 y 20 Cb/cm² se tendrá una estructura Dual y para valores por encima de 20 Cb/cm² una estructura Ditch.

Sin embargo, para ciertos valores de Pa, existe un traslape en los límites de sus valores (figura 17), por ejemplo entre la estructura Step y la estructura Dual. En este caso la estructura Dual se extiende hasta valores de Pa de casi 0.4 Cb/cm², de modo que en el caso de valores de Pa en el rango de 0.4 a 2.0 Cb/cm² es esencial mirar la microestructura producida por el ensayo EPR-SL para establecer si este es el resultado de picaduras en la estructura Step o de un caso de sensibilización Leve (estructura Dual).

Cabe mencionar que aparte de la selección de 2.0 Cb/cm² como límite superior para la aceptación de materiales de tubería de llegada (antes de la soldadura), Clarke²² también concluyó que 2.0 Cb/cm² eran suficientes como "número conservativo para el propósito de evaluación" en soldaduras sobre el exterior de las tuberías. Así tanto el material de tubería aceptable como la zona afectada por el calor de la soldadura sobre el exterior deberán estar libres de sensibilización²².

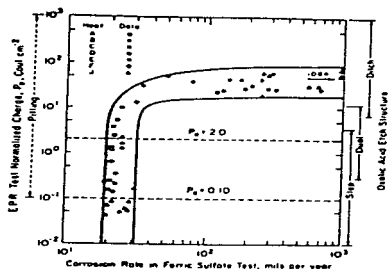


Figura 17 Evaluación de EPR-SL

La curva de la figura 17 se divide en tres rangos:

1. En el rango de valores de Pa de 0.01 a 5.0 Cb/cm², en el cual esencialmente no hay efecto sobre la velocidad del ensayo de sulfato férrico, es decir, el ensayo EPR puede proporcionar mediciones sensitivas de sensibilización en este rango en el que el ensayo de Sulfato Férrico-Acido Sulfúrico es no sensitivo. Este es el rango de las estructuras escalonada y Dual en el ataque con ácido oxálico.
2. De valores de Pa de 5.0 a 20 Cb/cm², esta es la región de transición en la cual hay un incremento en la corrosión en el ensayo de sulfato férrico como valores de Pa incrementados. (Hay un pequeño traslape entre la estructura Dual y de Zanjas (Ditch) que cae en este rango).

3. Sobre aproximadamente 20 Cb/cm^2 , este ensayo está saturado, es decir, aunque la velocidad de corrosión en el ensayo de sulfato férrico incrementa, ya no se incrementarán los valores de Pa.

Los requerimientos para la inmunidad de sensibilización sobre materiales de llegada y sobre la soldadura exterior en estos corresponde a los requerimientos para la estructura escalonada en el ensayo de ataque con ácido oxálico en ambos casos. Precisamente, aunque el ataque con ácido oxálico no es un ensayo cuantitativo, la microestructura Step puede ser rápidamente identificada por lo que ha sido usada como ensayo de aceptación en laboratorios de la industria por más de 25 años para la identificación y aceptación de material aceptable en el que no puedan realizarse los ensayos destructivos de la misma norma. El ensayo de ataque con ácido oxálico también ha sido usado como método no destructivo en equipos de plantas. Como anteriormente se describió este es más simple rápido y de bajos costos que el ensayo EPR.

No se han observado discrepancias entre el ensayo EPR-SL y el ensayo de ataque con ácido oxálico, es decir, donde quiera que el ensayo EPR-SL indique la presencia de alguna sensibilización, esta será detectada también en el ensayo de ataque con ácido oxálico^{22,23}.

II.2.10 CRITERIOS DE EVALUACIÓN PARA EPR-DL

Majidi y Streicher²³ elaboraron una gráfica como función de la velocidad de corrosión en el ensayo estándar ASTM de sulfato férrico y la clasificación obtenida en el ensayo de ataque por ácido oxálico. En la figura 18 está la correlación entre los dos ensayos y la técnica EPR-DL, estos datos muestran que la relación de corriente es muy sensible para detectar la ausencia de sensibilización y para la diferenciación de grados suaves de sensibilización para lo cual el ensayo de ácido oxálico muestra Step o Duales.

Las relaciones de corriente están en un rango de 0.0001 a 0.001 para estructuras Step y de 0.001 a 0.05 para estructuras Duales. Las velocidades de corrosión en el ensayo de sulfato férrico no hacen diferenciación de estos pequeños niveles de sensibilización. Para materiales severamente sensibilizados con estructura Ditch, las relaciones de corriente llegan a ser poco efectivas para hacer la distinción entre los niveles de sensibilización medio y severo. El tamaño de la velocidad de corrosión varía sobre un amplio rango. Los especímenes DL tienen relaciones en una amplia banda extendiéndose de 0.05 a 0.3

Aquí no se sobreponen las estructuras atacadas con ácido oxálico en ninguno de los valores de relaciones de corriente, en contraste con los dos solapes para el ensayo EPR-SL. La razón de este traslape es que en el ensayo de barrido simple, las inclusiones no metálicas pueden incrementar valores de Pa sobre especímenes con estructura escalonada. Los valores de Pa pueden entonces estar en el rango de especímenes con estructura Dual y de este modo, pueden dar una falsa indicación de sensibilización. Para prevenir evaluaciones erróneas, la superficie de ensayo tiene que ser examinada con un microscopio para establecer si el valor elevado de Pa es resultado de picaduras al azar ó de un nivel suave de sensibilización. La ausencia de un traslape en la gráfica sugiere que las inclusiones no metálicas no hacen efecto en los valores de las relaciones de corriente en el ensayo DL. De este modo, otra ventaja importante del ensayo DL sobre el SL es que las inclusiones no metálicas no afectan las mediciones del DOS.

Para separar un material el cual este enteramente libre de sensibilización (estructura Step) del material sensibilizado (estructura Dual o Ditch), debe ser usado un límite superior a 0.001 para el DOS. De este modo el requerimiento de "la carencia de una precipitación intergranular discernible", la cual ha sido especificado por Clarke para tubos que serán soldados y para zonas afectadas por el calor en tubos soldados, puede ser satisfecho con el ensayo de ataque con ácido oxálico (Por aceptación solo del material que tenga estructura Step) o del ensayo DL (para aceptar solo material que tenga una relación

de 0.001 o menor). Majidi y Streicher²³ no tuvieron discrepancias entre las estructuras atacadas con ácido oxálico y las mediciones de EPR-DL en ninguna de estas dos investigaciones previas.

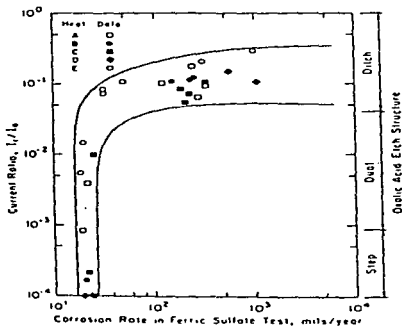


Figura 18 Gráfica de evaluación EPR-DL

II.3 POLARIZACIÓN CÍCLICA

El picado de aceros inoxidables y aleaciones base níquel es una forma localizada de corrosión que ocurre en una superficie diferente a la pasivada. Los sitios donde se inicia la corrosión por picaduras están distribuidos aleatoriamente en la superficie. El picado está asociado algunas veces con locaciones superficiales específicas con una estructura determinada, esto es, soldaduras, partículas de segunda fase, etc.

Williams et al²² sugieren que el fenómeno inicial de picaduras es una acidificación local causada por fluctuaciones locales de potencial y corriente, relacionada a la rugosidad del espécimen.

Uno de los métodos comúnmente usados para determinar la susceptibilidad al picado de aleaciones es la Polarización Cíclica descrita como ASTM G61, en la cual se determinan Potencial de Picado (E_{pic}) y Potencial de Protección (E_{prot}) por medio de barrido a velocidad constante, del potencial de electrodo de un especimen mientras se monitorea la corriente correspondiente.

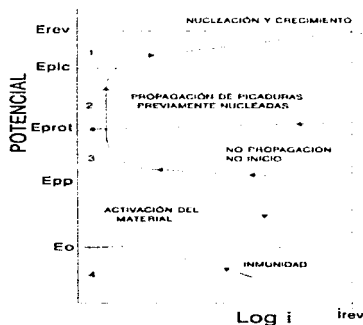


Figura 19 Gráfica de polarización Cíclica

En la figura 19 se muestran algunas de las regiones más importantes de la curva de histéresis potenciodinámica^{33,34}.

1. A potenciales más positivos o nobles que el potencial de ruptura (E_{pic}), pueden nuclear y propagarse nuevas picaduras y las picaduras existentes pueden continuar propagándose.
2. Entre el potencial de ruptura (E_{pic}) y el potencial de protección (E_{prot}) existen picaduras que continúan propagándose, pero no se pueden iniciar nuevas picaduras.

3. A potenciales más negativos o activos que el potencial de protección (E_{pro}), ninguna picadura puede iniciarse o propagarse
4. A valores más negativos que el potencial de corriente cero (E_0), existe la región de inmunidad. En esta región hay una resistencia a la corrosión o a la disolución anódica debido a la estabilidad termodinámica del metal.

Existe otro potencial de interés, que es el potencial crítico de pasivación (E_{pc}), sin embargo este solo se obtiene, cuando las soluciones son acidificadas a un valor menor a un potencial crítico de hidrógeno dPH , propuesto por Crolet³⁵.

El E_{pc} es el valor de potencial en el cual inician las picaduras y la corriente se incrementa abruptamente. Se define una corriente de reversa a la cual se aplica el barrido de reversa una vez alcanzada al potencial al cual se alcanza dicha corriente se denomina potencial de reversa o E_{rev} . El valor de E_{pro} es el potencial al cual se repasan las picaduras durante el barrido de reversa y la corriente decrece hasta el valor de repasivación³⁶.

II.3.1 Mecanismo de corrosión por picaduras

El proceso de picaduras si bien, no es totalmente conocido, si está al menos parcialmente definido, Crolet³⁶ ha propuesto un mecanismo basado en la despasivación del acero. Este proceso está ilustrado esquemáticamente en la figura 20, las picaduras empiezan por el rompimiento de la pasividad, la cual favorece la nucleación de éstas en la superficie del metal.

Este rompimiento es seguido por la formación de una celda electrolítica. El ánodo de esta celda es una área pequeña de metal activo y el cátodo es un área considerable de metal pasivo. La gran diferencia de potencial característico de esta celda activo-pasiva

(por ejemplo 0.5V aproximadamente para la serie 300 de aceros inoxidable), provee un considerable flujo de corriente, con la rápida corrosión de este ánodo pequeño.

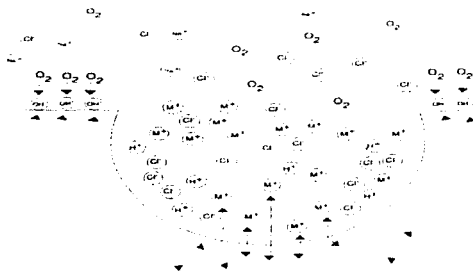


Figura 20 Proceso Autocatalítico de una picadura

La resistencia a la corrosión del metal pasivo alrededor del ánodo y el efecto de los productos de corrosión dentro de la picadura, promueven la tendencia de la corrosión a penetrar el metal más que a dispersarse a lo largo de la superficie. Una vez que las picaduras han iniciado, se pueden mantener en crecimiento continuo por un proceso autocatalítico, tal que los procesos de corrosión en la picadura, producen condiciones que son estimulativas y necesarias para la continua actividad de la picadura.

El crecimiento de las picaduras es controlado por la velocidad de depolarización de las áreas catódicas. En agua de mar, el control es ejercitado por la cantidad y disponibilidad de oxígeno disuelto.

La propagación de picaduras involucra la disolución de metal y el mantenimiento de un alto grado de acidez en el fondo de la picadura por hidrólisis de los iones metálicos

disueltos. La reacción anódica de disolución de metal en el fondo de la picadura es balanceada por la reacción catódica en la superficie adyacente.

El incremento de la concentración de M^{n+} dentro de la picadura provoca la migración de iones cloruro (Cl^-) para mantener la neutralidad. El cloruro de metal formado por $M^{n+} Cl^-$ es hidrolizado por el agua para formar hidróxido y ácido libre. La generación de bajos valores de pH en el fondo de la picadura (pH de aproximadamente 1.0 a 1.5) mientras que el resto de la solución permanece neutral, provocan que el fondo de la picadura pierda su pasividad y que el proceso de picado continúe. Este valor de pH de despasivación (dpH) fué propuesto por Crolet³⁵, para la evaluación de la resistencia a la corrosión por hendidas y picaduras de los aceros inoxidables.

Fué propuesta una diferencia ($E_{pic} - E_{pra}$), como determinación de polarización cíclica, indicando la mayor resistencia al crecimiento de picaduras³⁶. De cualquier modo, como mención próxima, E_{pra} varía con el desarrollo de la picadura y la concentración del ión en el interior de la picadura. En general, E_{pra} decrece como el producto de crecimiento de picadura. De aquí, E_{pra} no es la única propiedad (intensiva) de una aleación, pero esto depende de las condiciones experimentales y la extensión del crecimiento de picadura³⁶.

Otro parámetro es la carga Q_1 obtenida en la integración de la curva anódica entre el E_{pic} y E_{rev} . La carga Q_2 obtenida desde E_{rev} al E_{pra} es también tomada como parámetro de susceptibilidad a la corrosión localizada.

La duración de la picadura puede ser dividida en tres etapas definidas como iniciación, propagación y repasivación.

En la etapa 1 la picadura es nucleada, frecuentemente es caracterizada por la formación de una película de sal no protectora compuesta de cationes de un metal disuelto y aniones agresivos concentrados con una gran conductividad iónica en el interior de la

superficie de picado. La película de sal no protectora proporciona una alta capacidad para la disolución del metal principalmente en la etapa 2 donde el proceso de migración de iones determina la velocidad de control.

La etapa 2 ocupa más de la duración de picado, el proceso de propagación o crecimiento de picadura, esta asociado con la migración de iones resultado de la difusión y electromigración. La reacción de crecimiento en la etapa 2 incluye la disolución anódica del metal a través de la película no protectora, la difusión de los cationes y los aniones se debe al gradiente de potencial en la picadura.

La etapa 3 incluye la cinética de reacción de repasivación en la superficie de picado. Como la cinética de repasivación incrementa, la capacidad de disolución en la superficie del metal decrece, principalmente de la reacción de disolución aún conveniente el paso de velocidad de control. La repasivación de las picaduras en esta etapa posiblemente están asociadas con un incremento en la velocidad de formación de una película de óxido sustituida por la película no protectora (producto acuoso de metal y aniones agresivos).

Uno de los argumentos que se tienen al usar pruebas de Polarización Cíclica para la medición de E_{pc} y E_{pra} es que nunca es un valor único y ambos son dependientes de los parámetros experimentales como velocidad de barrido, mediambiente, etc.

II.3.2 NORMA ASTM G-61

Método Estándar de Ensayo para Manejar Polarización Cíclica Potenciodinámica para Mediciones de Susceptibilidad a la Corrosión Localizada en Aleaciones Base-Hierro - Níquel y -Cobalto

En esta norma se mide la relativa susceptibilidad a la corrosión localizada (corrosión por picaduras y corrosión por hendiduras) para aleaciones base hierro, níquel o cobalto en medios con cloruros; por medio de medidas potenciodinámicas de Polarización Cíclica. También describe un procedimiento experimental que puede ser usado para verificar técnicas experimentales e instrumentación.

Un indicador de la susceptibilidad a iniciación de corrosión localizada en este método de ensayo, es proporcionado por el potencial al cual se incrementa rápidamente la corriente anódica. El potencial más noble, obtenido a una velocidad de barrido fija en esta prueba, es de la aleación menos susceptible a iniciación de corrosión localizada. Los resultados de este ensayo no pretenden correlacionarse de manera cuantitativa con la velocidad de propagación que se puede observar en servicio cuando ocurre corrosión localizada.

En general, una vez iniciada, la corrosión localizada puede propagarse a un potencial más electropositivo que aquel que completa la vuelta de histéresis. En este método de ensayo el potencial al que se completa dicha vuelta se determina a una velocidad de barrido fija. En estos casos el potencial más electropositivo al cual se completa esta tiene menor probabilidad de tener corrosión localizada.

Este método de ensayo proporciona medidas de polarización anódica cíclica potenciodinámica para aleaciones base-Hierro, -Níquel, o -Cobalto en un ambiente con cloruros. Los datos de referencia están basados en los resultados de cinco laboratorios diferentes que siguieron el procedimiento estándar, usando aleaciones específicas de acero inoxidable tipo 304, UNS S30400 y Aleación C-276 UNS N10276

La ventaja de un método de ensayo, material y gráficas estándar es que hacen fácil para un investigador verificar sus técnicas para evaluar susceptibilidad a la corrosión localizada.

La celda de polarización empleada debe tener capacidad de aproximadamente 1 L y cuellos u obturaciones adecuados que permitan la introducción de electrodos, tubos de entrada y salida para el gas, y un termómetro. El Luggin sonda-puente salino separa la solución del electrodo de referencia de Calomel saturado. La punta de la sonda debe ser ajustable de manera que quede muy próxima al electrodo de trabajo.

Se deben montar los especímenes en un portaelectrodos adecuado diseñado por una varilla lisa, exponiendo 1 cm^2 a la solución de la prueba. Se debe usar un potencióstato que mantendrá un potencial de electrodo en 1 mV de un valor fijo encima de una amplia gama de corrientes aplicadas. Para el tipo y tamaño de espécimen estándar suministrado, el potencióstato debe tener un rango de potencial de -1,0 a +1.6 V y una capacidad de corriente anódica en el rango de 1,0 a 10^5 mA. Los potencióstatos comerciales conocen los requisitos específicos para estos tipos de medidas. El circuito del medidor de potencial debe tener una entrada de alta impedancia en el orden de 10^{11} a 10^{14} Ohm mínimo. Los instrumentos deben tener sensibilidad suficiente y exactitud para determinar un cambio en potencial ± 1 mV, normalmente incluido en potencióstatos comerciales. Debe ser usado un instrumento capaz de medir una corriente con precisión dentro de 1% del valor absoluto sobre el rango presente entre 1,0 y 10^5 mA. Para el propósito de la prueba presente es deseable un rendimiento logarítmico.

Se debe utilizar un potencióstato con barrido para las mediciones potenciodinámicas. Se deben graficar continuamente potenciales y corrientes usando un graficador X-Y y convertidor logarítmico (contenido en el potencióstato o incorporado en el circuito) por la corriente.

El acero inoxidable debe ser maquinado dentro de una extensión de 0.625-in (14 mm) de diámetro de discos. Los contraelectrodos deben tener una área por lo menos dos veces más grande que el electrodo del ensayo.

Como electrodo de Referencia se recomienda un electrodo de Calomel saturado con una velocidad de control (aproximadamente 3 ml/h). Este tipo de electrodo es durable, confiable, y comercialmente disponible. Se deben tomar precauciones para asegurar que se mantiene en la condición apropiada. Se debe verificar el potencial del electrodo de Calomel a intervalos periódicos para asegurar la exactitud del electrodo. Se usarán reactivos grado químico en todas las pruebas.

Procedimiento: Para la Preparación del Espécimen de Ensayo se prepara la superficie hasta lija-600. Antes de colocar el portaelectrodos en el hueco del espécimen, se desengrasa en un equipo de ultrasonido durante 5 min. en agua destilada, y se seca. El espécimen se monta en el porta electrodo. Se prepara una solución de cloruro de sodio con agua destilada. Se ensambla el portaelectrodo y se coloca en la celda de polarización, agregando 900ml de solución para cada ensayo a la celda de polarización, hay que asegurar que el espécimen quede sobre el nivel de solución. Se colocan los electrodos auxiliares, la sonda del puente salino, y los demás componentes en la celda de prueba. Se satura el puente salino con solución para el ensayo y se pone la punta de la sonda aproximadamente a 1mm del electrodo de trabajo. Es recomendado purgar lo suficiente la solución con un gas apropiado para eliminar el oxígeno antes de sumergir al espécimen (aproximadamente 1h) Se sumerge al espécimen antes de comenzar la polarización, y es importante eliminar todo el oxígeno purgando antes de polarizar, por otra parte, inicialmente se observarán valores más nobles de potencial de corrosión. Registrar el potencial de circuito abierto del espécimen, así como el potencial de corrosión un instante antes de iniciar la polarización. El barrido de potencial se inicia después de la inmersión del espécimen, comenzando en el potencial de corrosión (E_{corr}), y barriendo en la dirección más noble a una velocidad de barrido de 0,6 V/h ($\pm 5\%$). Registrar la corriente continuamente con cambio en el potencial en un graficador X-Y usando papel semilogarítmico. El ataque de corrosión localizada normalmente es señalado por un rápido incremento de la corriente anódica a potenciales abajo del potencial de evolución

de oxígeno. Cuando la corriente alcanza 5 mA ($5 \times 10^3 \mu\text{A}$), se invierte la dirección del barrido (hacia potenciales más activos) hasta que la vuelta de histéresis cierra o hasta que se alcanza el potencial de corrosión. Se grafican los datos de polarización anódica en papel semilogarítmico como se muestra en la figura 19 (ordenada-potencial, absissa-densidad de corriente).

Interpretación de Resultados

La iniciación y propagación de corrosión localizada ocurre a potenciales más electronegativos que el potencial de evolución del oxígeno en acero inoxidable Tipo 304 (UNS S30400) en ambiente con cloruros.

El método de ensayo no será necesariamente comparable con materiales en ambientes que sean significativamente diferentes, en solución, temperatura del ambiente, aireación y cloruro de sodio. Para otras aleaciones ensayadas en otros electrolitos, no es común esta información.

II.4 PRUEBA SSRT

Los métodos de ensayo tradicionales para agrietamiento en medio ambiente tales como el ensayo tensil NACE TM01-77 ó el ensayo de MgCl_2 tienen limitaciones para la evaluación de materiales que están en servicio extremadamente agresivo. El método de Ensayo de Deformación a Velocidad Lenta (SSRT) por sus siglas en inglés Slow Strain Rate Test, supera muchas de las desventajas de los métodos tradicionales. Los criterios de evaluación son comparados incluyendo el tiempo de falla, el porcentaje de reducción de área, la pérdida de área superficial de fractura dúctil, y la aparición de grietas secundarias.

El ensayo SSRT sirve para investigar la susceptibilidad de un metal a la corrosión bajo esfuerzos, incluyendo fallas inducidas por hidrógeno. Este método de ensayo SSRT

es adaptable a una amplia variedad de productos y formas incluyendo placa, varilla, alambre, lámina y tubos, así como también compuestos de estos y partes unidas por soldadura. Pueden ser usados especímenes con muesca o preagrietados así como también especímenes planos, sin embargo los que se utilizan con mayor frecuencia son los descritos en ISO 7539-4 e ISO 7539-6.

El ensayo consiste en sujetar un espécimen incrementando poco a poco la deformación y exponiéndolo al mismo tiempo a un medio ambiente específico para determinar la corrosión bajo esfuerzos. El medio ambiente puede causar mayor deterioro en las propiedades de materiales que además estén sujetos a esfuerzos dinámicos lentos; este deterioro usualmente es debido al inicio y crecimiento de grietas. La característica más importante de este ensayo es la relativa baja velocidad de deformación generada.

Este tipo de prueba se debe realizar en un medio inerte así como en un medio corrosivo procurando que las condiciones de temperatura y velocidad sean las mismas. Esto permitirá una evaluación comparativa de los efectos del medio corrosivo usando como base los del medio inerte realizando el cálculo de la relación entre estos de la siguiente manera:

$$\frac{\text{Resultado del espécimen en ambiente corrosivo}}{\text{Resultado del espécimen en el medio inerte}} \quad (28)$$

II.4.1 Equipo necesario:

- Un mecanismo de carga capaz de controlar la elongación de especímenes de prueba en un intervalo de 1×10^{-3} a 1×10^{-7} in/seg. y capaz de mantenerla en ese intervalo.
- Un espécimen de prueba adecuado (es recomendable que este de acuerdo a la norma ASTM A-370).

II.4.2 Procedimiento de Prueba:

-Seleccionar una baja velocidad de extensión, además de las otras condiciones en las que se realizará el ensayo basándose en pruebas realizadas con anterioridad.

-Montar la celda con el espécimen a ensayar, el medio y los aditamentos que permitirán el control de las condiciones durante la prueba. (Antes de montar el espécimen, este debe ser perfectamente limpiado con acetona y agua destilada).

-Antes de iniciar las lecturas de la prueba estabilizar todas las condiciones del ensayo.

-Realizar el ensayo de un espécimen en un medio inerte (Aire, gas inerte o aceite no reactivo como medio de calentamiento), monitorear carga y desplazamiento durante el ensayo, al final de este, determinar el tiempo total de falla, diámetro final, carga máxima y carga de ruptura. (Si el medio es aire no se usará la celda)

-Una vez realizado el ensayo en un medio inerte, se procede a realizarlo en un medio corrosivo monitoreando y determinando el mismo tipo de mediciones además del potencial electroquímico.

-Al final de cada ensayo retirar el espécimen fracturado del equipo y examinar la evidencia de agrietamiento ambiental en microscopio óptico de 20 aumentos o más. Si es posible realizar fractografía con un microscopio electrónico de barrido. Poner especial atención en cualquier evidencia de crecimiento de agrietamiento ambiental sobre la superficie de la fractura primaria o agrietamientos secundarios a lo largo de la longitud del espécimen.

-Comparar tanto al apariencia de la fractura como las medidas obtenidas entre el medio inerte y el medio de prueba.

II.4.3 Evaluación de las pruebas SSRT:

Pueden ser evaluadas por el procedimiento propuesto por McIntyre³⁷ que se realiza mediante las siguientes relaciones de ductilidad basadas en:

1. Elongación Máxima ($E_{máx,m}/E_{máx,i}$)
2. Tiempo de falla ($T_{f,m}/T_{f,i}$)
3. Reducción de área ($RA_{m,i}/RA_{i,i}$)

Estas relaciones de ductilidad del medio de prueba contra un medio inerte son más significativas que las medidas de ductilidad por sí mismas. Las evaluaciones de la prueba basadas en el tiempo de falla están más sujetas a errores que las basadas en reducción de área.

Los materiales manifiestan cinco clases de comportamiento o categorías, de acuerdo al esquema mostrado en la figura 21³⁷:

Donde:

CATEGORÍA I- INMUNE. Materiales dentro de esta categoría no muestran evidencia de crecimiento de grietas inducidas por el ambiente en el examen al microscopio. La relación de ductilidad es igual ó mayor que 0.9.

CATEGORÍA II- PRÁCTICAMENTE INMUNE. No hay evidencia de crecimiento de agrietamiento ambiental en el examen al microscopio. La relación de ductilidad es de 0.65 a 0.9.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA REDACCION

CATEGORÍA III- LIGERAMENTE SUSCEPTIBLE EN CONDICIONES EXTREMAS. Los materiales en esta categoría muestran crecimiento secundario de grietas poco profundas en el cuello de la sección de prueba. La relación de ductilidad es de 0.75 a 0.95.

CATEGORÍA IV- SUSCEPTIBILIDAD MODERADA. Fracturas frágiles inducidas por el medio ambiente ocurren en la superficie final. Grietas secundarias en la sección reducida en la región del cuello. La relación de ductilidad está entre 0.5 y 0.75.

CATEGORÍA V- SUSCEPTIBLE. En esta categoría predominan fracturas frágiles inducidas por el medio ambiente en la superficie. Aparecen grietas secundarias extensas sobre el cuello las cuales pueden hacerse extensivas hacia abajo dentro de los bordes. El cuello es altamente limitado o eliminado. La relación de ductilidad es menor de 0.5.

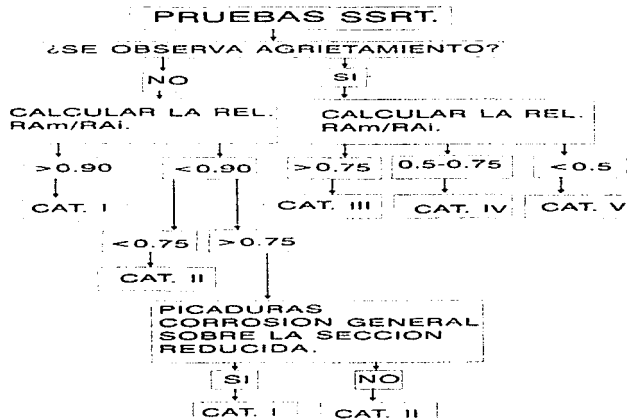


Figura 21 Esquema de Evaluación de SSRT

CAPITULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL

El estudio se dividió en dos etapas:

Etapa 1. Estudio de material de placas

Etapa 2. Estudio de material con soldadura

III.1 Material y Equipo Utilizado:

Para este trabajo se utilizaron dos tipos de acero Austenítico, un acero AISI 304 en placa y tubería soldada y un 08Ch18N10T soviético (equivalente a AISI 321) en placa soldada; sus composiciones químicas son las siguientes:

Tabla II Composición Química de los aceros utilizados

Acero	Cr	Ni	C	Si	Mn	P	S	Ti
Lámina de 304	18.11	8.70	0.036	0.46	1.44	0.022	0.005	0.1
TCLV base 304	18.37	6.40	0.049	0.52	1.37	0.015	0.005	0.1
TCLV soldada	18.28	10.30	0.029	0.39	1.71	0.025	0.015	0.1
08Ch18N10T base	18.90	10.00	0.076	0.43	0.84	0.027	0.005	0.84
08Ch18N10T soldada	17.68	11.30	0.099	0.41	2.33	0.023	0.005	0.1

Para la realización de cada prueba se utilizó la técnica, sustancias y el equipo especificado en cada una de estas, cualquier cambio o sustituto de alguno será mencionado a continuación en la prueba correspondiente.

III.2 Etapa 1 ESTUDIO DEL MATERIAL BASE

III.2.1 Preparación inicial de los especímenes:

De ambos materiales (Lámina de acero 304 y 08Ch18N10T) se cortaron especímenes de aproximadamente 1 cm^2 como material de llegada y el resto se sometió a un tratamiento térmico de solubilización a 1050°C durante 1h, este tratamiento tiene por objeto solubilizar los carburos presentes en el material y homogeneizar la estructura. El metal se introdujo hasta que el horno mufla alcanzó la temperatura requerida. Para evitar la descarburización se utilizaron bolsas de hoja de acero inoxidable perfectamente cerradas.

Se sometieron los especímenes de ambos aceros a un tratamiento de sensibilización a temperaturas de 500° a 800°C con intervalos de 50°C durante 3 h teniendo los mismos cuidados que en el tratamiento de solubilización.

Los especímenes fueron montados en baquelita y se horadaron en un extremo, además de hacerle una rosca con un machuelo para poder atomillar una varilla porta electrodos que hizo el contacto eléctrico.

III.2.2 Desarrollo de las técnicas electroquímicas:

Se preparó la superficie de todas las muestras con desbaste y pulido hasta lija 600 y se realizó la técnica EPR-DL a cada una, haciendo barridos potencioestáticos con las

condiciones mencionadas en dicha técnica para la determinación del comportamiento de ambos aceros, y de las gráficas, se obtuvieron los valores de I_a e I_r , con la relación I_r/I_a se evaluó el grado de sensibilización DOS. Posteriormente se graficó el DOS vs Temperatura de sensibilización.

Una vez realizada la prueba anterior se removió la superficie de todas las muestras con desbaste hasta lija 600 y se procedió al pulido con alumina de 1 mm, se introdujeron en el vibrador sónico y se realizó la técnica EPR-SL de acuerdo a la técnica descrita. Al integrarse la curva generada por esta prueba desde el potencial inicial hasta el potencial de corrosión, se obtuvieron la Q máxima de cada una, con esta y el tamaño de grano que se midió posteriormente, se aplicó la ecuación (24) para obtener el parámetro Pa (densidad de carga corregida). Finalmente se graficó Pa vs Temperatura de sensibilización.

Este ensayo fue realizado en un aparato portátil Sensitest marca Intruspace modelo WCS5, pero utilizando la celda de 5 bocas mencionada anteriormente.

III.2.3 Desarrollo de las pruebas ASTM A-262:

Las mismas muestras nuevamente fueron lijadas y pulidas con alumina y se realizó el ensayo ASTM A-262 prueba (A) (ataque con ácido oxálico al 10%) según la técnica mencionada anteriormente. Se observó la microestructura, se determinó el tamaño de grano y se le tomó fotografía a cada muestra. Después se aplicó análisis puntual con EDAX (Análisis por Energía Dispersiva de Rayos X) a diferentes zonas de una muestra de acero 304 sensibilizada (650°C), con el fin de encontrar la zona empobrecida de cromo y los carburos precipitados, también se analizó el acero 08Ch18N10T para determinar la presencia de carbonitruros de Titanio.

Un par de especímenes de ambos tipos de acero se solubilizaron a 1050°C para posteriormente someterlos a la temperatura en que se encontró el máximo grado de sensibilización (650°C en este caso). Se lijaron perfectamente en cada una de sus superficies, y se realizó el ensayo ASTM A-262 prueba (B) (ácido sulfúrico-sulfato férrico) con el cual se calculó la velocidad de corrosión determinada por diferencia de peso. En este caso se hizo una modificación a la norma cambiando el tiempo de permanencia de 120h a solo 5h ya que la prueba fué demasiado agresiva y las muestras se estaban disolviendo muy rápido.

III.3 ETAPA 2 APLICACIÓN DE LA EVALUACIÓN EN MATERIAL CON SOLDADURA

III.3.1 Desarrollo de la técnica SSRT

Para determinar la inmunidad o susceptibilidad a la corrosión bajo esfuerzos se maquinaron probetas de tracción de acero 08Ch18N10T soldado en el CEADEN Cuba y tubería de la Central Laguna Verde tipo 304 con soldadura. En las probetas de acero 08Ch18N10T se utilizó lámina con espesor de 5 mm. Una probeta de cada acero fue sometida a un medio acelerado NaCl al 22% a 90° ±1°C y en la otra se usó un medio inerte (Aceite SAE 40), a una velocidad de 1×10^{-6} s⁻¹ (velocidad del cabezal 1×10^{-6} pulgadas/seg.).

Como no se cuenta con autoclaves que simulen las condiciones de los reactores BWR (283°C, 80 Kg/cm²), se utilizaron celdas de vidrio pyrex diseñadas en el departamento de materiales del ININ con tapas de acero inoxidable 304 recubierto de silicón. Estas cuentan con una resistencia calefactora y una tela de asbesto que permite controlar y conservar la temperatura de trabajo requerida, hasta temperatura de ebullición.

Al finalizar el ensayo, se determinó el tipo de fractura por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM).

III.3.2 Desarrollo de las otras técnicas electroquímicas

Para determinar la susceptibilidad a la corrosión por picaduras se tomaron muestras que contenían soldadura y metal base de acero 08Ch18N10T y de acero 304 y a cada una se le aplicó la prueba de polarización cíclica G-61 y de polarización anódica. Se aplicó la norma G-61 modificando la velocidad de barrido a 1.66mV/s

A partir de la gráfica de polarización cíclica se determinó la susceptibilidad a la corrosión localizada de acuerdo a los criterios establecidos por Mancia y Tamba³⁴. De la curva de polarización anódica se obtuvo el E_{corr} y el E_{pic} .

III.3.3 Velocidad de corrosión.

La velocidad de corrosión se determinó en ambos aceros utilizando una velocidad de barrido de 1.66 mV/seg. En un intervalo de ± 200 mV respecto al potencial de corrosión .

La velocidad de corrosión se determinó con la ecuación de Tafel (11). Se utilizó conjuntamente la técnica de resistencia a la polarización R_p utilizando la ecuación de Stern Geary (16) y las pendientes de Tafel obtenidas de la extrapolación correspondiente. La velocidad de barrido fue de 0.1mV/seg. en el intervalo de ± 30 mV con respecto al E_{corr} .

Todas las pruebas se realizaron en una solución de NaCl al 22% y utilizando el mismo tipo de celda y el mismo potencistato-galvanostato usado en EPR-DL con una manta calefactora para mantener la temperatura a 90°C.

Todas las técnicas electroquímicas (con excepción de la EPR-SL) se realizaron en un potencistato-galvanostato EG & G modelo 372 acoplado a una computadora.

CAPITULO IV

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

A continuación se muestran las áreas medidas y los tamaños de grano encontrados en el material base :

Tabla III Mediciones de Área y Tamaño de Grano ASTM

Tratamiento	Áreas 304 (cm ²)	Áreas 08Ch18N10T (cm ²)	Tamaño de Grano 304	Tamaño de Grano 08Ch18N10T
Solubilizado	1.503	1.765	6	9.5
500°C	1.309	1.342	3	7
550°C	1.403	1.550	3	8
600°C	1.440	1.549	3	10
650°C	1.4012	1.500	3	8
700°C	1.436	1.664	3	8
750°C	1.459	1.848	3.5	9
800°C	1.299	1.450	2.5	8

IV.1 TÉCNICA EPR-SL

Los resultados de la técnica EPR-SL, para ambos aceros se muestran en las figuras 23 a la 38 y en las tablas IV y V. En ellas es posible observar el comportamiento diferente de ambos aceros. Las Figuras 23 y 24 muestran las gráficas obtenidas en muestras solubilizadas de ambos aceros, en las cuales no se observa una corriente de reactivación perceptible.

A medida que se aumenta la temperatura de tratamiento térmico, sobre todo en el acero 304, se incrementan los valores de I_r obteniéndose el pico de reactivación correspondiente a una curva EPR-SL de un material sensibilizado, como el mostrado en la figura 15.

Las curvas con picos de reactivación mayores son las de 650°C en ambos aceros (figuras 31 y 32).

Sin embargo la curva de 08Ch18N10T presenta un pico anódico mucho más pequeño que la de 304, y el valor máximo es de la misma magnitud que la muestra de 500°C del acero 304. En las curvas de tratamiento mayores a 650°C (700° a 800°C) se observa nuevamente una disminución del pico de reactivación anódico en el tamaño de la curva (figuras 33 a la 38).

Es notable que para el acero 304 (Tabla IV) las cargas de activación Q son mucho mayores que las del acero 08Ch18N10T (Tabla V). En ambos casos el valor máximo se encontró en el espécimen de 650°C teniendo un valor de 0.582 Coulombs para 304 y de 0.044 Coulombs para el 08Ch18N10T. También al comparar P_a (carga de activación normalizada) obtenida por medio de la ecuación (24) a partir de Q y el tamaño de grano, el acero 304 presenta el valor máximo de P_a (28.786 Coulomb/cm²) mientras que para 08Ch18N10T fué de 0.3586 Coulombs/cm². En ambos casos este máximo también ocurrió a 650°C. Cabe señalar que al igual que Majidi y Streicher²³, al normalizar la carga de activación (Q) a valores de P_a se incrementa el valor numérico por casi dos ordenes de magnitud.

Con los datos de P_a (carga de activación normalizada) se realizó una gráfica de P_a vs Temperatura de Tratamiento (figura 39). Se esperaba una curva parecida a una campana gaussiana la cual se logró obtener; dicha curva presenta esa forma debido a que

inicialmente se precipitan los carburos y gradualmente incrementan el valor de Pa hasta llegar a un máximo en el rango de 650° a 675°C, después a temperaturas mayores los carburos precipitados se solubilizan nuevamente y los valores de Pa decrecen de nuevo. En las muestras solubilizadas el valor de Pa es casi nulo, y aumenta conforme se incrementa la temperatura de tratamiento para llegar a un valor máximo en 650°C. Luego disminuye pero en forma menos pronunciada para temperaturas mayores, esto ocurre porque el metal fue enfriado en forma lenta en aire a temperatura ambiente, lo que provocó que el material cruzara el intervalo de los 650°C que es la temperatura crítica y nuevamente se precipitaron algunos carburos.

Analizando a fondo los valores de Pa por medio del método de evaluación para EPR-SL y observando la microestructura, es posible determinar que en el acero 304 únicamente la muestra solubilizada se encuentra en el intervalo 0 a 2 Cb/cm² y su microestructura no presenta carburos precipitados lo que corresponde a una estructura no sensibilizada (Step). Las muestras de 500°, 550°, 600°, 750° y 800°C se encuentran dentro del intervalo de 0.4 a 20 Cb/cm² y en su microestructura se observan carburos precipitados, por lo tanto corresponde a una estructura medianamente sensibilizada (Dual). Y finalmente las muestras de 650° y 700°C también muestran precipitación de carburos y tienen valores por encima de 20 Cb/cm² que corresponde a una estructura sensibilizada (Ditch)²⁷.

Para el acero 08Ch18N10T todas las muestras entran dentro del intervalo de 0 a 0.4 Cb/cm² que corresponde a una estructura libre de sensibilización.

Lo mencionado anteriormente indica que el acero 304 si es susceptible a la sensibilización y el 08Ch18N10T no, lo cual era de esperarse debido al contenido de Ti del acero 08Ch18N10T.

Tabla IV Resultados de EPR-SL para Acero 304

Tratamiento	Carga de Activación Q (Coulombs)	Carga de activación normalizada Pa (Cb/cm ²)
Solubilizado	0	0
500°C	0.0192	1.0165563
550°C	0.036	1.7783396
600°C	0.151	7.267488
650°C	0.582	28.786756
700°C	0.408	19.691255
750°C	0.307	12.260595
800°C	0.123	7.8056169

Tabla V Resultados de EPR-SL para Acero 08Ch18N10T

Tratamiento	Carga de Activación Q (Coulombs)	Carga de activación normalizada Pa (Cb/cm ²)
Solubilizado	0	0
500°C	0.0019	0.0244928
550°C	0.0066	0.0520676
600°C	0.025	0.0986004
650°C	0.044	0.3586883
700°C	0.0123	0.0903873
750°C	0.0222	0.1038302
800°C	0.0044	0.0371056

IV 2 TÉCNICA EPR-DL

En las gráficas de las Pruebas EPR-DL (figuras 40 a la 55), y en las tablas VI y VII se muestran los resultados de esta técnica. Con los datos obtenidos a partir de estas gráficas se observa que las I_a (corriente de activación) son más o menos de la misma magnitud en ambos aceros en todos los tratamientos térmicos, en cambio las I_r (corriente de repasivación) para acero 08Ch18N10T (tabla VII) son mucho menores que las del 304 (tabla VI), lo que resulta en valores de DOS (grado de sensibilización) mucho mayores para el acero 304 donde se obtuvo un máximo de 0.11959 y un mínimo de 0.0004; que para el acero 08Ch18N10T en el cual el máximo fué de 0.00887 y el mínimo de 0.000011. En ambos aceros el mínimo se presentó en el acero solubilizado y el máximo en el acero con tratamiento térmico a 650°C.

A partir de los datos calculados para DOS se construyó una gráfica de DOS vs Temperatura (figura 56), en esta se esperaba el mismo comportamiento que en la curva P_a vs Temperatura. El punto máximo se obtuvo en 650°C en ambos aceros como en la figura 39. Comparando ambos aceros, se tiene que el 304 muestra una curva muy pronunciada mientras 08Ch18N10T muestra una curva tan desvanecida que casi no se detecta. Esto quizá se deba a la misma razón mencionada en el análisis de EPR-SL y al Ti del acero 08Ch18N10T.

Para hacer un análisis más exhaustivo se calculó el DOS normalizado empleando la relación de corrientes y el número de tamaño de grano ASTM según el procedimiento propuesto por Majidi²³, y se encontró que al hacer la normalización, el valor numérico aumenta por dos ordenes de magnitud. Para el acero 304 se obtuvieron valores mayores que para el acero 08Ch18N10T, teniendo el 304 un máximo de 8.288 y un mínimo de 0.01 mientras que en el otro acero se obtuvo un valor máximo de 0.108 y un mínimo de 0.000085. Se graficó DOS normalizado vs T (figura 57) y se encontró el mismo comportamiento que en DOS vs T.

Analizando los resultados de DOS obtenidos en ambos aceros por medio del método de evaluación de EPR-DL, para el acero 304 el valor del espécimen solubilizado entra dentro del rango de 0.00001 a 0.001 que corresponde a una estructura no sensibilizada (Step), los valores de los especímenes tratados a 500°, 550°, 600°, 750° y 800°C entran dentro del intervalo de 0.001 a 0.05 que corresponden estructuras medianamente sensibilizadas (Dual) y los especímenes tratados a 650° y 700°C están dentro del rango de 0.05 a 0.3 que corresponden a estructuras severamente sensibilizadas (Ditch).

En el acero 08Ch18N10T únicamente el espécimen solubilizado estuvo dentro del rango de una estructura no sensibilizada, el resto tuvo valores de estructura Dual. Los resultados de esta prueba indican que ambos aceros son susceptibles a la sensibilización, solo que el 08Ch18N10T en un grado mucho menor que el 304. Cabe mencionar que las pruebas EPR-DL fueron menos laboriosas porque no son tan sensibles a variaciones en sus parámetros como la EPR-SL.

En los resultados obtenidos se encontró que había una buena correlación entre los dos ensayos. Al igual que Majidi y Streicher²³ y colaboradores se encontró que las relaciones de corriente (DOS) son de tres ordenes de magnitud más pequeños que los valores de carga de activación (Pa), esto difiere de los valores de Akashi²³ et al, quien reportó una diferencia de solo un orden de magnitud.

Como en la gráfica de Pa vs T se encontró un comportamiento bastante similar al de DOS vs T en ambos aceros, para verificar el tipo de correlación entre estas, se graficó DOS vs Pa para 304 figura 58 y luego para 08Ch18N10T figura 59, se encontró que en el acero 304 el comportamiento sí tiende a la linealidad obteniéndose un coeficiente de correlación de 0.987, lo cual concuerda con el experimento de Azar y Streicher. En el acero 08Ch18N10T la linealidad no es buena ya que el coeficiente de correlación es de 0.815

Para mejorar la correlación en el acero 08Ch18N10T que no tuvo un comportamiento lineal se aplicó el procedimiento de normalización al DOS propuesto por Majidi por medio de la ecuación 27 con la relación de corriente y el número de tamaño de grano ASTM, y se graficó al DOS normalizado vs Pa. Esto provocó mayor discrepancia que en la gráfica anterior en el acero 08Ch18N10T (figura 61) y se obtuvo un factor de correlación de 0.808, mientras que en el 304 (figura 60) siguió manifestándose un comportamiento lineal con un coeficiente de correlación de 0.991. Esto demuestra que de alguna manera el Pa es equivalente al DOS en el acero 304, pero no en el acero 08Ch18N10T. Se puede entonces establecer una ecuación que representa la equivalencia del DOS con el Pa para acero tipo AISI 304:

$$\text{DOS} = 0.00421630731\text{Pa} - 0.00213690401 \quad (29)$$

$$\text{DOS normalizado} = 0.2898717135\text{Pa} - 0.17824960 \quad (30)$$

Tabla VI Resultados de EPR-DL para Acero 304

Tratamiento	la	lr	DOS	DOS normalizado
Solubilizado	0.04828	0.00001993	0.000412800	0.010103
500°C	0.04230	0.0003259	0.007704491	0.533966
550°C	0.04492	0.0002105	0.004686108	0.324774
600°C	0.04751	0.001418	0.0298463	2.068526
650°C	0.04567	0.005462	0.1195971	8.288778
700°C	0.04493	0.003730	0.083018	5.753634
750°C	0.04415	0.002400	0.0543601	3.167444
800°C	0.04671	0.0006871	0.0147099	1.212610

Tabla VII Resultados de EPR-DL para Acero 08Ch18N10T

Tratamiento	Ia	Ir	DOS	DOS normalizado
Solubilizado	0.04771	5.585×10^{-7}	0.000011706	0.00008506
500°C	0.05429	0.000001386	0.002552956	0.04416538
550°C	0.05043	0.0001900	0.003767598	0.04607023
600°C	0.05280	0.0003268	0.006189393	0.03781275
650°C	0.05345	0.0004746	0.008879326	0.10857649
700°C	0.04848	0.0003466	0.007149339	0.08742220
750°C	0.05393	0.0003036	0.005629519	0.04865688
800°C	0.05911	0.0002099	0.003551006	0.04342174

IV.3 PRUEBA A-262 A

De acuerdo a la clasificación de las estructuras, para el acero 304, los especímenes de 500°, 550° y solubilizado (figuras 62, 63 y 64) no presentan carburos precipitados en el grano ni en su límite, lo que corresponde a una estructura Step (No sensibilizada). Los especímenes de 600°, 750° y 800°C (figuras 65, 68 y 69) presentaron algunos carburos precipitados en los límites de grano sin llegar a rodearlo, lo que corresponde a una estructura Dual (medianamente sensibilizada). Y finalmente los especímenes de 650° y 700°C (figuras 66 y 67) presentaron por lo menos algún grano completamente rodeado por carburos precipitados, esto corresponde a una estructura Ditch (severamente sensibilizada).

Para el acero 08Ch18N10T en ninguna de sus estructuras se encuentran carburos precipitados, esto indica que se tiene una estructura no sensibilizada (Step) (figuras 70 a la 76). Cabe señalar que el acero 08Ch18N10T presenta inclusiones y un tamaño de grano heterogéneo en comparación con el 304 que muestra una estructura bastante homogénea.

Con el análisis EDAX (Energía Dispersiva de Rayos X) realizado en el acero 304 se determinó la composición química del límite de grano, de una zona adyacente a este y de la matriz. La composición química encontrada fué muy similar en todas las zonas, lo que demuestra que este método no es adecuado para encontrar la zona empobrecida de cromo debido a que su tamaño es de nanómetros y el tamaño del haz de electrones no tiene la sensibilidad adecuada³⁸, con este análisis, tampoco se puede determinar la presencia de carburos en el límite de grano porque se disuelven por el ataque con ácido oxálico.

IV.4 PRUEBA A-262 B

La prueba ASTM A-262 B de Sulfato férrico-Ácido sulfúrico, fue realizada por duplicado en ambos aceros. El material utilizado en esta prueba fue tratado térmicamente a la temperatura en la que se encontró el máximo grado de sensibilización (650°C durante 3 h). La prueba tuvo que modificarse, ya que se utilizaron especímenes pequeños (pero dentro del límite de superficie total expuesta establecido por la norma). Al inicio de la prueba estos comenzaron a disolverse muy rápidamente, por eso únicamente se expusieron 5 horas en el ácido hirviendo. El acero 304 tuvo una pérdida de peso y una velocidad de corrosión mucho mayor que el acero 08Ch18N10T ya que para el primero la pérdida de peso fue de aproximadamente 58% en promedio y la velocidad de corrosión de 4.40 in de penetración/mes mientras que para el otro acero fue de 36.5% y 2.86 respectivamente, lo que demuestra que para aceros sensibilizados habrá mayor velocidad

de corrosión que para los no sensibilizados cuando se expongan en ambientes corrosivos muy agresivos; en este caso la pérdida de peso del acero 304 fue de casi el doble que la del 08Ch18N10T, lo que concuerda con ambas técnica EPR. Los resultados se muestran en la tabla VIII y en las figuras 77 y 78.

Tabla VIII Resultados de ASTM 262-B

MATERIAL	Área Total (cm ²)	Peso inicial (gramos)	Peso final (gramos)	Pérdida de peso (gramos)	Pérdida de peso (%)	velocidad de corrosión (in/mes)
304	5.73406	6.0045	2.4104	3.5941	59.86	4.55420
304	5.25503	5.3260	2.2500	3.0760	57.75	4.25300
08Ch18N10T	5.46237	5.7362	3.5478	2.1884	38.15	2.91092
08Ch18N10T	6.55592	7.2110	4.6768	2.5342	35.15	2.80861

IV.5 COMPARACIÓN ENTRE EPR-SL, EPR-DL Y ASTM A-262 A

El tipo de estructuras correspondiente a los valores encontrados para el acero 304 es igual en EPR-SL y en EPR-DL, pero la norma ASTM A-262 muestra algunas discrepancias, Tabla IX. En la estructura solubilizada las tres pruebas muestran que este material está libre de sensibilización. En 500° y 550°C ambas pruebas EPR muestran un ligero grado de sensibilización que la norma ASTM no detecta. En 600°, 750° y 800° las dos pruebas de reactivación muestran valores correspondientes a una estructura Dual^{22,23}, lo cual coincide con lo mostrado en ataque bajo norma A-262 y en 650° los parámetros corresponden a una estructura Ditch.

En el acero solubilizado de 08Ch18N10T en los tres ensayos se obtuvo una perfecta correlación (Tabla X), ya que los tres mostraron que era un estructura no sensibilizada, también los resultados de EPR-SL y ASTM A-262 en todas las estructuras dictaminan una estructura Step. Sin embargo todas las estructuras de este acero (excepto la solubilizada) resultan ser Duales en EPR-DL. Para el acero 304, EPR-DL es más reproducible y precisa que el EPR-SL, ya que sus resultados son menos sensibles a variaciones como acabado superficial, velocidad de barrido, inclusiones no metálicas entre otros. Sin embargo lo anterior es válido para acero 304, ya que con este se han realizado muchos estudios, no obstante, no se ha estudiado que pasa en caso de modificar la composición del acero o de tener inclusiones metálicas. Lo que hace suponer que los valores establecidos por Majidi y Streicher²³ para la evaluación de EPR-DL, solo son válidos para acero 304 y 304L; y deberían modificarse para otros tipos de acero. En este caso dichos criterios deben ser modificados para la evaluación del acero 08Ch18N10T en la técnica EPR-DL.

Tabla IX Tipos de Estructura de cada Técnica para Acero 304

Tratamiento	EPR-SL	EPR-DL	ASTM A-262 (A)
Solubilizado	Step	Step	Step
500°C	Dual	Dual	Dual
550°C	Dual	Dual	Dual
600°C	Dual	Dual	Dual
650°C	Ditch	Ditch	Ditch
700°C	Ditch	Ditch	Ditch
750°C	Dual	Dual	Dual
800°C	Dual	Dual	Dual

Tabla X Tipos de Estructura de cada Técnica para Acero 08Ch18N10T

Tratamiento	EPR-SL	EPR-DL	ASTM A-262 (A)
Solubilizado	Step	Step	Step
500°C	Step	Dual	Step
550°C	Step	Dual	Step
600°C	Step	Dual	Step
650°C	Step	Dual	Step
700°C	Step	Dual	Step
750°C	Step	Dual	Step
800°C	Step	Dual	Step

IV.6 PRUEBA SSRT

En la prueba SSRT los resultados se muestran en las figuras 79 a la 82 y en las tablas XI y XII para ambos aceros el medio acelerado mostró un menor porcentaje de reducción de área que para los materiales sometidos al medio inerte, esto demuestra, que el medio acelerado produce cierta disminución de propiedades mecánicas en los aceros. Sin embargo, la deformación y el tiempo de ruptura fueron mayores en las probetas sometidas al medio corrosivo que las del inerte. Estas lecturas por sí solas no son apropiadas para la evaluación, por lo que se llevó a cabo el cálculo de las relaciones de ductilidad entre la probeta sometida al medio acelerado y la del medio inerte para cada acero.

En las relaciones de ductilidad RA_m/RA , (de reducción de área), para ambos aceros entran dentro del rango >0.75 que corresponde a la categoría II o III, aunque las relaciones de ductilidad de Em/Ei (de deformación) y Tfm/Tfi (de tiempo) tengan valores mayores a 1, no se toman en cuenta para determinar la categoría ya que están más sujetas a error que las de reducción de área según McIntyre³⁷.

En la observación macroscópica realizada a las probetas de SSRT de aceros 304 y 08Ch18N10T no se encontró agrietamiento ambiental.

Por medio del método de evaluación establecido por McIntyre³⁷ (figura 22) se encontró que tanto el acero 304 como el 08Ch18N10T se encuentran dentro de la categoría II (Prácticamente inmune) propuesta por McIntyre³⁷.

En las fractografías realizadas en el microscopio electrónico de barrido se encontró que las probetas ensayadas en el medio acelerado y en el medio inerte presentan fracturas dúctiles con presencia de microcavidades (voids) para ambos tipos de acero como se muestra en las figuras 83 a la 90. Sin embargo, las probetas utilizadas en este caso provenían de soldaduras que se realizaron siguiendo las normativas nucleares en las cuales se evita el fenómeno de sensibilización, por lo cual se justifica su resistencia a la corrosión bajo esfuerzo en medio de cloruros.

Tabla XI Relaciones de Ductilidad

Matenal	RA_m/RA_i	Em/Ei	Tfm/Tfi	Categoría
304	0.83086	1.26616	1.23032	II
08Ch18N10T	0.79519	1.06477	1.02900	II

Tabla XII Resultados de SSRT

Material	Reducción de Área (%)	ϵ_s Deformación	Ti Tiempo de Falla (h)	Temperatura (°C)
304 medio	57.77	0.7150	170.4	90
304 inerte	69.53	0.5647	138.5	80
08Ch18N10T medio	52.96	0.3419	81.86	90
08Ch18N10T inerte	66.60	0.3211	79.3	70

IV.7 PRUEBA DE POLARIZACIÓN CÍCLICA

Los resultados de este ensayo se muestran en las figuras 91 a la 94 y en la tabla XIII para ambos aceros. Los potenciales de corrosión después de desgasificar y sumergir al espécimen 1h son similares en ambos aceros.

El acero 304 con soldadura presenta un comportamiento diferente al mostrado en la figura 19, en la figura 91 es posible apreciar algunas zonas de diferente comportamiento; la primera desde el potencial de corrosión hasta el punto 1 en la cual se aprecia una disolución con corrientes del orden de $10^{-5} A/cm^2$ seguida de un incremento de la densidad de corriente hasta el punto 2 a partir del cual se presenta un fenómeno controlado por difusión con una corriente del orden de $10^{-3.5}$, finalmente a partir del punto 3 existe otro incremento de corriente hasta alcanzar la corriente de reversa marcada por la norma ($5mA/cm^2$) para posteriormente regresar hasta el potencial determinado por Thompson³² (en este caso como no se obtuvo una zona pasiva bien definida se tomó el valor al cual la corriente disminuyó al mínimo que es el punto mostrado en la gráfica como potencial de protección). Este proceso corresponde a un mecanismo de corrosión

localizada no bien definido y la curva presenta una histéresis grande (en este caso la diferencia entre las curvas anódicas y el barrido de reversa, reflejada en Q_2), indicando mayor propensión al crecimiento o propagación de corrosión localizada por lo que sería más difícil protegerlo en este medio.

Tabla XIII Resultados de Polarización Cíclica

	Tubería con Zona Afectada Térmicamente y Soldadura CLV 304	Lámina con Zona Afectada Térmicamente y Soldadura 08Ch18N10T
E corrosión	-0.3245 V	-0.318 V
Punto 1	-0.110 V	-0.250 V
Carga Q_2	5	1
E reversa	+0.7855 V	-0.130 V
E repasivación	-0.4085 V	-0.330 V

Punto 1 inicio de disolución.

En la figura 92 se muestra el comportamiento el acero 08Ch18N10T en el mismo medio, en este caso es posible apreciar del E_{corr} al punto 1 un comportamiento similar al acero 304. Seguido de un incremento en la corriente de disolución la cual alcanza la densidad de corriente de reversa; la histeresis mostrada en este caso es menor que la mostrada en el acero 304, por lo cual el acero 08Ch18N10T es menos susceptible a la corrosión localizada en este medio.

En los materiales sensibilizados a 650°C la diferencia entre las curvas de polarización en ambos aceros no es tan notable, requiriéndose una mayor polarización para alcanzar la corriente de reversa en el acero 304, pero en este caso el acero 08Ch18N10T presenta mayor diferencia entre el E_{corr} y el E_{pot} lo que indicaría una susceptibilidad ligeramente mayor que el acero 304.

Al finalizar la prueba de polarización cíclica, se observaron picaduras en la superficie de las muestras.

IV.8 PRUEBA DE POLARIZACIÓN ANÓDICA

Las curvas anódicas se muestran en las figuras 95 y 96, en ellas es posible observar que para el acero 304 con soldadura se presenta una zona activa precedida por un incremento en la corriente de disolución después del punto 1 y finalmente una zona controlada por difusión del orden de 10^{35} A/cm². El acero 08Ch18N10T por su parte no presenta esta zona. Los valores que delimitan estas zonas se encuentran en la tabla XIV.

Al finalizar esta prueba los especímenes mostraban una gran pérdida de material apreciándose un escalón entre la baquelita y la superficie del acero.

Tabla XIV Resultados de Polarización Anódica

	Zona Afectada Térmicamente 304 CLV	Soldadura 08Ch18N10T
E corrosión	-0.1990 V	-0.3215 V
Punto 1	-0.90 V	-0.2140 V

Punto 1 inicio de disolución.

IV.9 PRUEBA DE EVANS-TAFEL

Las figuras 97 y 98 muestran los diagramas de Evans-Tafel para ambos aceros en una solución de 22% NaCl a 90°C. En ellos es posible apreciar que las velocidades de corrosión de ambos aceros son del mismo orden (0.04 y 0.05 MPY).

IV.10 PRUEBA DE RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN

Las figuras 99 y 100 representan los resultados obtenidos en la técnica de resistencia a la polarización de ambos aceros. En esta, las velocidades de corrosión corresponden a 0.06 para acero 304 y 0.439 para 08Ch18N10T.

El comportamiento electroquímico similar en muchas de las técnicas se debe a que los dos aceros pertenecen a la misma familia (Inoxidables AUSTENÍTICOS de la serie 300) por lo cual no es extraño este resultado. La única diferencia radica en el contenido de titanio del acero 08Ch18N10T. Por otro lado las muestras ensayadas de acero 08Ch18N10T contenían soldadura sin Ti que correspondería a un acero 304 por lo cual su comportamiento está muy influenciado por esta porción de material. La no existencia de la zona semipasiva (controlada por difusión) hace del acero 08Ch18N10T más susceptible a la corrosión localizada. Otro factor que pudo haber contribuido a este resultado es la presencia de inclusiones no metálicas que actúan como puntos de nucleación de picaduras y modifican la velocidad de corrosión.

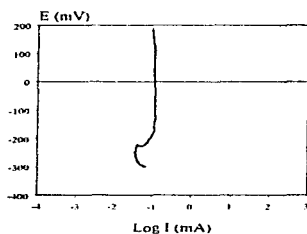
CAPITULO V

CONCLUSIONES

1. Tanto la técnica EPR-SL como la EPR-DL son muy sensitivas y tienen buena reproducibilidad para detectar grados ligeros de sensibilización que no son detectables con otras técnicas como las de la norma ASTM A-262.
2. La técnica EPR-DL resultó ser mejor porque es menos laboriosa que la EPR-SL y proporciona mediciones confiables que están menos sujetas a variaciones.
3. La correlación entre los valores de los ensayos EPR-SL y EPR-DL es excelente para el acero 304, pero no para el 08Ch18N10T. Lo anterior probablemente ocurre porque el Titanio presente en 08Ch18N10T provoca cambios en los rangos de valores establecidos que determinan los distintos niveles de sensibilización, por lo que sería recomendable realizar más estudios sobre este acero para obtener los intervalos reales de los distintos grados de sensibilización correspondientes a este tipo de acero.
4. El acero 304 si es susceptible a sufrir sensibilización que produce corrosión intergranular cuando se somete a temperaturas críticas, en cambio el 08Ch18N10T no, esto fue demostrado con las técnicas electroquímicas y con la norma ASTM A-262 prueba B, en la que se demostró que el acero 304 tenía mayor pérdida de peso y velocidad de corrosión que el 08Ch18N10T cuando ambos eran sometidos a un medio corrosivo severo después de que se les trató térmicamente para producir la sensibilización. Además, en la prueba ASTM A-262 prueba A, en 304, se encontraron carburos precipitados típicos de la sensibilización y en 08Ch18N10T no.
5. En este caso, la temperatura máxima de sensibilización se encontró a los 650°C, en esto coincidieron todas las pruebas realizadas.

6. Ambos aceros soldados en condiciones reales, presentaron comportamiento prácticamente inmune ya que mostraron fractura de tipo dúctil y los valores de las relaciones de ductilidad corresponden a la categoría II establecida por McIntyre para ensayos SSRT.
7. El acero 304 es más susceptible al crecimiento y propagación de corrosión localizada que el 08Ch18N10T de acuerdo a lo demostrado en la técnica de polarización Códica.
8. El acero 08Ch18N10T presenta mayor velocidad de corrosión que el acero 304 en la prueba de resistencia a la polarización debido a una estructura heterogénea con inclusiones no metálicas concentradas en diferentes zonas.

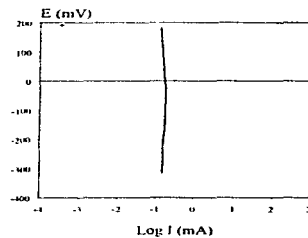
EPR-SL
SOLUBILIZADO



ACERO 304

Figura 23 Gráfica de EPR-SL
para acero 304 solubilizado.

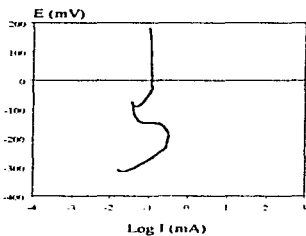
EPR-SL
SOLUBILIZADO



ACERO 08Ch18N10T

Figura 24 Gráfica de EPR-SL
para acero 08Ch18N10T solubilizado.

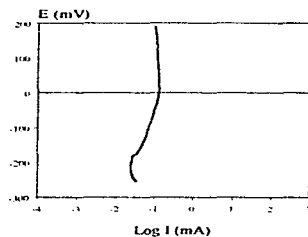
EPR-SL
500 C



ACERO 304

Figura 25 Gráfica de EPR-SL
para acero 304 a 500°C.

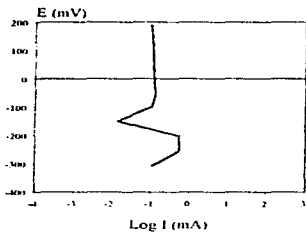
EPR-SL
500 C



ACERO 08Ch18N10T

Figura 26 Gráfica de EPR-SL
para acero 08Ch18N10T a 500°C.

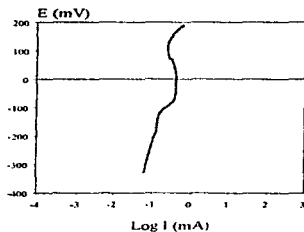
EPR-SL
550 C



ACERO 304

Figura 27 Gráfica de EPR-SL
para acero 304 a 550°C.

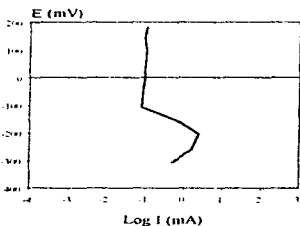
EPR-SL
550 C



ACERO 08Ch18N10T

Figura 28 Gráfica de EPR-SL
para acero 08Ch18N10T a 550°C

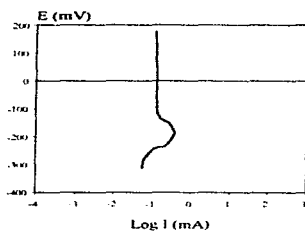
EPR-SL
600 C



ACERO 304

Figura 29 Gráfica de EPR-SL
para acero 304 a 600°C.

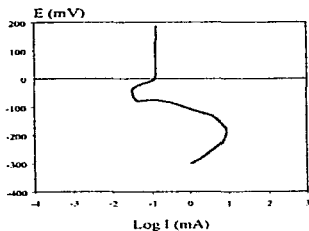
EPR-SL
600 C



ACERO 08Ch18N10T

Figura 30 Gráfica de EPR-SL
para acero 08Ch18N10T a 600°C

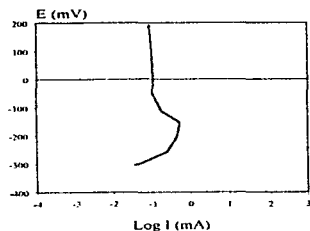
EPR-SL
650 C



ACERO 304

Figura 31 Gráfica de EPR-SL
para acero 304 a 650°C.

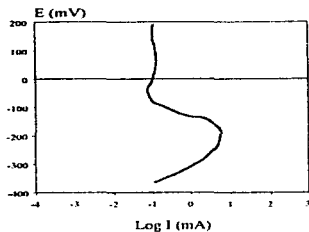
EPR-SL
650 C



ACERO 08X18N10T

Figura 32 Gráfica de EPR-SL
para acero 08Ch18N10T a 650°C

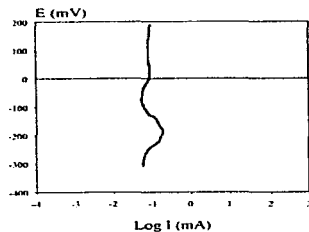
EPR-SL
700 C



ACERO 304

Figura 33 Gráfica de EPR-SL
para acero 304 a 700°C.

EPR-SL
700 C

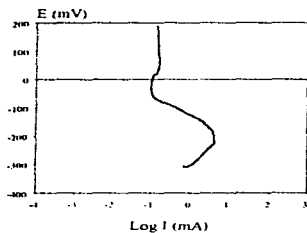


ACERO 08X18N10T

Figura 34 Gráfica de EPR-SL
para acero 08Ch18N10T a 700°C

EPR-SL

750 C

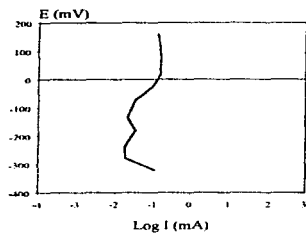


ACERO 304

Figura 35 Gráfica de EPR-SL para acero 304 a 750°C.

EPR-SL

750 C

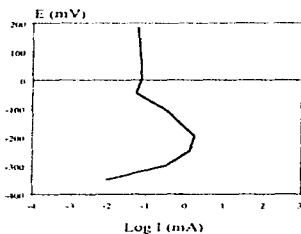


ACERO 08Ch18N10T

Figura 36 Gráfica de EPR-SL para acero 08Ch18N10T a 750°C

EPR-SL

800 C

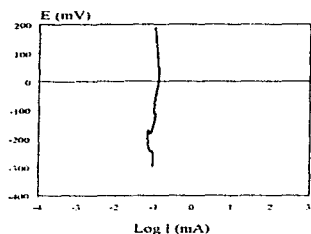


ACERO 304

Figura 37 Gráfica de EPR-SL para acero 304 a 800°C.

EPR-SL

800 C



ACERO 08Ch18N10T

Figura 38 Gráfica de EPR-SL para acero 08Ch18N10T a 800°C

Pa.
CARGA DE ACTIVACION

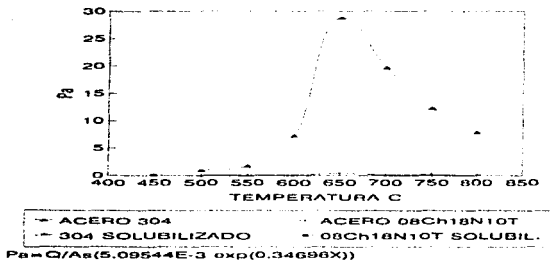


Figura 39 Gráfica de Pa

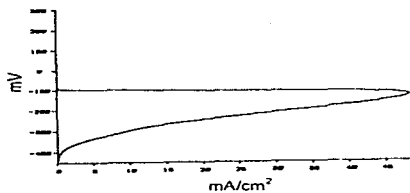


Figura 40 Gráfica de EPR-DL para acero 304 solubilizado.

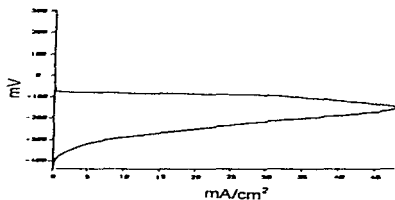


Figura 41 Gráfica de EPR-DL para acero 08Ch18N10T solubilizado.

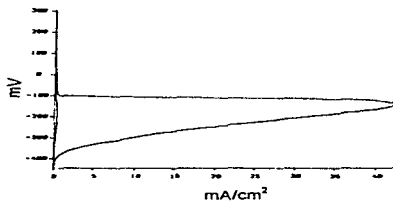


Figura 42 Gráfica de EPR-DL para acero 304 a 500°C.

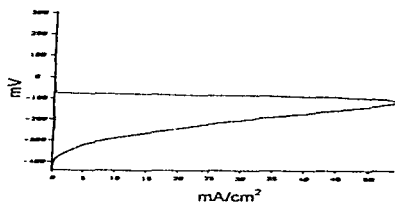


Figura 43 Gráfica de EPR-DL para acero 08Ch18N10T a 500°C.

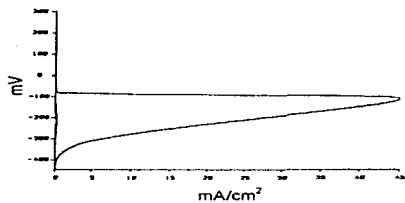


Figura 44 Gráfica de EPR-DL para acero 304 a 550°C.

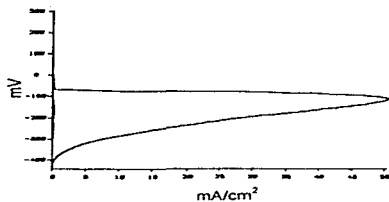


Figura 45 Gráfica de EPR-DL para acero 08Ch18N10T a 550°C

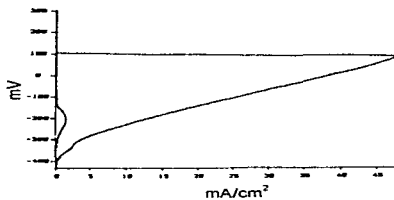


Figura 46 Gráfica de EPR-DL para acero 304 a 600°C.

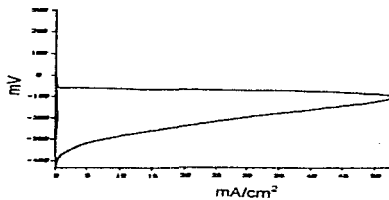


Figura 47 Gráfica de EPR-DL para acero 08Ch18N10T a 600°C

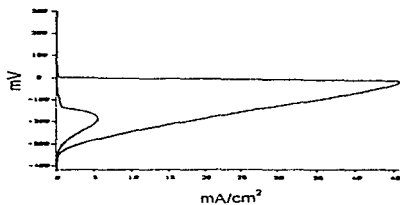


Figura 48 Gráfica de EPR-DL para acero 304 a 650°C.

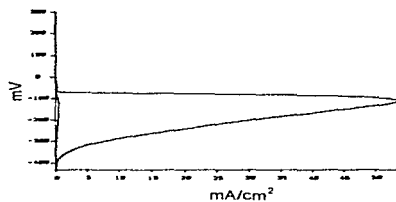


Figura 49 Gráfica de EPR-DL para acero 08Ch18N10T a 650°C

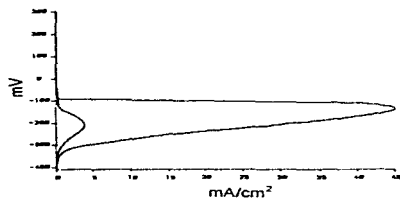


Figura 50 Gráfica de EPR-DL para acero 304 a 700°C.

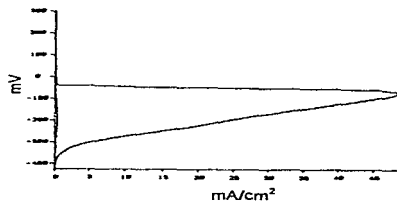


Figura 51 Gráfica de EPR-DL para acero 08Ch18N10T a 700°C

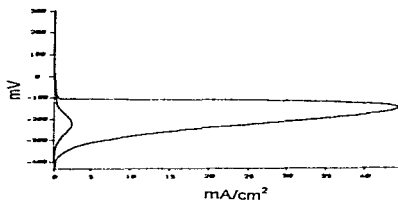


Figura 52 Gráfica de EPR-DL
para acero 304 a 750°C.

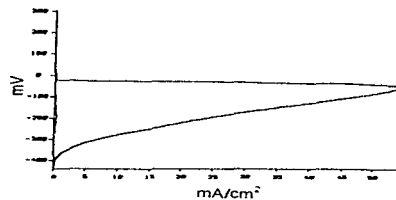


Figura 53 Gráfica de EPR-DL
para acero 08Ch18N10T a 750°C

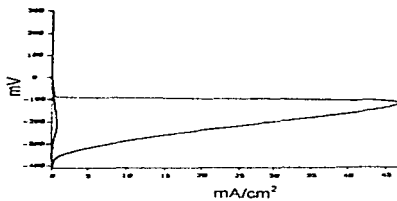


Figura 54 Gráfica de EPR-DL
para acero 304 a 800°C.

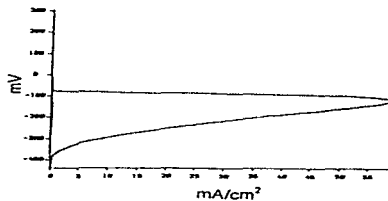


Figura 55 Gráfica de EPR-DL
para acero 08Ch18N10T a 800°C

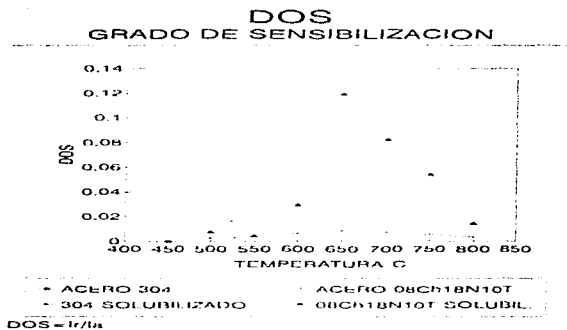


Figura 56 Grafica de DOS

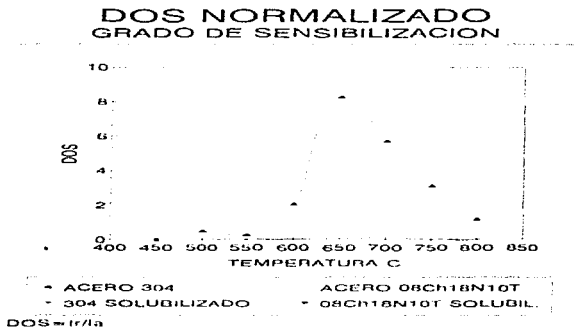
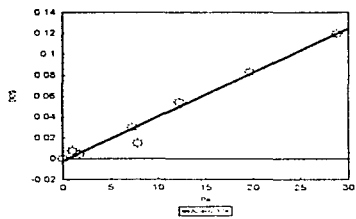


Figura 57 Grafica de DOS Normalizado

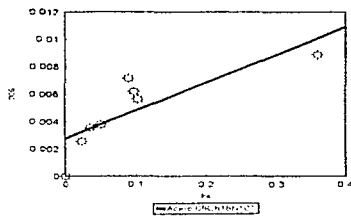
DOS vs. Pa



FACTOR DE CORRELACION R=0.967

Figura 58 Correlación entre el DOS y el Pa para acero 304

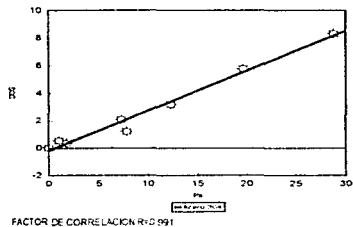
DOS vs. Pa



FACTOR DE CORRELACION R=0.915

Figura 59 Correlación entre el DOS y el Pa para acero 08Ch18N10T

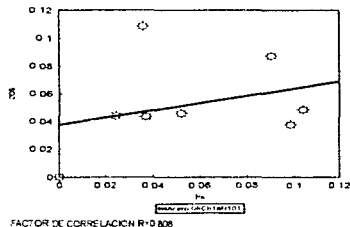
DOS Normalizado vs. Pa



FACTOR DE CORRELACION R=0.991

Fig. 60 Correlación entre el DOS normalizado y el Pa para acero 304

DOS Normalizado vs. Pa



FACTOR DE CORRELACION R=0.808

Fig. 61 Correlación entre el DOS normalizado y el Pa para acero 08Ch18N10T



Figura 62 Microestructura de Acero 304 Solubilizado.
100X. Acido Oxálico.



Figura 63 Microestructura de Acero 304 con Tratamiento
Térmico a 500°C. 100X. Acido Oxálico

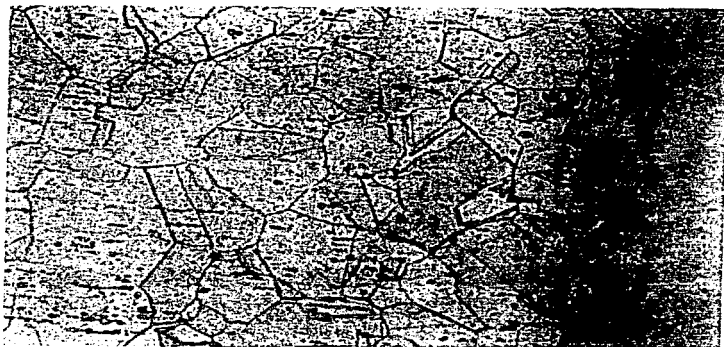


Figura 64 Microestructura de Acero 304 con Tratamiento Térmico a 550°C. 100X. Ácido Oxálico



Figura 65 Microestructura de Acero 304 con Tratamiento Térmico a 600°C. 100X. Ácido Oxálico

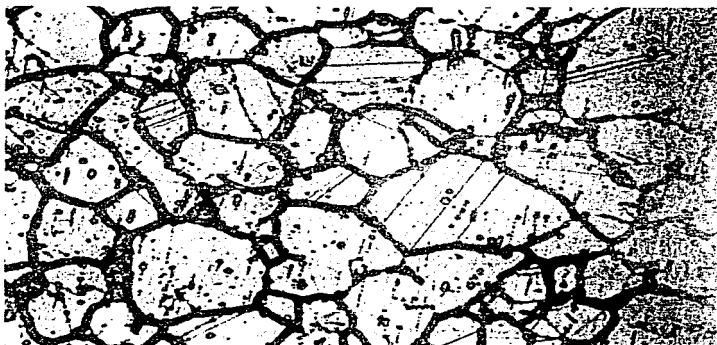


Figura 66 Microestructura de Acero 304 con Tratamiento Térmico a 650°C. 100X. Ácido Oxálico



Figura 67 Microestructura de Acero 304 con Tratamiento Térmico a 700°C. 100X. Ácido Oxálico



Figura 68 Microestructura de Acero 304 con Tratamiento Térmico a 750°C. 100X. Acido Oxálico



Figura 69 Microestructura de Acero 304 con Tratamiento Térmico a 800°C. 100X. Acido Oxálico



Figura 70 Microestructura de Acero 08Ch18N10T con Tratamiento Térmico a 500°C. 100X. Ácido Oxálico



Figura 71 Microestructura de Acero 08Ch18N10T con Tratamiento Térmico a 550°C. 100X. Ácido Oxálico



Figura 72 Microestructura de Acero 08Ch18N10T con Tratamiento Térmico a 600°C. 100X. Ácido Oxálico

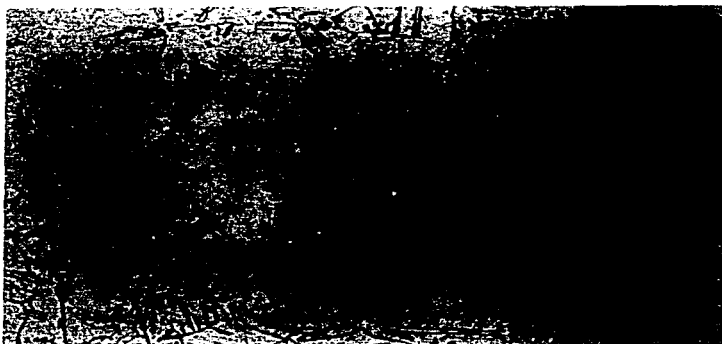


Figura 73 Microestructura de Acero 08Ch18N10T con Tratamiento Térmico a 650°C. 100X. Ácido Oxálico



Figura 74 Microestructura de Acero 08Ch18N10T con Tratamiento Térmico a 700°C. 100X. Ácido Oxálico

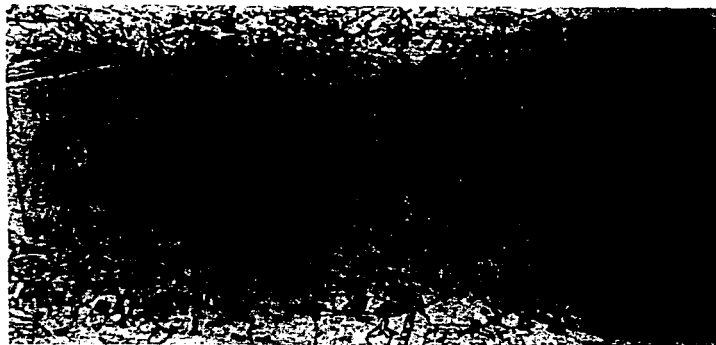


Figura 75 Microestructura de Acero 08Ch18N10T con Tratamiento Térmico a 750°C. 100X. Ácido Oxálico

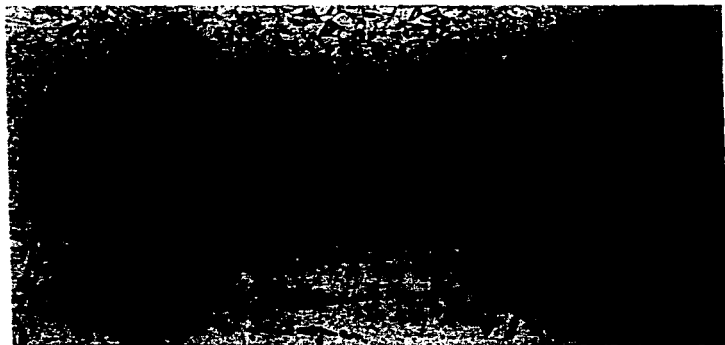


Figura 76 Microestructura de Acero 08Ch18N10T con Tratamiento Térmico a 800°C. 100X. Ácido Oxálico

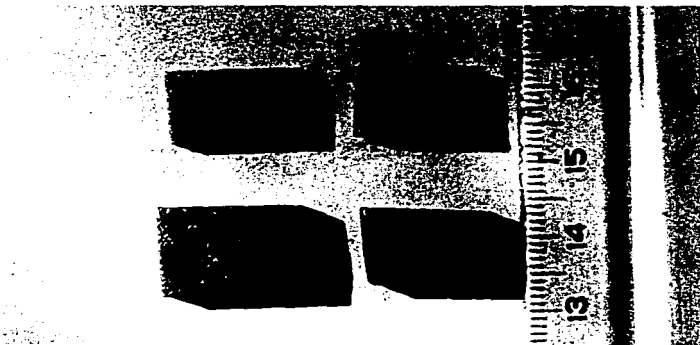


Figura 77 Especímenes tratados con la norma ASTM A 262 Prueba B

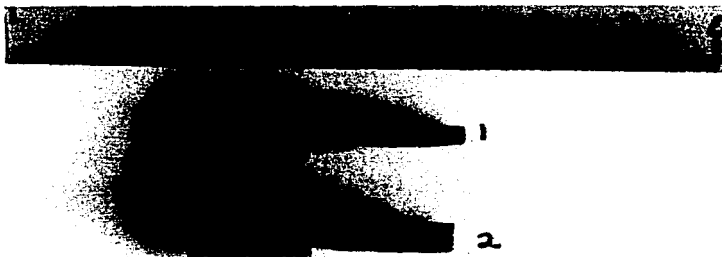


Figura 78 Especímenes tratados con la norma ASTM A 262 Prueba B
(1) Acero 304 (2) Acero 08Ch18N10T

SSRT.
AC. 304 CON SOLDADURA

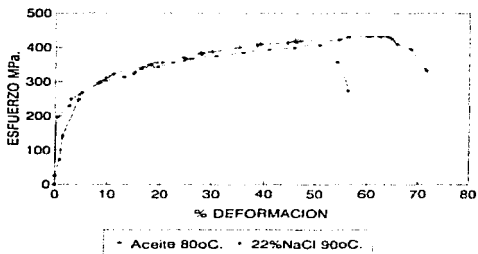


Figura 79 Gráfica de SSRT para acero 304

SSRT.
AC. 08Ch18N10T CON SOLDADURA

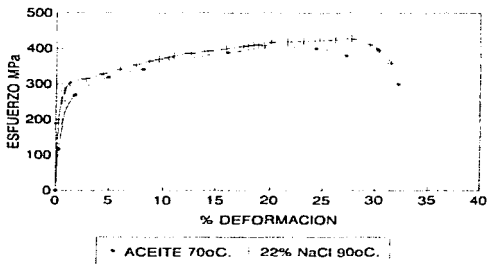


Figura 80 Gráfica de SSRT para acero 08Ch18N10T

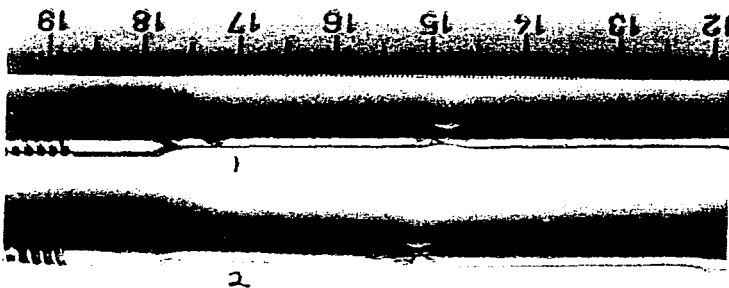


Figura 81 Especímenes de Acero 304 de la
Técnica SSRT fracturados.

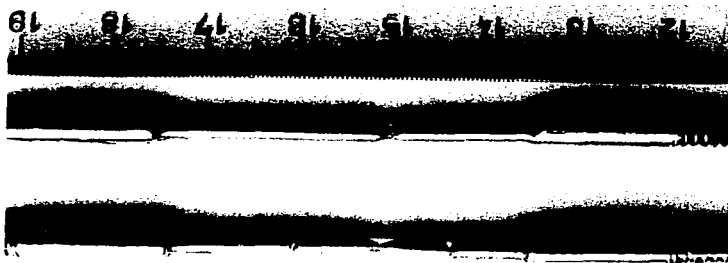


Figura 82 Especímenes de Acero 08Ch18N10T de la
Técnica SSRT fracturados.

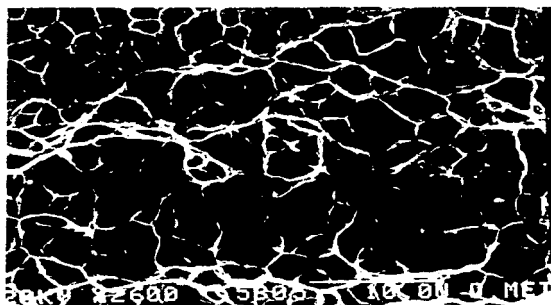


Figura 83 Fractografía en Tubería de Acero 304 con Soldadura en medio inerte. 2600X Fractura Dúctil con Partículas en microcavidades



Figura 84 Fractografía en Tubería de Acero 304 con Soldadura en medio inerte. 220X Vista general

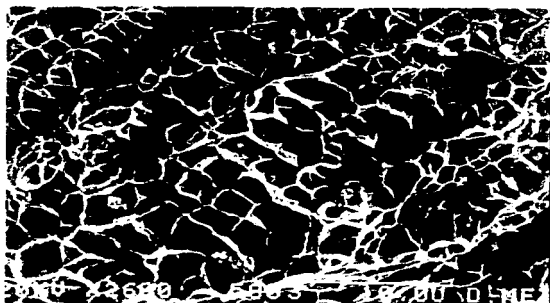


Figura 85 Fractografía en Tubería de Acero 304 con Soldadura en 22% de NaCl a 90°C. 2600X Fractura Dúctil con partículas en microcavidades

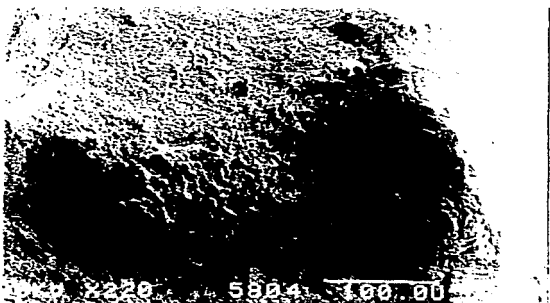


Figura 86 Fractografía en Tubería de Acero 304 con Soldadura en 22% de NaCl a 90°C. 220X Vista General

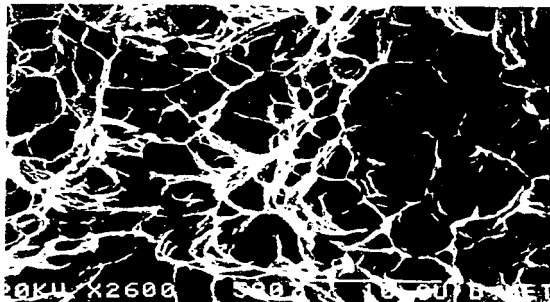


Figura 87 Fractografía en Tubería de Acero 08Ch18N10T con Soldadura en medio inerte. 2600X Fractura Dúctil con Partículas en microcavidades



Figura 88 Fractografía en Tubería de Acero 08Ch18N10T con Soldadura en medio inerte. 220X Vista general

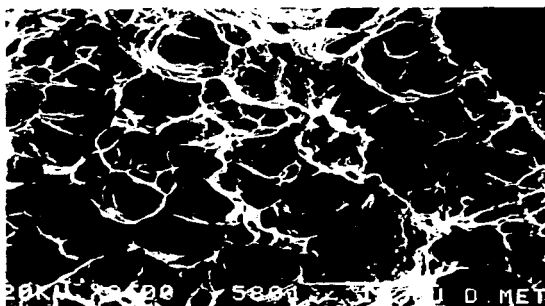


Figura 89 Fractografía en Tubería de Acero 08Ch18N10T con Soldadura en 22% de NaCl a 90°C. 2600X Fractura Dúctil con partículas en microcavidades

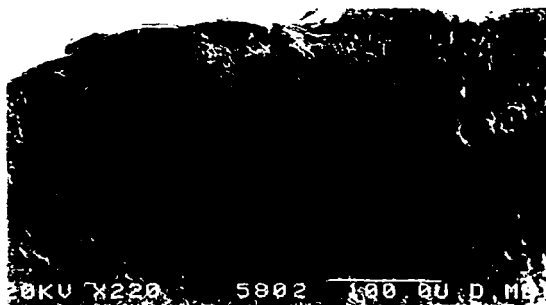


Figura 90 Fractografía en Tubería de Acero 08Ch18N10T con Soldadura en 22% de NaCl a 90°C. 220X Vista General

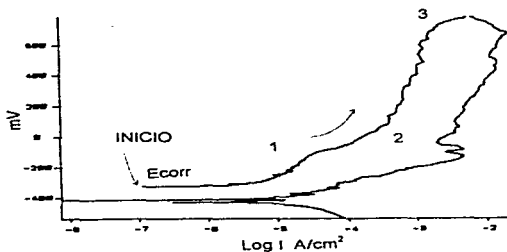


Figura 91 Polarización Cíclica. Acero 304 con Soldadura en 22% NaCl a 90°C.

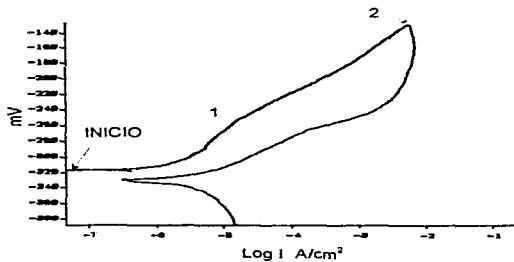


Figura 92 Polarización Cíclica. Acero 08Ch18N10T con Soldadura en 22% NaCl a 90°C.

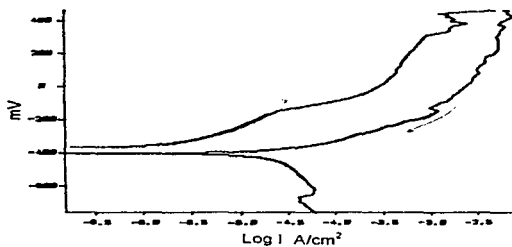


Figura 93 Polarización Cíclica. Acero 304 material base sensibilizado a 650°C en 22% NaCl a 90°C.

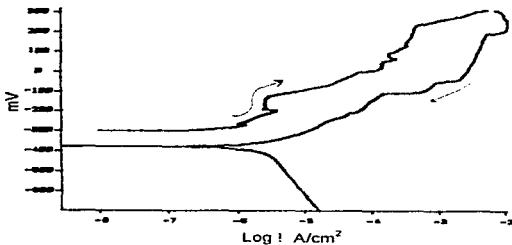


Figura 94 Polarización Cíclica. Acero 08Ch18N10T material base sensibilizado a 650°C en 22% NaCl a 90°C.

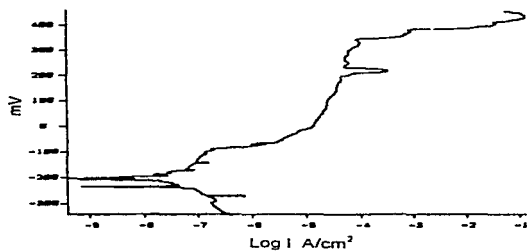


Figura 95 Polarización Anódica. Acero 304 con Soldadura en 22% NaCl a 90°C.

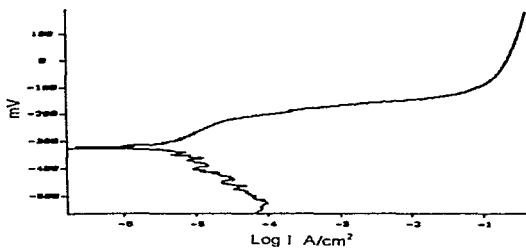


Figura 96 Polarización Anódica. Acero 08Ch18N10T con Soldadura en 22% NaCl a 90°C.

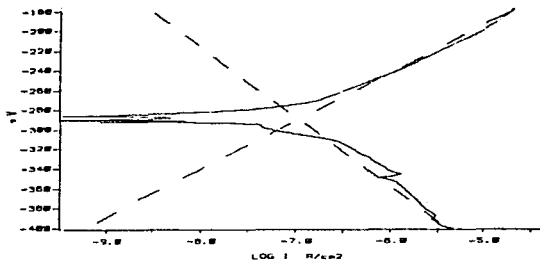


Figura 97 Extrapolación de Tafel. Acero 304 con Soldadura en 22% NaCl a 90°C. Vel de Corr = 0.05MPY

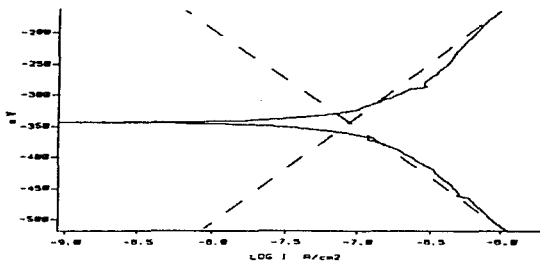


Figura 98 Extrapolación de Tafel. Acero 08Ch18N10T con Soldadura en 22% NaCl a 90°C. Vel de Corr = 0.04MPY

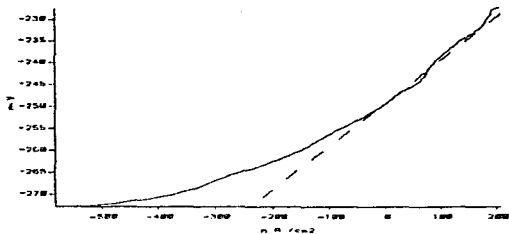


Figura 99 Resistencia a la Polarización. Acero 304 con Soldadura en 22% NaCl a 90°C.

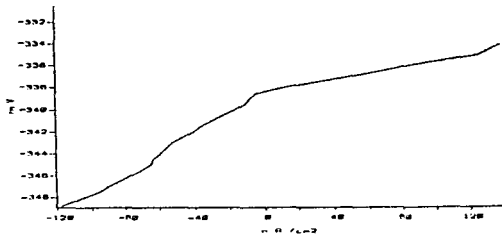


Figura 100 Resistencia a la Polarización. Acero 08Ch18N10T con Soldadura en 22% NaCl a 90°C.

CAPITULO VI

BIBLIOGRAFIA

1. Batelle, Materials Performance, NACE International, Vol. 34. No 6, Jun. 1995, pp 1.
2. Arganis J.C.R., "Evaluación de la SCC por medio de pruebas CERT Modificadas", Informe Técnico IA-94-03, ININ 1994
3. Schmidt Ch.G. et al, "Low Temperature Sensitization of Type 304 Stainless Steel Pipe weld heat affected zone", Metall. Trans. A, Vol. 18A, 1987, Ohio, pp 1483-1493.
4. Fuentes D.A., Menéndez C.M., et al, "Aplicación de la Técnica EPR en Uniones Soldadas del Acero 08X18H10T (AISI 321)", ININ-CEDAEN, México-Cuba, 1993.
5. Arganis J.R.C., Martínez M.E.A., "Comparación del Comportamiento Electroquímico y Susceptibilidad a la Corrosión Intergranular Bajo Esfuerzo de los Aceros AISI 321 y 12X18H10T", Informe Parcial Proyecto IA-252 Convenio ININ-SEAN(Cuba), ININ, Dic. 1995.
6. Arganis J.C.R. , Ventura S., Martínez M.E.A. "Influencia de la química del agua en el Comportamiento Electroquímico del Acero Inoxidable Tipo AISI 321 y 12X18H10T" Informe Técnico, ININ.
7. Martínez M.E.A. et al. "Stress Corrosion Cracking as an Accident Initiating Event in Nuclear Power Plants", IAEA Project: Mex-4/044, México 1993.
8. Avila M.J. y Genescá L.I.J., "Corrosión Intergranular de Aceros Inoxidables", Corrosión, Vol.3, Num.7, pp. 23-35, Dic 1992.
9. González J. A., López M., Cabañas C., "Métodos Electroquímicos de Evaluación de la Susceptibilidad a la corrosión intergranular de los Aceros Inoxidables Austeníticos" Metal, CENIM, 20(2) 1984, pp 104 -108
10. Saucedo M.L. et al, "XVIII Encuentro de Investigación Metalúrgica y III Congreso Internacional de Materiales", Memoria, Instituto Tecnológico de Saltillo, Oct. 1996, pp 249.
11. Guerrero F.M.F., Genescá L. J., Avila M. J., "Ingeniería de Corrosión" Curso Internacional, Instituto Mexicano del Petróleo, May. 1986, pp 21.
12. Aldaz R. A., "Electroquímica", Universidad Nacional de Educación a Distancia, pp 227-327.

13. Anton de S Brasunas "Curso Básico Sobre Corrosión" Traducción del curso de la NACE 1970, Instituto Argentino del Petróleo, Buenos Aires, Nov. 1971.
14. Uhlig H. H., "Corrosión y Control de Corrosión", Editorial Urmo, S.A., Traducido por Eduardo Aguilar, España, 1975.
15. Arganis J.C.R., "Susceptibilidad a la Corrosión Bajo Esfuerzo del Acero Sismo-Resistente NOM B457", Tesis de Maestría F. Q. UNAM, 1994.
16. Aguilar T.J.A., "Estudio Resistométrico de la Precipitación de Carburo de Cromo en Acero Inoxidable 304", Tesis, Facultad de Química, U.N.A.M., 1991.
17. Matadamas C. M., "Susceptibilidad a la corrosión bajo Esfuerzo en barras de acero inoxidable AISI 321 y 12X18H10T en Ambientes Utilizados En reactores VVER", Tesis, Universidad Veracruzana, 1995.
18. Turnbull A., "Test Methods for Environment Assisted Cracking", British Corrosion Journal 1992, Vol. 27, No 4, pp 271-289.
19. Karpenko G.V. and Vasilenko I.I., "Stress Corrosion Craking of Steels", 2da rev., Ed. Aladjem, D. Sc. Israel, Sole Distributor, 1979, pp 185.
20. Mao X. & Li D., "Step-Step Disolution and Micromechanical Analisis to model Stress Corrosion Crack Growth of Type 321 Stainless Steel: Its Effects on the sensitization of the alloy", Scripta Metallurgica, Vol.26, U.S.A, 1992, pp 489-494.
21. Galvele J.R., Corrosion Science, Vol. 27, No1, 1987, pp 1.
22. Majidi A.P. and Streicher M.A., "Potentiodynamic Reactivation Method for Detecting Sensitization in AISI 304 and 304L Stainless Steels", Corrosión NACE, Vol.40, No.8, Aug.1984, pp 393-408.
23. Majidi A.P. and Streicher M.A., "The Double Loop Reactivation Method for Detecting Sensitization in AISI 304 Stainless Steels", Corrosion NACE, Vol.40, No.11, Nov.1984, pp 584-593.
24. Naval R. E. et al, "Medida del Grado de Sensibilización en Aceros Inoxidables Austeníticos por Métodos Electroquímicos"
25. Robin L.J., "Some Critical Corrosion Issues and Mitigation Strategies Affecting Light Water Reactor", Material Performance, Jul. 1995, pp 63-67.
26. "2nd Marine Corrosion Forum", British Corrosion Journal, Vol.30, No.2, 1995.

27. Domínguez H. et al, "Caracterización de Fallas en un Tramo de las Tuberías del Sistema de Canalización del Edificio Especial de la CEN de Juraguá". Cuba. 1991.
28. Hannien H. et al, "Characterization of Austenitic Stainless Steel Pipe Welds After Prolonged Power Plant Exposure", Corrosion, Vol. 48, No.2, Feb 1992, pp 114-123.
29. Advani H., Murr L. E. and Matlock D., "A Surface Deformation Region on Mechanically Polished Surfaces of 316 Stainless Steels: Its Effects on the Sensitization of the Alloy", Scripta Metallurgica, Vol.26, USA 1992, pp 489-494.
30. Beltrán R. et al, "Combined Effects of Strain and Grain Size on Carbide Precipitation and Sensitization in 304 Stainless Steels", Scripta Metallurgica, Vol.30, No.8, USA 1994, pp 1021-1025.
31. Romero R. J. and Murr L. E., "Torque Related Lamellar Carbide Growth Associated With Annealing Twins in 304 Stainless Steel", Acta Metall. Mater. Vol.43 No.2, 1995, pp 461-469.
32. Thompson N.G., and Syrett B.C, "Relationship Between Conventional Pitting and Protection Potentials and a New, Unique Pitting Potential". Corrosion, Aug 1992, Vol 48, No. 8, pp 649-659.
33. Arganis J.R.C., Merino C.F.J., Gachuz M.M.E., Martínez M.E.A, "Efecto de la concentración de Cloruros y pH sobre los potenciales de picado y protección en acero AISI 304", Memorias 1er congreso de corrosión NACE-Región Latinoamericana y 1er congreso Venezolano de Corrosión, Nov. 1994, No. 94048.
34. Mancía F., Tamba A., "Electrochemical Prediction and Control of Localized Corrosion and SCC of Stainless Steels", Corrosión NACE, Vol. 44, No. 2, Feb 1988, pp 88-96.
35. Crolet J.L. and De Franoux J.M., Corrosion Science, Vol. 13, 1973, pp 575.
36. Choi D. and Was G.S., "Development of a Pit Growth Resistance Parameter for the Study of Pit Growth in Alloy 600", Corrosion, April 1992, pp 292-305.
37. Mclyntire D.R., Kane R.D., and Wilhelm S.M., "Slow Strain Rate Testing for Materials Evaluation in High-Pressure H₂S Environments", Corrosion, Vol.44, No.12, December 1988.
38. Hide K. et al, "Intergranular Cracking of Irradiated Thermally Sensitized Type 304 Stainless Steel in High-Temperature Water and Inert Gas " Corrosion NACE, Vol.51 No10, 1995, pp 757-766.

39. Dunn D.S., Sridhar N., and Cragnolino G.A., "Effects of Surface Chromium Depletion on Localized Corrosion of Alloy 825 as a High-Level Nuclear Waste Container Material", Corrosion, Vol. 51, No 8, August 1995, pp 618-624.

40. Jacobs A. J., "Grain Boundary Segregation and IGSCC in Cold Worked Type 304 SS", Corrosion, Vol. 46, No. 1, January, 1990, pp 30-37.

41. Steward J., Scott P.M. and Wells D.B., "Electrochemical Studies of the Initiation of IGSCC in Sensitized Stainless Steel in Simulated BWR Water" Cap. 4, pp 76-85.

42. Kane R.D., "The Acceptance of Slow Strain Rate Testing Techniques for Environmentally Assisted Cracking", ASTM Standardization News, May 1993, pp 34-39.

43. Tanno K et al, "Intergranular Stress Corrosion Cracking of Sensitized Type 304 Stainless Steel in Sodium Sulfate at approximately 100°C", Corrosion Vol. 49, No. 4, April 1993, pp 319-325.

44. Mancina F., and Tamba A., "Slow Strain Rate Stress Corrosion Cracking of AISI 304 Stainless Steel in NaCl Solution and its prevention by Controlled Cathodic Protection" Corrosion Nace, Vol. 42, No. 6, June 1986, pp 362-367.

45. Quafort R., "Intergranular Corrosion Testing by Etchig at a Constant Potential", Corrosion, Vol. 51, No. 6, pp 463-468.

46. Bellanger G. "Effect of pH and Hydrogen Peroxide in Radioactive Water on the Passivity of 1018 Carbon Steel" Journal of Materials Science 30, 1995, pp 1259-1265.

NORMAS

ISO 7539-, International Standard, Corrosion of Metals Alloys Stress Corrosion Testing, "Part 7 Slow Strain Rate Testing", First Edition, 1989.

ASTM G 61-86 Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-Nickel, or Cobalt-Based Alloys.

ASTM A 262-81 Standar Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels.