



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

"INFLUENCIA DE LA CONDICION METALURGICA
SOBRE ALGUNOS PARAMETROS DE CORROSION
DE LA ALEACION INCONEL-600."

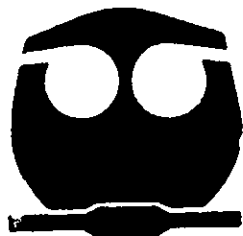
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

INGENIERO QUIMICO METALURGICO

P R E S E N T A

JESUS GRANADOS HERNANDEZ



MEXICO, D. F.

1998

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

257674



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 está 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.

MARTÍNEZ MARTÍNEZ ENRIQUE.

VOCAL

PROF.

GENESCA LLONGUERAS JUAN.

SECRETARIO

PROF.

ARGANIS JUÁREZ CARLOS ROSENDO.

1er. SUPLENTE PROF.

RODRÍGUEZ GÓMEZ FRANCISCO JAVIER.

2do. SUPLENTE PROF.

GONZÁLEZ SÁNCHEZ JORGE ANTONIO.

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ LA TESIS.

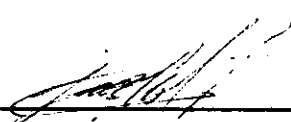
FACULTAD DE QUÍMICA (EDIFICIO "D") E ININ.



ASESOR DE TESIS: M. EN C. CARLOS R. ARGANIS JUÁREZ.



SUPERVISOR TÉCNICO: CARLOS RODRÍGUEZ RIVERA.



SUSTENTANTE: JESÚS GRANADOS HERNÁNDEZ.

Agradecimientos.

Muchos amigos de la UNAM y del ININ me auxiliaron cuando efectué cada una de las partes experimentales que conforma esta tesis, tanto que me es imposible hacer una lista completa. A quienes contribuyeron en este trabajo con sus interesantes comentarios y sugerencias, con la donación de algunos materiales difíciles de adquirir, con el préstamo de algunos artículos, muchas gracias. Y entre todos no puedo dejar de mencionar a: JAVIER MERINO, EDUARDO ROBLES, FELIPE JUAREZ, MIGUEL GACHUZ, ROGELIO HERNANDEZ, ANGELES DIAZ, MARIA MEDINA, LIDIA NAVA, VICTOR HERNANDEZ, FRANCISCO RODRIGUEZ, CARLOS RODRIGUEZ, GARCIA GALAN, LAURA ARRELLIN, JORGE GODINEZ, JOSE LUIS OLVERA . De manera muy especial a Francisco Javier Rodríguez Gómez que leyó el texto de inicio a fin y me brindó muy valiosos comentarios.

A mis padres.

José Antonio Granados Villafuerte.

y

María del Refugio Hernández Zacarías.

Quiero manifestar mi eterno agradecimiento y apoyo incondicional a dos grandes personas de origen michoacano, que se dieron la tarea de educarme, fortalecer mi espíritu, y sobre todo de llevarme por el camino íntegro. Les brindo esta tesis como una prueba de sus desvelos, dedicación y esfuerzo durante 25 largos años.

A mis hermanos.

JUAN ANTONIO GRANADOS HERNANDEZ

IRENE GRANADOS HERNANDEZ

JOSE ANTONIO GRANADOS HERNANDEZ

GUADALUPE GRANADOS HERNANDEZ

ROSA MARIA GRANADOS HERNANDEZ

De ante mano les doy las gracias por el apoyo y entusiasmo que me brindaron, y que todos juntos pasamos momentos increíbles en compañía de nuestros padres.

Que puedo decir de mis tres hermanas y mis dos hermanos, son simplemente los mejores de todo el mundo. Quiero decirles que cuentan en todo momento con mi apoyo incondicional como ustedes lo han sido con migo. No tengo parabras para expresar todo lo que me han dado, simplemente y con mi corazón en la mano les doy mil gracias.

CONTENIDO.

pag.

CAPÍTULO [1]. INTRODUCCIÓN.....1

CENTRO DE LA PROBLEMÁTICA.....1

CAPÍTULO [2]. ANTECEDENTES.....7

**PRINCIPALES CARACTERÍSTICAS MICROESTRUCTURALES.
DE LA ALEACIÓN INCONEL-600.....10**

CAPÍTULO [3]. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

(BASES TEÓRICAS).....12

- * EXTRAPOLACIÓN DE ALTO CAMPO.....12**
- * TÉCNICA DE STERN Y GEARY.....14**
- * TÉCNICA POTENCIOSTÁTICA.....15**
- * REACTIVACIÓN POTENCIOCINÉTICA DE DOBLE CURVA.....17**
- * ENSAYO DE VELOCIDAD DE DEFORMACIÓN LENTA.....20**
- * IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA.....22**
- * DIAGRAMA DE NYQUIST.....25**
- * DIAGRAMA DE BODE.....28**

OBJETIVOS.....	29
-----------------------	-----------

CAPÍTULO [4]. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	31
--	-----------

• MATERIAL.....	31
• EXTRAPOLACIÓN DE TAFEL.....	32
• RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN.....	33
• IMPEDANCIA FARADAICA.....	33
• CURVAS DE POLARIZACIÓN ANÓDICA.....	34
• REACTIVACIÓN POTENCIOCINÉTICA DE DOBLE CURVA.....	34
• ENSAYO DE DEFORMACIÓN DE VELOCIDAD LENTA.....	35
• PREPARACIÓN METALGRÁFICA.....	37

CAPÍTULO [5]. RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	39
---	-----------

+ VELOCIDAD DE CORROSIÓN POR EXTRAPOLACIÓN DE TAFEL.....	39
+ VELOCIDAD DE CORROSIÓN POR RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN.....	43

pag.

+ VELOCIDAD DE CORROSIÓN POR	
IMPEDANCIA FARADAICA.....	49
+ POTENCIAL DE NUCLEACIÓN DE PICADO.....	64
+ SUSCEPTIBILIDAD A CORROSIÓN INTERGRANULAR.....	68
+ SUSCEPTIBILIDAD A CARROSIÓN BAJO ESFUERZO.....	72
+ ANÁLISIS METALOGRÁFICO.....	74

CAPÍTULO [6]. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	
EXPERIMENTALES.....	86

CAPÍTULO [7]. CONCLUSIONES.....	100
--	------------

BIBLIOGRAFÍA.....	103
--------------------------	------------

Capítulo 1 .

CENTRO DE LA PROBLEMÁTICA

La aleación Inconel-600 se usa como materia prima para la fabricación de tubos cambiadores de calor en generadores de vapor¹ (fig.4) de centrales de energía nuclear².. También se emplea en el sistema de recirculación de refrigerante (agua desmineralizada) de reactores de agua a presión (PWR) así como en los de agua en ebullición (BWR), ambos del tipo de agua ligera. Asimismo se emplea en la fabricación de componentes de los reactores anteriormente citados, donde se necesita resistencia a la corrosión

El sistema de suministro de vapor principal en centrales nucleares del tipo PWR presentan algunos de los sistemas que a continuación se describen; en la tabla 1 se presentan algunas de sus características. El sistema primario (fig.1) de refrigeración del reactor está formado por una vasija a presión, dos generadores de vapor principales del tipo



Fig. 1. Sistema primario de refrigeración del reactor de agua a presión.

vertical, cuatro bombas del tipo eje sellado, un presionador y las tuberías correspondientes de interconexión. El sistema secundario(fig.2) de vapor principal es de tipo convencional, con 4 líneas de vapor sobrecalentado procedentes de los generadores de vapor, que alimentan una turbina. El vapor se condensa(agua desmineralizada)

Tabla 1. Algunos parámetros mecánicos y termodinámicos de centrales nucleares del tipo PWR.

Temperatura en el núcleo	Entrada 288°C Salida 316°C								
Datos del combustible	Densidad de UO_2 (teórica inicial) 92.5%								
Características mecánicas de los generadores de vapor	<table border="1"> <tr> <td>Tubos</td><td>Carcasa</td></tr> <tr> <td>ϕ_{interno} 1.58 cm</td><td>ϕ_{externo} 11.23 m</td></tr> <tr> <td>espesor 0.86 cm</td><td>espesor(mínimo) 10.65 cm</td></tr> <tr> <td>longitud 15.63 m</td><td>longitud 55.47 m</td></tr> </table>	Tubos	Carcasa	ϕ_{interno} 1.58 cm	ϕ_{externo} 11.23 m	espesor 0.86 cm	espesor(mínimo) 10.65 cm	longitud 15.63 m	longitud 55.47 m
Tubos	Carcasa								
ϕ_{interno} 1.58 cm	ϕ_{externo} 11.23 m								
espesor 0.86 cm	espesor(mínimo) 10.65 cm								
longitud 15.63 m	longitud 55.47 m								
Características termodinámicas de los generadores de vapor	<table border="1"> <tr> <td>Temperatura, lado primario</td><td>Temperatura, lado secundario</td></tr> <tr> <td>entrada 316°C</td><td>entrada 241°C</td></tr> <tr> <td>salida 288°C</td><td>salida 296°C</td></tr> </table>	Temperatura, lado primario	Temperatura, lado secundario	entrada 316°C	entrada 241°C	salida 288°C	salida 296°C		
Temperatura, lado primario	Temperatura, lado secundario								
entrada 316°C	entrada 241°C								
salida 288°C	salida 296°C								
Datos del presionador	Capacidad: agua 22.64m ³ . vapor 19.81m ³ .								

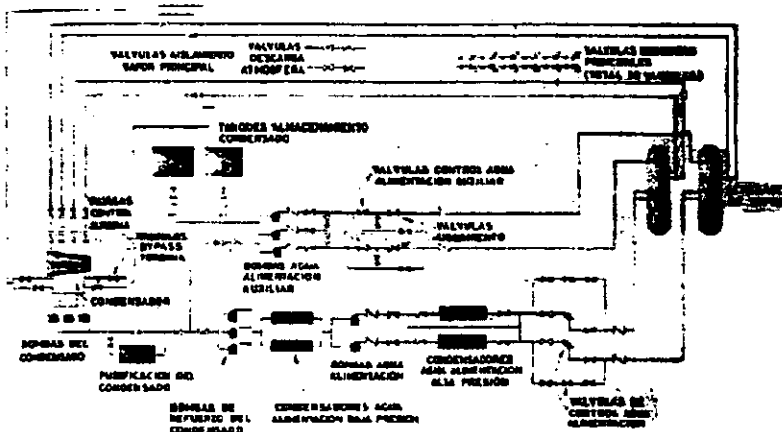


Fig. 2. Sistema secundario de refrigeración del reactor de agua a presión.

y se retorna al circuito de producción de vapor por medio de bombas, independientes del sistema primario.

La vasija del reactor(fig.3) contiene el conjunto de estructuras internas para el soporte de elementos combustibles y para el guiado del flujo refrigerante a través de los citados elementos. Está constituida por un cilindro de 7.46m de altura y 4.34m de diámetro interno, con un

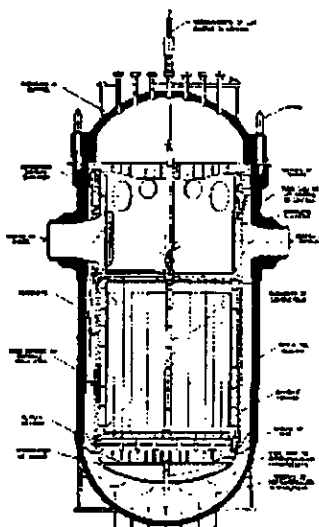


Fig. 3. Vasija

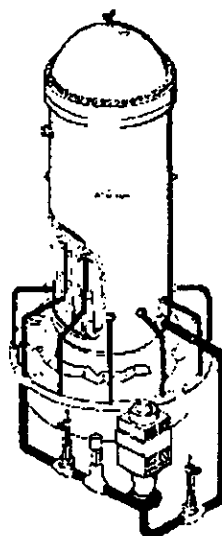


Fig. 4. Reactor de agua en ebullición(BWR)

espesor de 22.25cm, cerrado por una tapa y un fondo semiesféricos con un espesor de 16.8cm y 12.7cm respectivamente. Tiene un peso de 400 Tm en seco y una capacidad de 113.5m³ de refrigerante.

Existen dos cambiadores principales de calor(generadores de vapor)(fig.5), de tubos rectos no aletados verticales, que alimentan de vapor sobrecalentado a la turbina. Por el lado primario, formado por un haz de tubos de Inconel-600 en forma de "U", circula el agua desmineralizada

procedente de la vasija, a través de ramas calientes y sale por las ramas frías, vía las bombas principales. Las ramas calientes se conectan a los generadores de vapor por la parte superior y las frías por la inferior. El haz de tubos está rodeado por una envolvente que se divide en dos secciones, siendo la zona superior (entre la envolvente y la carcasa) el área de sobrecalentamiento; y la inferior, la entrada de agua desmineralizada de alimentación y de calentamiento de la misma.

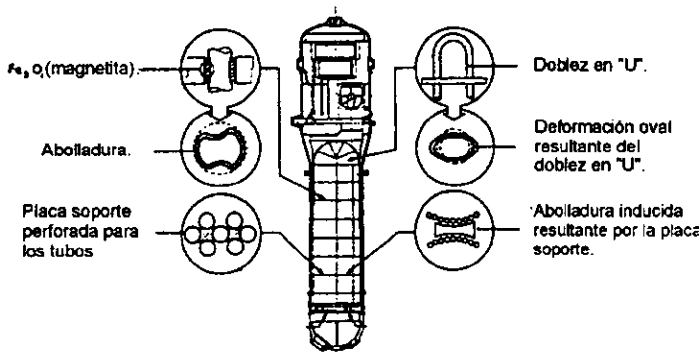


Fig. 5. Generador de vapor de un PWR.

El funcionamiento del sistema de refrigeración se complementa con la presencia de una serie de sistemas auxiliares que aseguran el control de:

- [1]. Volumen.
- [2]. La purificación y desgasificación.
- [3]. El control químico.
- [4]. El tratamiento de residuos líquidos, gaseosos y sólidos.

Además la planta cuenta con un edificio de tratamiento de agua que contiene todo el equipo necesario para controlar la calidad y pureza del agua del circuito de refrigeración, mediante series de resinas de intercambio iónico.

Capítulo 1.

La existencia de numerosas fuentes de entrada de especies del azufre como los sulfuros, bisulfuros, tiosulfatos y sulfatos sódicos (proveniente de las resinas de intercambio iónico) a las tuberías del sistema de refrigeración de los PWR y BWR, así como en los tubos de los generadores de vapor, etc., han llevado a la aceptación de la contribución de el tiosulfato a los problemas de corrosión intergranular (IGA) y corrosión bajo esfuerzo (SCC) sufridos por los tubos. Por lo tanto es necesario considerar la presencia de éste contaminante y su influencia a la corrosión en los nuevos tubos de Inconel-600.

La aleación austenítica de la tubería del sistema primario de enfriamiento, por fuera del núcleo en reactores PWR es generalmente resistente al ataque si la química del agua de enfriamiento está bien controlada, pero la corrosión intergranular bajo esfuerzo puede ocurrir en las zonas afectadas por el calor de soldaduras, si especies reducidas del azufre están presentes con niveles de tiosulfato y tetracionato tan bajos como 1mg/kg (1 ppb). Estas concentraciones han mostrado que causan corrosión bajo esfuerzo intergranular³ (IGSCC) a baja temperatura.

Desde 1980 la SCC en el lado primario ha sido el mayor contribuyente a fallas, causando 68 incidentes en conexiones de tubos en el año 1988 de las cuales 43 fueron en los Estados Unidos.

El material de tubería vulnerable en generadores de vapor recirculado ha sido el Inconel-600 (el tipo de diseño ha exhibido agrietamiento en el lado del primario en un incidente en el cual había un gran ingreso accidental de tiosulfato dentro del agua del primario. El incidente es presumiblemente aislado, pero indica la importancia de evitar las especies reducidas del azufre en el medio enfriador). Las áreas de riesgo son las que presentan altos

Capítulo 1.

esfuerzos residuales, pequeños radios en dobles en "U" y transiciones donde los tubos fueron laminados dentro de la placa de tubos.

La temperatura es un factor significativo, ya que más fallas ocurren en el "lado caliente" (305°C) que en "lado frío" (285°C). La condición metalúrgica es importante, con baja temperatura, el material laminado y recocido es particularmente vulnerable y el material relevado de esfuerzos o tratado térmicamente muestra cierta resistencia. Concentraciones de sulfuro de hidrógeno entre 1 y 10 mg/kg (10 ppb) en el agua en reactores PWR, han incrementado la velocidad de crecimiento de grietas dramáticamente. También un incremento en la concentración de oxígeno incrementa la velocidad de crecimiento de grietas. Algunos factores químicos, combinados con la influencia de temperaturas, esfuerzos, ciclos de fatiga, etc. probablemente actúen sobre la estructura del óxido dentro de la grieta y afecten la sensibilidad del material a la corrosión.

Controlando los parámetros como la concentración de oxígeno, hidrógeno, etc. se puede retardar el agrietamiento en el mejor de los casos, se cree que la aleación Inconel-600 en su mejor condición, presentará SCC con el paso del tiempo. La vulnerabilidad de estos materiales enfatiza la necesidad de realizar estudios de corrosión y desarrollar un buen control químico para detener la corrosión en las plantas.

La aleación 690 ha demostrado inmunidad a fallar en estudios de laboratorio en los cuales demostró su superioridad sobre la aleación Inconel-600, para resistir otros tipos de ataques y es ahora uno de los materiales preferidos para nuevos generadores de vapor y de reemplazo.

Capítulo 2.

ANTECEDENTES.

Las tuberías cambiadoras de calor en plantas de energía nuclear están construidas de aceros inoxidables austeníticos (SSs) y aleaciones relativamente ricas en níquel. Sin embargo, los SSs son conocidos por sufrir corrosión bajo esfuerzo (SCC) inducido por cloruros, a temperaturas relativamente bajas⁴ (fig.6). Soluciones alternativas a este problema son: (1). Cuidadoso control de la composición química del agua, (2). Aumentar el contenido de cromo, y (3) Materiales alternativos⁵ (Inconel-600), fig.6.

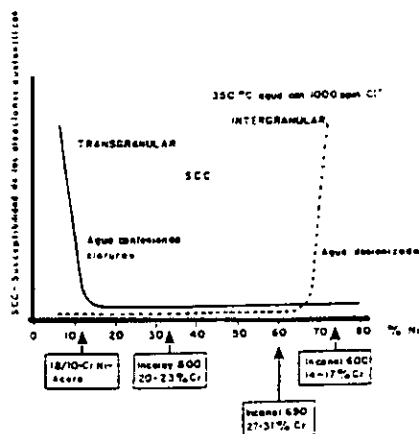


Fig.6. Influencia del contenido de níquel en la resistencia al agrietamiento de diferentes aleaciones.

Copson y Berry⁶ reportan que el Inconel-600 exhibe excelente resistencia a la corrosión en el circuito primario y secundario de

refrigeración en reactores PWR, Coriou⁷ y coautores encontraron que en el circuito primario y secundario de refrigeración en reactores PWR, bajo condiciones regulares de solubilización completa, el material es susceptible a la corrosión intergranular bajo esfuerzo (IGSCC), en presencia de agua con temperaturas altas (290 a 350°C),

El uso de aleaciones de alto níquel en los diferentes campos de aplicación ha sido generalmente satisfactorio, aunque un número de fallas han sido reportadas⁸. Muchas de estas fallas han sido reconocidas como SCC en medio cáustico, el cual es eventualmente asistido por el error de diseño.

A principios de la década de los "60s" se incrementó el número de artículos dedicados a fundamentar los trabajos en la IGSCC, en:

- [1]. Posibles mecanismos.
- [2]. Medir la susceptibilidad de materiales alternos.
- [3]. Métodos para mitigar ésta.

Aunque los estudios han sido varios, no son suficientes los conocimientos que conlleven al porqué de la IGSCC y su complejidad; se cree que un número de parámetros juegan individualmente o en conjunto una función más o menos importante, como son:

- [1]. Composición química del material.
- [2]. Estructura e historia térmica.
- [3]. Composición química del medio ambiente.
- [4]. Esfuerzos residuales o aplicados.
- [5]. Tamaño de grano.

Aunque resultados contradictorios frecuentemente contribuyen a la confusión del lector, existe concordancia respecto a la importancia de algunos parámetros, tales como:

- [1]. Heterogeneidad estructural.
- [2]. Composición química del material.

Tal heterogeneidad la cual está localizada en los límites de grano esta frecuentemente asociada con la tendencia del material hacia la IGA y la IGSCC⁹. Específicamente, la precipitación de carburos de cromo y su distribución a la largo del borde grano han sido reportadas por jugar una función más o menos importante en determinar susceptibilidad a la IGA y IGSCC(S_{IGSCC})¹⁰ en aleaciones. Actualmente, se ha demostrado que la IGSCC de muestras sensibilizadas de aleación 600 fue más severa en zonas de empobrecimiento de cromo¹¹ profundas y estrechas. La función del cromo y carbono contenidos en el material, la influencia de algunos aditivos en la aleación, y el efecto del tratamiento térmico son explicados en el modelo de disminución de cromo, introducido por Bain¹², y cuantificado por Stawstrom, Hillert¹³ y Tedmon¹⁴.

Principales características microestructurales de la aleación Inconel-600

Una característica importante de ésta es la precipitación de fases en los límites de grano durante el procesamiento, que provocan cambios en sus propiedades químicas y físicas.

En los procesos de fractura, la estructura del precipitado sobre el límite de grano tiene una función importante. En un sistema acuoso la respuesta electroquímica total de una aleación está compuesta no sólo por precipitados en límite de grano, sino también de un número de diversas respuestas parciales o en conjunto. La presencia o ausencia de un medio agresivo, de una película protectora superficial controlada por reacciones electroquímicas que ocurren como resultado de este par galvánico (matriz-precipitado), etc.

La aleación Inconel-600 está constituida por: fase γ (matriz austenítica), precipitados en borde e interior del grano, empobrecimiento de elementos de aleación adyacentes al límite de grano y fases intermetálicas.

La aleación Inconel-600 tiene una extensa variedad de fases intermetálicas, tales como γ' $[\text{Ni}_3\text{Al}, \text{Ti}]$, δ $[\text{Ni}_3\text{Nb}]$, σ , η $[\text{Ni}_3\text{Ti}]$ (ver tabla 3). Los carburos se combinan con elementos reactivos tales como Ti, Ta, Hf y Nb para formar carburos MC (tabla 2); éstos tienden a descomponerse y generar otros carburos tales como M_7C_3 , M_{23}C_6 , y M_6C los cuales tienden a formarse intergranularmente. Altos contenidos de cromo promueven la formación de la fase σ . Una extensa exposición a elevadas temperaturas, arriba de 700°C , causa la formación de la fase η .

Tabla 2. Desempeño de los elementos¹⁻⁵ en aleaciones base níquel.

Efecto.		Elementos.
Formadores de carburos	MC	W, Ta, Ti, Mo, Nb
	M ₇ C ₃	Cr
	M ₂₃ C ₆	Cr, Mo, W
	M ₆ C	Mo, W
Formadores de γ'		Al, Ti
Causa segregación en los límites de grano.		B, C, Zr

Tabla 3. Microconstituyentes¹⁻⁵ observados en aleaciones base níquel.

Fase	Estructura cristalina	Parámetro de red [nm]	Fórmula
γ'	FCC	0.3561 para Ni ₃ Al puro a 0.3568 para Ni ₃ (Al _{0.5} Ti _{0.5})	Ni ₃ Al Ni ₃ (Al,Ti)
η	HCP	$a_0=0.5093$, $c_0=0.827$	Ni ₃ Ti
MC	Cúbico	$a_0=0.43-0.47$	TiC
M ₂₃ C ₆	FCC	$a_0=1.05-1.07$	Cr ₂₃ C ₆ (Cr,Fe,W,Mo) ₂₃ C ₆
M ₆ C	FCC	$a_0=1.085-1.175$	Fe ₃ Mo ₃ C Fe ₃ Nb ₃ C Nb ₃ Co ₃ C Ta ₃ Co ₃ C
M ₇ C ₃	Hexagonal	$a_0=1.398$, $c_0=0.4523$	Cr ₇ C ₃
σ	Tetragonal	$a_0=0.88-0.91$ $c_0=0.45-0.48$	FeCr FeCrMo FeCrMoNi CrCo

Capítulo 3.

TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS.

Extrapolación de Tafel.

Desde hace mucho tiempo, el hombre comprendió que la corrosión era una fuerza natural que inexorablemente atacaba los materiales metálicos que él aprendió a arrancarle a la naturaleza desde su forma natural (óxidos, sulfuros, etc.) y llevarlos a su estado metálico. Así, desde que el hombre se dió cuenta de los daños económicos de esta "venganza de la naturaleza", emprendió la tarea de desarrollar y mejorar métodos de protección contra la corrosión. Pero para eso fueron necesarios dos desarrollos científicos-tecnológicos muy importantes:

1. Descubrir el mecanismo por el que ocurría la corrosión e
2. Idear métodos para evaluar la velocidad de corrosión eficientes y que fueran lo más práctico posible.

En 1905 Tafel¹⁶ descubrió una relación empírica entre la diferencia de potencial aplicado y la densidad de corriente, con lo que se empezó a correr el telón del mecanismo de la corrosión, pero no fue sino hasta 1938 cuando Wagner y Traud (basados en las ecuaciones de Buttler-Volmer de la cinética electroquímica) sentaron las bases de la teoría del potencial mixto. Esta teoría postula que la reacción neta de corrosión es el resultado de dos o más reacciones electroquímicas parciales, las cuales son en principio independientes entre sí. Wagner y Traud también mostraron que, bajo ciertas circunstancias, es posible calcular la velocidad de reacción usando métodos electroquímicos, y obtuvieron

buenas correlaciones de velocidades de corrosión a través de curvas de polarización usando lo que ahora se llama "Extrapolación de Tafel"¹⁷, ver fig.7.

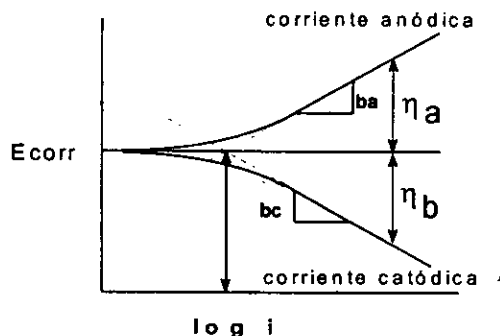


Fig. 7. Comportamiento Tafeliano.

Estos resultados experimentales fueron considerados una evidencia de los postulados generales de la teoría del potencial mixto y finalmente se aceptó que el mecanismo por el que ocurre la corrosión es de naturaleza electroquímica.

Este método resalta las características electroquímicas de un proceso de corrosión, ya que por él es posible conocer los valores de las pendientes anódica y catódica (b_a y b_c) de Tafel, la densidad de corriente de corrosión (I_{corr}) y la velocidad de corrosión (V_{corr}). A partir de los datos de voltaje y de densidad de corriente se grafica voltaje contra logaritmo (base 10) de la densidad de corriente, de esta gráfica se obtienen las dos pendientes Tafelianas, la pendiente anódica b_a y la pendiente catódica b_c , la única condición necesaria para la obtención de éstas es la de obtener las pendientes a partir de los 100 mV respecto al E_{corr} .

Resistencia a la polarización (R_p).

Desde la década de los " 50s ", algunos autores encontraron cierta relación entre la pendiente $\Delta E/\Delta I$ tangente a la curva de polarización en el potencial mixto y la velocidad de corrosión. En 1951, Bonhoeffer¹⁸ y Jena llamaron a esta pendiente como "resistencia a la polarización". Pero no fue sino hasta 1957 cuando Stern y Geary¹⁹, basados en la ecuaciones de la cinética electroquímica y en la teoría del potencial mixto, derivaron una ecuación que relaciona cuantitativamente la pendiente de la curva de polarización en la vecindad del potencial de corrosión, dando origen así al método de resistencia a la polarización(fig.8), ampliamente usado actualmente para el cálculo y monitoreo de la velocidad de corrosión en casi cualquier sistema metal/electrolito.

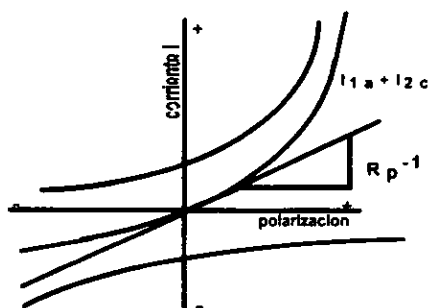


Fig. 8. Técnica de Stern y Geary.

La resistencia a la polarización se define como:

$$R_p = \left(\frac{d\phi}{dI} \right)_{\phi_{corr}} \text{-----}(1)$$

La R_p se relaciona con la I_{corr} de la siguiente manera:

$$I_{corr} = \left[\frac{b_a \times b_c}{2.303(b_a + b_c)} \right] \frac{1}{R_p} \text{-----} (2)$$

Este método permite calcular la velocidad de corrosión (V_{corr}) de un sistema metal/electrolito fácilmente sin la necesidad de polarizar demasiado el electrodo de trabajo, por lo que se considera un método no destructivo y es posible usarlo para seguir la V_{corr} en función del tiempo.

Las primeras dos técnicas calculan la velocidad de corrosión de un sistema metal/electrolito, basadas cada una de ellas en la teoría de la cinética electroquímica.

Polarización anódica.

Dentro de los diferentes tipos de corrosión localizada²⁰ existe una en especial que generalmente produce hoyos o agujeros y a este tipo de corrosión se le denomina "Corrosión por Picaduras". Mediante la técnica potencioestática se puede determinar el potencial de nucleación de picado (E_{picado}). Inmediatamente después de que la picadura se ha iniciado, el ambiente local y cualquier película superficial en el sitio de iniciación de la picadura es inestable.

Las picaduras se producen cuando en la superficie del metal se crean puntos anódicos causados por defectos superficiales, dislocaciones, o películas superficiales incompletas, o cuando la

microestructura es heterogénea y la fase es anódica respecto al resto del material en el medio corrosivo en particular considerado.

La introducción de la técnica potencioestática, a principios de la década de los sesentas ha permitido el estudio del fenómeno de pasivación en mayor detalle y la definición del estado pasivo con mayor precisión. El potencioestato es particularmente útil en la determinación del comportamiento de metales que muestran la transición activo-pasivo.

La fig.9 es una curva típica de polarización corriente-potencial, obtenida potenciocinéticamente; en la ausencia de iones agresivos, ABCDE representa el comportamiento usual de polarización, donde DE es la región de transpasivación; cuando las condiciones son satisfactorias para generar picado, se tiene típicamente la curva ABCGH y la ruptura GH de la región pasiva es acompañada por picado. El primer punto de la región pasiva ha sido referido como el "potencial de picado", pero debe hacerse notar que este valor es dependiente del tiempo y varía con la velocidad de barrido.

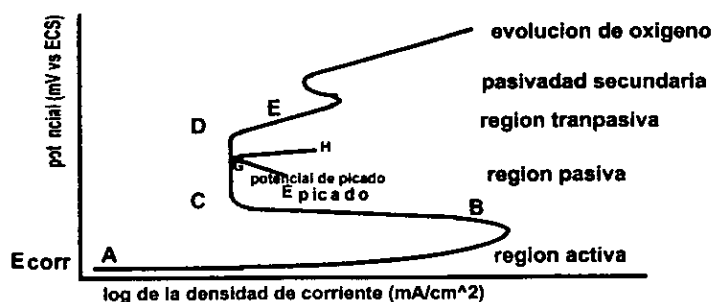


Fig. 9. Curva de polarización corriente-potencial anódica.

El potencial de picado E_{picado} , el cual es considerado como el potencial más negativo para causar la iniciación y propagación de

una o más picaduras, o como el potencial más positivo que resulte en una disminución en la corriente debido a la pasivación de la superficie entera. El potencial de picado para un metal dado varía con la naturaleza de la solución, pero este también depende del método usado para su determinación y de la duración del ensayo.

Reactivación Potenciocinética Electroquímica de Doble Curva (DL-EPR).

Varias técnicas químicas²¹ y electroquímicas²²⁻²³ han sido desarrolladas para cuantificar el grado de susceptibilidad a la corrosión intergranular(IGA) o el grado de sensibilización(DOS) de aceros inoxidables austeníticos(SSs), y recientemente para evaluar la susceptibilidad a la IGA de aleaciones ricas en níquel. Los ensayos químicos para determinar el DOS para SSs y aleaciones altas en níquel son descritos por Streicher(ASTM G28-72) y Huey(ANSI/ASTM A-262-79 apartado "C").

A mediados de la década de los "60s" Duffaut²⁴ adapto un método electroquímico, basado en los trabajos de Edeleanu²⁵ y Prazak²⁶, para investigar el comportamiento de una aleación base níquel; propuso una técnica potenciocinética modificada para evaluar la susceptibilidad a IGA. El método es conocido como reactivación potenciocinética electroquímica(EPR) de una sola curva(EPR o SL-EPR, se emplean en forma indistinta).

A principios de la década de los "80s", Akashi²⁷ desarrolla un nuevo procedimiento para el método SL-EPR. El método se conoce como Reactivación Potenciocinética Electroquímica de Doble Curva(DL-EPR). En esta técnica, el barrido de reactivación, es precedido por un barrido(polarización anódica) del E_{corr} hasta el rango pasivo.

Como resultado, dos curvas son generadas: una curva anódica y una curva de reactivación (fig.10). La relación existente entre el DOS y las dos corrientes máximas generadas en el ensayo puede verse en la ecuación 3.

La técnica DL-EPR al igual que la SL-EPR se fundamentan en la teoría de disminución de cromo originalmente propuesto por Bain. La teoría de Bain es la más vieja y ampliamente aceptada entre las teorías. Bain atribuye la sensibilización a la precipitación de carburos de cromo en el límite de grano con acompañamiento de disminución de cromo en regiones adyacentes al borde de grano a niveles por debajo de aquellos requeridos para la pasivación.

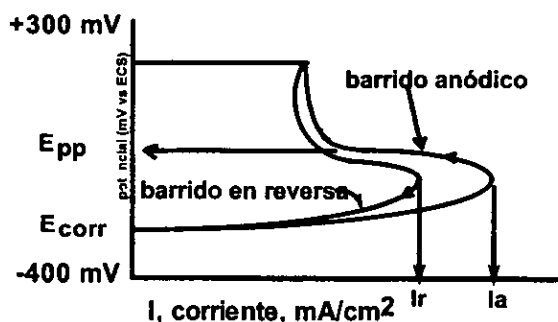


Fig. 10. Diagrama esquemático de la técnica DL-EPR.

En la fig.10 se observa el diagrama esquemático de la técnica DL-EPR. Durante la polarización anódica en el potencial pasivo primario (E_{pp}), toda la superficie de la muestra presenta estado activo, observandose una curva grande de corriente anódica. En el barrido de reversa (asumiendo la teoría de disminución de cromo, los autores explican la reactivación como una destrucción preferencial de la capa de óxido en los sitios de disminución de cromo), la región de disminución de cromo a lo largo del límite de

grano es reactivada y disuelta, observándose una pequeña curva de reactivación. Las máximas corrientes de cada curva son medidas como :

- I_a para la curva anódica, generada primeramente.
- I_r para la curva generada por reactivación

El grado de sensibilización (DOS) se relaciona con I_a e I_r como :

$$DOS = \frac{I_r}{I_a} \text{-----} (3)$$

Sin embargo, poca atención ha sido dada a la curva de reactivación, al hecho de estar compuesta de diferentes picos, cada pico presenta un potencial y densidad de corriente característico del material y del medio que lo rodea. Los diversos picos pueden ser detectados sólo bajo condiciones bien específicas de pasivación-reactivación. Ha sido reportado²⁸ que distintos picos corresponden con cambios en morfología ó la presencia de varias fases.

La técnica DL-EPR permite cuantificar el grado de susceptibilidad a corrosión intergranular o el grado de sensibilización (DOS). Permite estudiar además :

- [1]. Heterogeneidades estructurales o de composición.
- [2]. La influencia del tratamiento térmico.
- [3]. Las consecuencias en el comportamiento electroquímico en los límites de grano.

Comparado con los métodos de ensayo tradicionales (referencia 8) éste tiene algunas ventajas notables :

- (a). Cuantitativo.
- (b). Es altamente sensible.
- (c). La posibilidad de medir pequeñas diferencias en DOS.
- (d). Aplicación en diferentes campos²⁹.
- (e). Rápido.
- (f). No destructivo.
- (g). Es muy selectivo para detectar corrosión en límites de grano.

Ensayo de velocidad de deformación lenta (SSRT).

La Corrosión Bajo Esfuerzo (SCC) puede darse en muchos materiales metálicos bajo algunas condiciones. La Susceptibilidad de un material dado a SCC en un medio específico depende sobre todo de la composición química local y de su microestructura metalúrgica, además de esfuerzos residuales, velocidad de deformación local, iones específicos en el medio y otros.

La presencia de elementos aleantes e impurezas en bajas concentraciones deben también ser considerados; es razonable asumir que las impurezas estén concentradas en los límites de grano y que la reactividad química está asociada con la segregación. Dependiendo de la interacción química entre estos límites de grano enriquecidos y el medio, ciertas reacciones químicas ocurren preferencialmente en éstos. Ambas reactividades influyen en la susceptibilidad de un material a SCC y la grieta sigue una trayectoria hasta desarrollarse.

Mediante el Ensayo de Velocidad de Deformación Lenta (SSRT) por sus siglas en inglés Slow Strain Rate Test (fig.11) es posible cuantificar la susceptibilidad a corrosión bajo esfuerzo. Los

criterios de evaluación incluyen el tiempo de falla, el porcentaje de reducción de área, el porcentaje de deformación entre otros.

El método SSRT (NORMA ISO 7539-7) 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 usadas especies con muescas o preagrietadas así como también especímenes planos, sin embargo los que se utilizan con mayor frecuencia son los descritos en la NORMA ISO 7539-4 e ISO 7539-6.

La relación existente entre las curvas esfuerzo-deformación (fig.11) y la susceptibilidad a corrosión bajo esfuerzo esta dada por:

$$S_{IGSCC} = 1 - \frac{\epsilon_{f \text{ en presencia de un medio corrosivo}}}{\epsilon_{f \text{ en aire}}} \text{ ----- (4)}$$

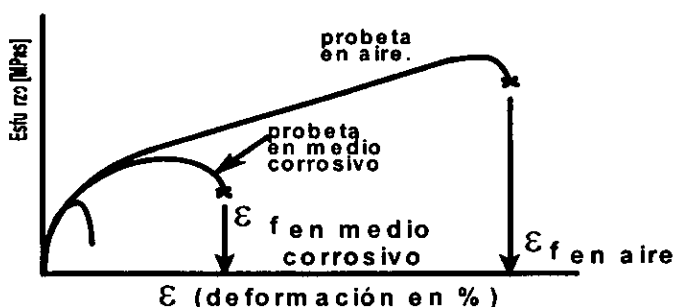
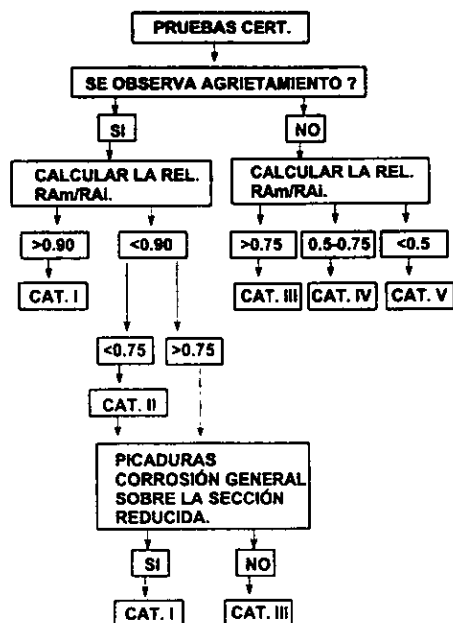


Fig. 11. Curvas esfuerzo-deformación.

McIntyre³⁰ propone algunos comportamientos o categorías, de acuerdo al siguiente diagrama.



Relaciones de ductilidad propuestas por McIntyre: Cat. I Inmune, Cat. II Prácticamente inmune, Cat. III Ligeramente susceptible en condiciones extremas, Cat. IV Susceptibilidad moderada, Cat. V Susceptible.

Impedancia Electroquímica.

El concepto de impedancia eléctrica fue introducido por Oliver Heaviside aproximadamente en 1880 y posteriormente se desarrollaron los diagramas vectoriales y su representación compleja por A.E. Kennelly y especialmente por C.P. Steinmetz.

Si bien un circuito eléctrico está formado de resistencias, condensadores e inductores, mas en un sistema electroquímico no presenta tales elementos eléctricos.

La interfase electrodo solución de un sistema electroquímico puede visualizarse como la combinación de elementos eléctricos.

La impedancia como técnica electroquímica asigna valores de resistencia, capacitancia e inductancia a la interfase electrodo-solución.

La reactancia inductiva o la reactancia capacitiva puede ser expresada en varias formas; en forma compleja:

$$X_L = \omega Li \text{-----} (5)$$

donde:

X_L [Ω] = reactancia inductiva.

ω [radianes/segundo] = frecuencia angular.

L [Henrys] = inductancia.

$$X_C = \frac{1}{\omega Ci} \text{-----} (6)$$

donde:

X_C [farad] = reactancia capacitiva.

ω [radianes/segundo] = frecuencia angular.

C [farad] = capacitancia.

La impedancia Z (cuya unidad es el Ω) es una combinación de resistencias y reactancias (capacitivas e inductivas). La impedancia Z en forma compleja (ecuación 7) puede ser representada gráficamente como un vector en un sistema perpendicular de ejes que determinan el plano complejo. El eje horizontal es el de los valores reales y el eje vertical es el de los números imaginarios puros; así de esta forma Z' es la parte real de Z y Z'' es la parte imaginaria de Z .

$$Z = Z' + Z''i \quad - - - - - (7)$$

por trigonometría se puede establecer:

$$\tan \phi = Z''/Z'$$

$$\phi = \tan^{-1}(Z''/Z') = \text{ángulo de fase del vector impedancia.}$$

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} = \text{modulo del vector impedancia.}$$

La impedancia así está completamente definida por la magnitud $|Z|$ y el ángulo. Sin embargo la impedancia en forma compleja está en función de la frecuencia angular ω ; la magnitud y el ángulo de fase del vector impedancia representan la respuesta de un circuito eléctrico formado por elementos reactantes al variar ω , de esta forma se define el diagrama de Argand (fig. 12) o plano complejo.

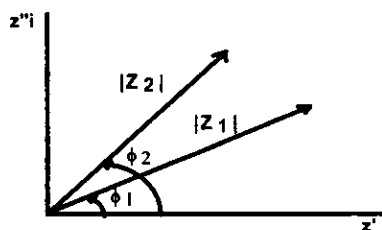


Fig.12. Diagrama de Argand. Z_1 y Z_2 vectores de impedancia.

El diagrama de Nyquist y el diagrama de Bode son algunas de las varias formas de representar la impedancia³¹; no es correcto decir que un diagrama sea mejor que otro, es cuestión de preferencias y capacidades de programas instalados en una PC.

Diagrama de Niquist.

La técnica de impedancia se apoya en métodos gráficos para la interpretación de datos. El diagrama de Nyquist es una extensión al diagrama de Argand; éste emplea como variable la frecuencia[f(hertz)]. La relación existente entre frecuencia angular y frecuencia está dada por:

$$\omega = 2\pi f \quad - - - - - (8)$$

En el diagrama de Nyquist(fig.13) se grafica la parte imaginaria contra la parte real. El diagrama consiste de una serie de puntos, cada punto representa la magnitud y dirección del vector impedancia a una frecuencia particular. Las gráficas obtenidas son idealmente medios círculos; el circuito eléctrico equivalente (llamado de Randles³²) para el diagrama de Nyquist se muestra junto a la fig.13; en el diagrama se observa que a frecuencias altas(lado izquierdo del medio círculo) la impedancia interseca la parte real y equivale a la resistencia del electrolito; el medio círculo interseca nuevamente a éste a frecuencias muy bajas(lado derecho del medio círculo) y allí es posible leer el valor de la resistencia a la tranferencia de carga. En el máximo del círculo se puede determinar la capacitancia de la doble capa.

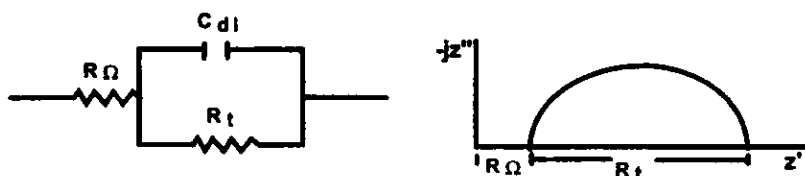


Fig. 13. Combinación en paralelo resistor/capacitor, y su representación en el diagrama de Niquist.

El circuito eléctrico equivalente hipotético propuesto por Randles tiene una amplia aplicación en muchos sistemas electroquímicos. La R_Ω representa la resistencia de la solución y productos de corrosión; la combinación en paralelo de resistor R_t y condensador C_{dl} representan la interfase electrodo solución. C_{dl} es la capacitancia electroquímica de la doble capa resultante de adsorber iones y moléculas de agua, y R_t es la resistencia a la transferencia de carga.

La necesidad de medir bajas frecuencias tiene el objeto de determinar la resistencia a la transferencia de carga. En un sistema controlado por activación ésta puede ser obtenida por resistencia a la polarización, se puede decir que R_t es equivalente a R_p . Por lo tanto puede ser usada la ecuación de Stern-Geary para calcular la densidad de corriente de corrosión. Por lo tanto :

$$I_{corr} = \left[\frac{b_a \times b_c}{2.303(b_a + b_c)} \right] \frac{1}{R_t} \text{------(9)}$$

En ocasiones los círculos no intersectan los ejes y se recurre a la extrapolación para poder determinar los valores de la resistencia y de la capacitancia.

Los sistemas electroquímicos se comportan de diferente manera cuando cambia la frecuencia, es lógico considerar que cambie la polaridad cuando cambie la frecuencia; no son los mismos fenómenos los que se observan a frecuencias altas en donde el cambio de polaridad ocurre tan rápido que los procesos lentos no alcanzan a ocurrir pero, si se trabaja a frecuencias bajas, entonces se permite que ocurra aún los procesos como la adsorción, antes que la polaridad cambie. Con fin de apreciar todos Los fenómenos que implica el proceso electroquímico se efectúa un intervalo de frecuencias que va desde las altas hasta las bajas obteniendo un espectro de impedancia, por esta razón también se le llama Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (E.I.S).

Mediante este método es posible calcular la resistencia de un circuito eléctrico (combinación de resistencia, capacitancia e impedancia) al paso de una onda de voltaje senoidal; en comparación a una pura resistencia en las técnicas de corriente directa. Es posible calcular I_{corr} y la V_{corr} . y las velocidades de corrosión determinadas de esta manera son precisas, pero es necesario instrumentación sofisticada.

Diagrama de Bode.

En éste se grafica el logaritmo de la impedancia(Z) contra el logaritmo de la frecuencia. El diagrama de Bode correspondiente al circuito de Randles se observa en la fig.14. A frecuencias altas se tiene la resistencia de la solución y a frecuencias bajas se obtiene la resistencia a la transferencia de carga.

En los diagramas de Bode se grafica el ángulo(θ) de fase contra el logaritmo de la frecuencia(fig.14), y ello colabora a la interpretación de los diagramas porque se observa un mínimo o un máximo cuando el fenómeno analizado es capacitivo.

La capacitancia se obtienen por extrapolación de la pendiente hasta:

$$f = 160 \text{ mHz}$$

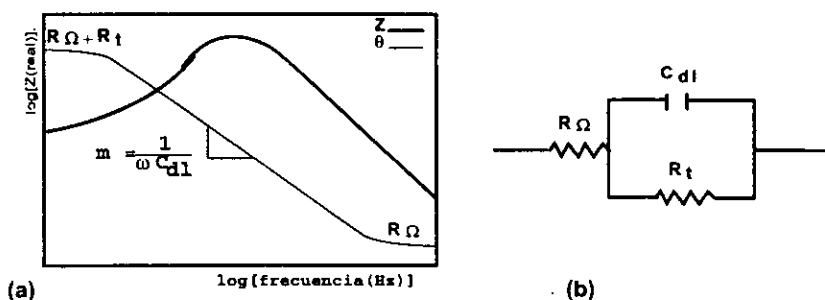


Fig. 14. (a)Diagrama de Bode correspondiente al circuito de Randles, (b) circuito eléctrico de Randles.

OBJETIVOS.

Los objetivos del presente trabajo son:

[1].

Evaluar la velocidad de corrosión de INCONEL-600, en diversas condiciones metalúrgicas, en 0.1 y 0.001 molar de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, a temperatura ambiente, mediante las técnicas de :

Extrapolación de Tafel.

Resistencia a la Polarización.

Impedancia Faradaica.

y correlacionarla con el tipo de microestructura presente en todo el intervalo de temperaturas de tratamiento.

[2].

Determinar el potencial (mV) de nucleación de picado de INCONEL-600, en 0.1 y 0.001 molar de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, a temperatura ambiente, mediante la técnica de :

Polarización cíclica.

Objetivos.

[3].

Evaluar el grado de sensibilización(DOS) de INCONEL-600, como una función de la condición metalúrgica, a temperatura ambiente, por medio de la técnica :

Reactivación Potenciocinética Electroquímica de Doble Curva (DL-EPR).

y correlacionarlo con el tipo de microestructura presente.

[4].

De acuerdo a los resultados obtenidos, anteriormente. Evaluar la susceptibilidad a la corrosión bajo esfuerzo de INCONEL-600, en las condiciones más críticas, a temperatura ambiente, por medio de la técnica :

Ensayo de Deformación de Velocidad Lenta (SSRT).

Capítulo 4.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

Material

La aleación Inconel-600 fue suministrada en forma de placa de 3 mm de espesor, se cortaron varias muestras de $\approx 10 \times 10 \times 3$ mm. La composición química de la aleación empleada en este estudio está dada en la tabla 4. La composición química nominal está dada en la tabla 5.

Tabla 4. Composición química de la aleación Inconel-600 empleada en este estudio.

Nombre de la aleación	Composición química en % en peso.														
	Ni	Cr	Co	Mo	W	Nb	Al	Ti	Fe	Mn	Si	C	B	P	S
Inconel-600	73.07	15.48	0.088	0.32	*	0.20	0.20	0.25	10.02	0.30	0.20	0.032	*	0.065	<0.003

(*) elementos no analizados.

(**) espectrometría de emisión por plasma.

Tabla 5. Composición química nominal de la aleación Inconel-600.

Nombre de la aleación	Composición química en % en peso.														
	Ni	Cr	Co	Mo	W	Nb	Al	Ti	Fe	Mn	Si	C	B	P	S
Inconel-600	72.0 mín	14-17.0	—	—	—	—	—	—	6-10.0	1.00 max	0.50 max	0.15 max	—	—	0.015 max

El tratamiento de solubilización de carburos se efectuó a 950°C durante 0.5 hrs y enfriada en aire, para después ser sometido a los correspondientes tratamientos indicados en la tabla 5.

Tabla 6. Tratamientos térmicos efectuados en la aleación Inconel-600 después del tratamiento de solubilización de carburos.

Temperatura [°C] durante 3 hrs enfriadas en agua.											
muestra sin tratamiento térmico.	Muestra con solubilización de carburos.	450	500	550	600	621	650	700	750	800	850

Técnicas Electroquímicas.

Extrapolación de Tafel. La técnica se realizó a una concentración de 0.1 y 0.001 M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, ambas a temperatura ambiente, utilizando para ello el instrumento ACM INSTRUMENTS, modelo: AutoTafel, interfase: RS232; controlado por una PC (ver fig.15). Se efectuó un barrido desde -300 mV hasta +300 mV, respecto al E_{corr} , con una velocidad de barrido de 0.33 mV/seg. Toda la información obtenida de la prueba quedará almacenada en un disco flexible de 3.5 pulgadas.

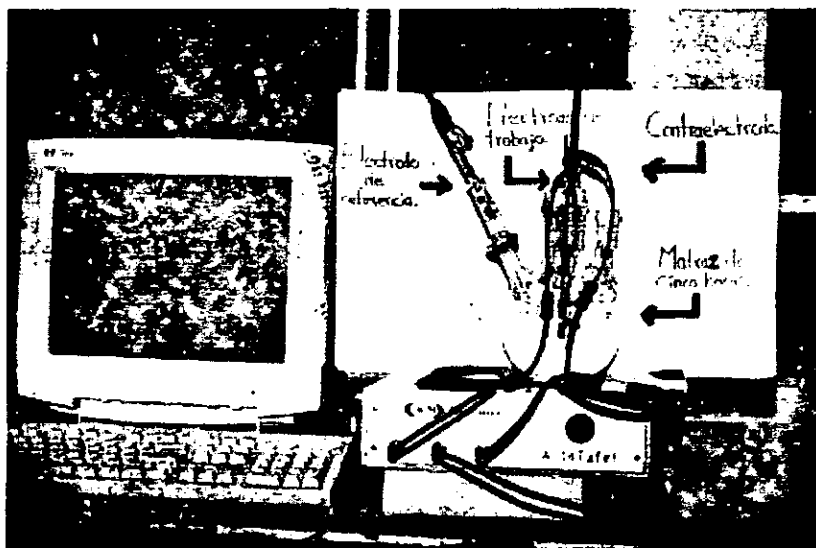


Fig. 15. Instrumentación utilizada para las pruebas de polarización anódica como para las curvas anódico-catódico para la extrapolación de Tafel. Conexión entre la celda electroquímica y el instrumento denominado "AutoTafel".

Resistencia a la Polarización (R_p). La técnica se realizó a una concentración de 0.1 y 0.001 M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, ambas a temperatura ambiente, empleando para ello el instrumento ACM INSTRUMENTS, modelo: AutoTafel, interfase: RS232; gobernado por una PC (ver fig.15). A partir del E_{corr} se perturbó el sistema -20 mV y posteriormente a +20 mV, potencioestáticamente.

Impedancia Faradaica (EIS). La técnica se realizó a una concentración de 0.1 y 0.001 M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, ambas a temperatura ambiente, empleando para ello el instrumento ACM INSTRUMENTS, modelo: Auto AC DSP, interfase: RS232; controlado por una computadora personal (ver fig.16). El sistema se perturbó por el paso de una onda senoidal de voltaje con una amplitud de 10 mV (respecto al E_{corr}), barriendo todo un intervalo de frecuencias que fue desde 0.01 hasta 10,000 Hertz.

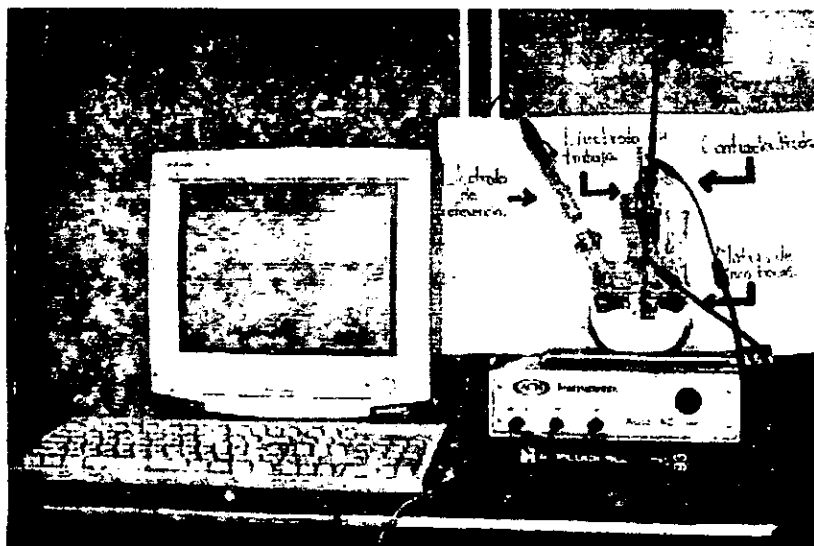


Fig. 16. Instrumentación utilizada para la realización de la técnica de Impedancia Faradaica, además se observan las conexiones de la celda al instrumento llamado "Auto AC".

Polarización anódica. La técnica se realizó a una concentración de 0.1 y 0.001 M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, ambas a temperatura ambiente, empleando para ello el instrumento llamado "AutoTafel" controlado por una PC (ver fig.15). A partir del E_{corr} el sistema se polarizó anódicamente desde -100mV hasta 1200mV con una velocidad de barrido de 2.16 mV/seg.

Reactivación Potenciocinética Electroquímica de Doble Curva (DL-EPR.).

La técnica se realizó a una concentración de 0.5 M de H_2SO_4 y 0.01 M de KCNS a temperatura ambiente, utilizando para ello un Potenciostato-Galvanostato EG&G modelo 351 (ver fig.17). La muestra fue pasivada hasta +400 mV, respecto al E_{corr} , seguido por un barrido en reversa, la velocidad de barrido tanto para la pasivación como para la reactivación fue de 1.66 mV/seg.

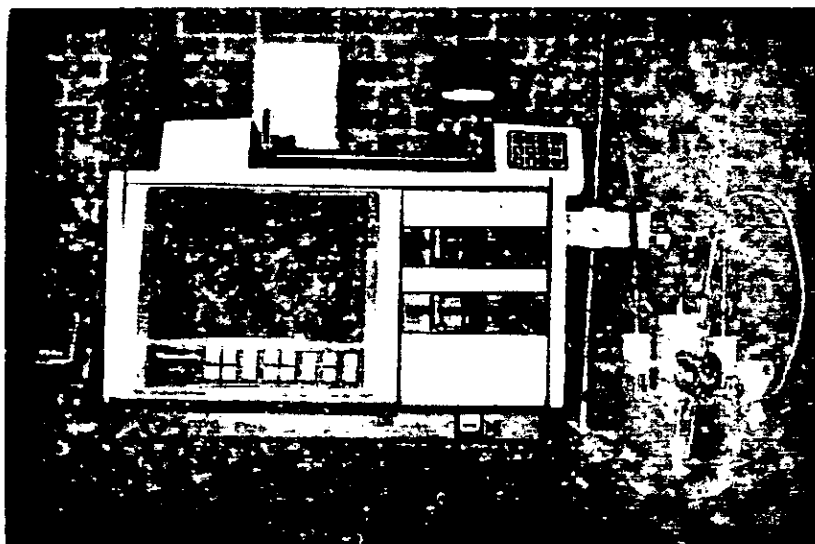


Fig. 17. Instrumentación utilizada para la realización de la técnica DL-EPR. Se observa la conexión entre la celda electroquímica y el Potenciostato-Galvanostato.

Ensayo de Velocidad de Deformación Lenta (SSRT). La prueba se realizó a una concentración de 0.1M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ y en aire, ambas a temperatura ambiente, empleando para ello el sistema de ensayo de deformación de velocidad lenta CORTEST, modelo: C.E.R.T. SYSTEM, versión: 3.1, ver fig.18. De acuerdo a ISO 7539-7:1989(E).

El equipo empleado (fig.18) consiste de varias partes: (1) Un mecanismo de carga capaz de controlar la velocidad de elongación de la probeta en un intervalo de 1×10^{-3} a 1×10^{-7} in/seg. y capaz de mantenerla en ese intervalo; (2) Una cámara o celda para el medio, en el cual la composición química de la solución, la temperatura, y el potencial electroquímico pueden ser controladas. Esta celda debe permitir el acceso mecánico al tren de carga de la máquina

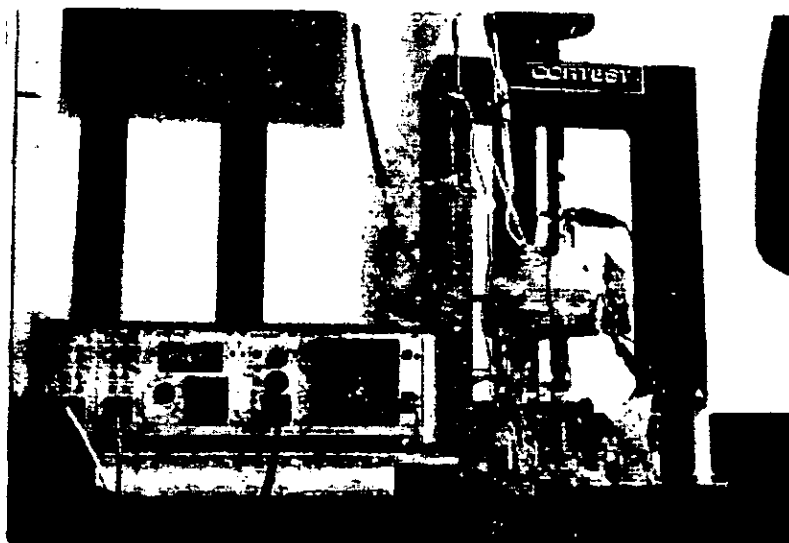


Fig. 18. Instrumentación utilizada para la realización de la técnica SSRT. Se observa cómo el medio se encuentra rodeando la probeta a la vez que se está tensionando.

El ensayo se realizó a una probeta en aire (medio inerte), la probeta se montó en el tren de carga con una velocidad de elongación de 1×10^{-6} in/seg. Se graficaron los datos obtenidos de carga contra desplazamiento durante el ensayo. Para esta prueba no fue necesario montar la cámara o celda.

Una vez terminado el ensayo en aire, se procedió a realizarlo en una solución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ a 0.1M. Para este ensayo fue necesario montar la cámara o celda al tren de carga con la solución antes mencionada.

Los ensayos sólo se efectuaron para las condiciones más críticas (solamente aquellas probetas con un incremento significativo en el grado de sensibilización), por la poca disponibilidad de material.

Preparación metalográfica.

A partir de las muestras con un acabado superficial de lija 600, se procedió a pulir, empleando para ello una suspensión de alúmina (Al_2O_3) de 1.0 μm , seguido por un pulido fino de 0.05 μm , utilizando para esto paños sintéticos. Después se procedió a limpiar con ultrasonido para remover toda la alúmina presente. La calidad del pulido se verificó con el microscopio óptico a 100X(cien aumentos).

Algunos carburos metálicos son observados sólo con la condición de pulido fino, sin la necesidad de reactivos químicos para revelar dicha fase. En la tabla 7 se tienen algunos de los reactivos más comunes para revelar la microestructura³².

Tabla 7. Reactivos químicos más empleados en aleaciones base níquel.

Reactivo #.	Composición.	Descripción.
1	3 partes de glicerina, 2-3 partes de HCl, 1 parte de HNO_3 .	Glicerregia; solución fresca, no conservarse, desechar cuando la solución esté anaranjada, sumergir la muestra o aplicar con algodón de 5 a 60 segundos. Muy común para revelar la estructura; γ' en relieve.
2	5 ml de HF, 10 ml de glicerina, 85 ml de alcohol etílico.	Ataque electrolítico de 0.04-0.15 A/cm ² , 6-12 V de DC; γ' en relieve; detenerse cuando los bordes estén pardos.
3	20 ml de HNO_3 y 60 ml de HCl.	Agua regia; usar bajo campana extractora de aire, sumergir la muestra o aplicar con algodón de 5 a 60 segundos. Ataca fase σ , borde de carburo y revela límite de grano
4	10 gramos de CrO_3 y 100 ml de agua.	Ataque electrolítico, 6 V de DC, 10-30 segundos. Revela fase σ y contorno de carburo.
5	80 ml de H_3PO_4 y 10 ml de agua.	Ataque electrolítico, a 3 V de DC(circuito cerrado), 0.11-0.12 A/cm ² , 7-9 segundos. Se determina el grado de continuidad de carburo en los límites de grano; estructura general. Excelente para revelar partículas de carburo.
6	10 gramos de ácido oxálico y 100 ml de agua	Ataque electrolítico, de 15 a 20 segundos, de 5 a 10 Volts. Revela la estructura en general, límite de grano y carburos.

En el presente estudio se emplearon los reactivos químicos # 5 y 6.

La caracterización de la microestructura esta dividida en dos partes:

- (1). Microscopia electrónica de barrido, utilizando un microscopio electrónico de barrido PHILLIPHS, modelo: X130. Que cuenta con un espectrómetro de energía dispersiva de rayos "X" EDAX modelo: DX-4, de análisis químico elemental.
- (2). Microscopia óptica.

En la caracterización por microscopia electrónica de barrido se empleo el reactivo # 5, que mediante un espectrómetro de energía dispersiva de rayos "X" se procedió a la determinación cuantitativa de las particulas reveladas por el reactivo.

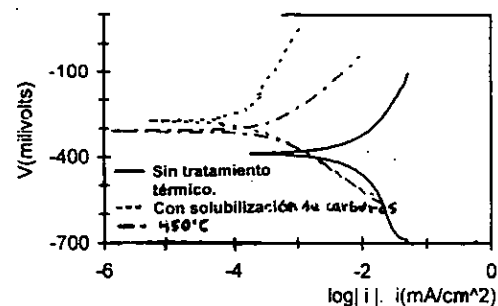
La caracterización de la microestructura por microscopia óptica se utilizo el reactivo # 6, las microestructuras obtenidas no fueron llevadas al microscopio electrónico de barrido.

Capítulo 5.

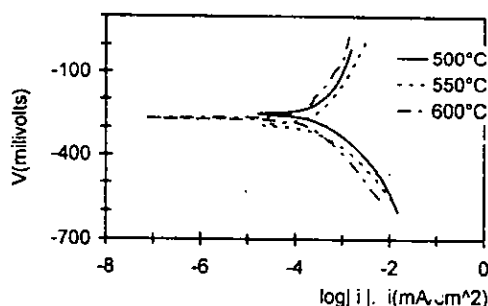
RESULTADOS EXPERIMENTALES

Extrapolación de Tafel.

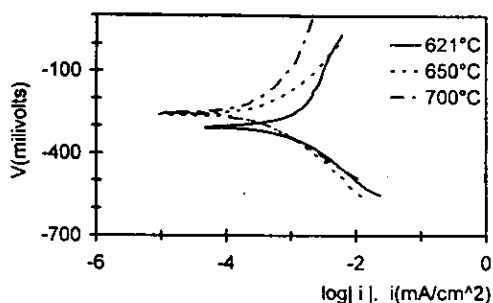
Los resultados obtenidos mediante la técnica de extrapolación de Tafel se muestran en las curvas de polarización catódico-anódico efectuadas a cada una de las temperaturas de tratamiento, en 0.1M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Estas se puede apreciar en las figuras 19(A) a la 19(D) y en la tabla 8.



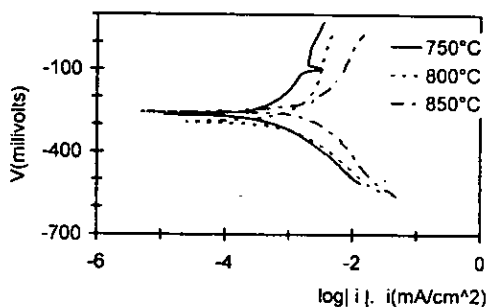
(A)



(B)



(C)



(D)

Fig. 19. Curvas de polarización catódico-anódica de Inconel-600 en 0.1M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$: (A) muestra sin tratamiento térmico, muestra con solubilización de carburos; tratadas a las temperaturas de: 450°C, (B) 500, 550 y 600°C, (C) 621, 650 y 700°C, (D) 750, 800 y 850°C. Por 3hrs.

Tabla 8. Resultados obtenidos por la técnica de Extrapolación de Tafel, a 0.1 M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Temperatura [°C]	I_a [mA]	I_c [mA]	b'_a	b'_c	I''_{corr} [mA]	V'''_{corr}
muestra sin tratamiento térmico.	5.90E-3	6.60E-3	282.7	402.9	6.25E-3	2.12
muestra con solubilización de carburos.	1.10E-4	1.40E-4	391.9	138.3	1.25E-4	0.0356
450	3.30E-4	4.10E-4	187.9	160.8	3.70E-4	0.1120
500	2.40E-4	2.60E-4	305.3	162.6	2.50E-4	0.0793
550	2.70E-4	3.60E-4	260.1	170.8	3.15E-4	0.1160
600	1.10E-4	2.00E-4	248.2	201.6	1.45E-4	0.0466
621	1.30E-3	1.10E-3	445.1	189.3	1.20E-3	0.5600
650	3.40E-4	2.90E-4	203.8	169.1	3.15E-4	0.1030
700	2.20E-4	2.30E-4	284.6	147.5	2.25E-4	0.0770
750	4.40E-4	4.80E-4	304.6	173.1	4.60E-4	0.1580
800	1.20E-3	1.20E-3	303.2	304.7	1.20E-3	0.4240
850	2.00E-3	2.10E-3	384.8	298.8	2.05E-3	0.5840

(*) mV/década.

(**) I_{corr} : densidad de corriente promedio.

Ley de Tafel para proceso anódico: $\eta_a = a + b_a \log I$

Ley de Tafel para proceso catódico: $\eta_c = a' + b_c \log |I|$

b_a y b_c : pendiente anódica y catódica de Tafel.

I_a y I_c : densidad de corriente anódica y catódica en el punto de intersección de las rectas tafelianas.

η_a y η_c : sobrepotencial anódico y catódico.

I : densidad de corriente.

(***) milipulgadas/año.

Las curvas de polarización catódico-anódico, correspondientes a una concentración de 0.001 M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, se muestran en las figuras 20(A) a la 20(D), a cada una de las temperaturas de tratamiento. La tabla 9 resume estos resultados.

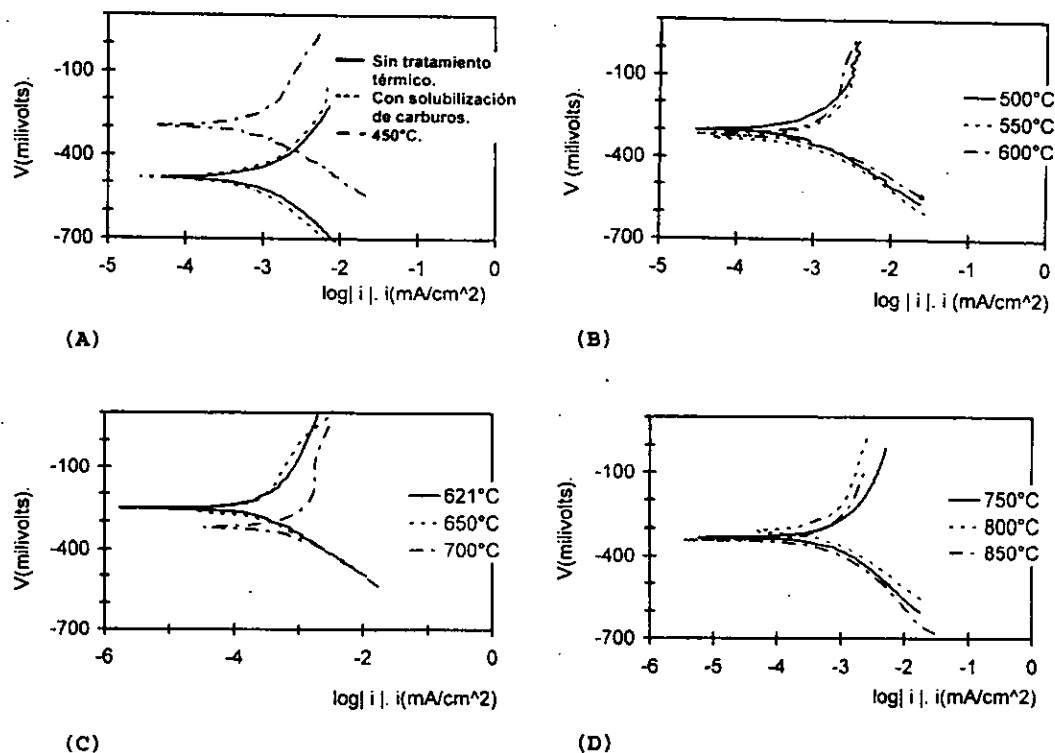


Fig. 20. Curvas de polarización catódico-anódico de Inconel-600 en 0.001M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$: (A) muestra sin tratamiento térmico, muestra con solubilización de carburos; tratadas a las temperaturas de: 450°C, (B) 500, 550 y 600°C, (C) 621, 650 y 700°C, (D) 750, 800 y 850°C.

Tabla 9. Resultados obtenidos por la técnica de Extrapolación de Tafel, a 0.001 M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Temperatura [°C]	I_a [mA]	I_c [mA]	b'_a	b'_c	I''_{corr} [mA]	V'''_{corr}
muestra sin tratamiento térmico.	1.1E-3	9.3E-4	340	252.3	1.02E-3	0.346
muestra con solubilización de carburos.	7.2E-4	5.9E-4	288	237.4	6.55E-4	0.204
450	7.7E-4	6.5E-4	398.5	200.0	7.10E-4	0.225
500	6.5E-4	7.1E-4	379.3	190.0	6.80E-4	0.216
550	7.2E-4	8.2E-4	253.1	194.9	7.70E-4	0.293
600	7.6E-4	7.1E-4	538.3	173.3	7.35E-4	0.197
621	4.2E-4	3.1E-4	458.5	160.5	3.65E-4	0.170
650	2.0E-4	2.0E-4	479.6	153.3	2.00E-4	0.063
700	6.4E-4	6.4E-4	275.8	178.9	6.40E-4	0.221
750	6.1E-4	6.4E-4	287.2	207.2	6.25E-4	0.217
800	5.9E-4	5.6E-4	495.0	181.4	5.75E-4	0.197
850	6.0E-4	6.0E-4	539.3	258.6	6.00E-4	0.228

(*) mV/década.

(**) I_{corr} : densidad de corriente de corrosión promedio.

Ley de Tafel para proceso anódico: $\eta_a = a + b_a \log I$

Ley de Tafel para proceso catódico: $\eta_c = a' - b_c \log |I|$

b_a y b_c : pendiente anódica y catódica de Tafel.

I_a y I_c : densidad de corriente anódica y catódica en el punto de intersección de las rectas tafelianas.

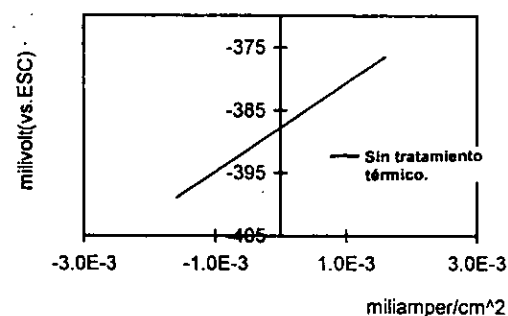
η_a y η_c : sobrepotencial anódico y catódico.

I : densidad de corriente.

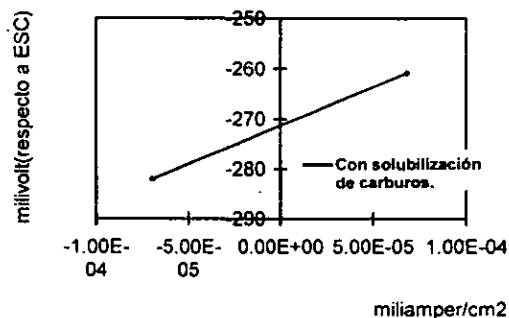
(***) milipulgadas/año.

Resistencia ala Polarización

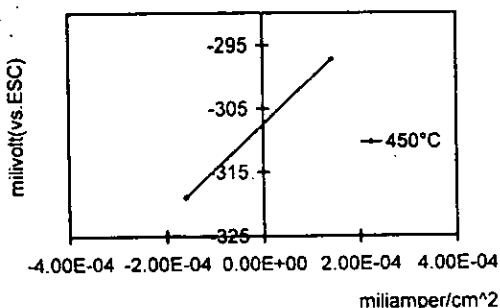
A continuación se presentan las pendientes de Stern y Geary, tangentes a las curvas de polarización, en la vecindad del potencial de corrosión, efectuadas a cada una de las temperaturas de tratamiento, para 0.1M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, estos resultados se muestran en las figuras 21(A) a la 21(H). Dichos resultados se presentan en la tabla 10.



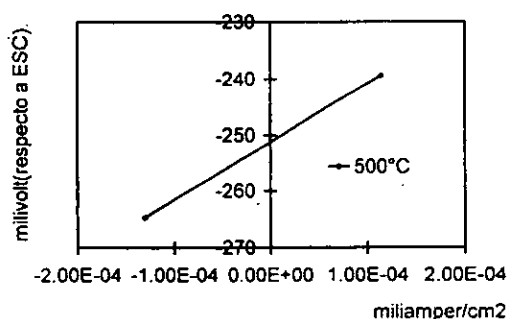
(A)



(B)

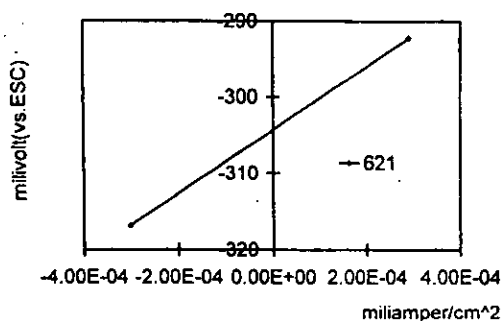


(C)

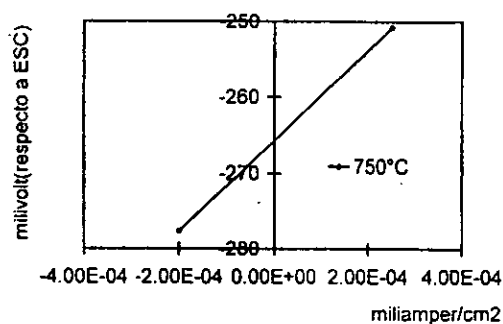


(D)

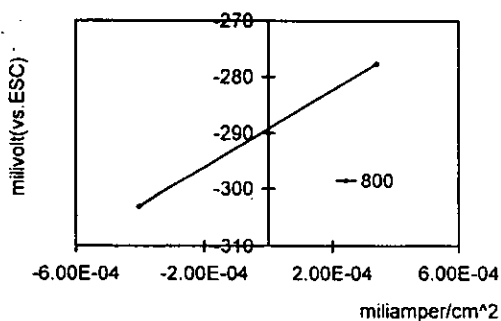
Fig. 21. Pendientes de Stern y Geary para Inconel-600 en 0.1M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$: (A) muestra sin tratamiento térmico; (B) muestra con solubilización de carburos. Tratadas a las temperaturas de: (C) 450°C, (D) 500°C.



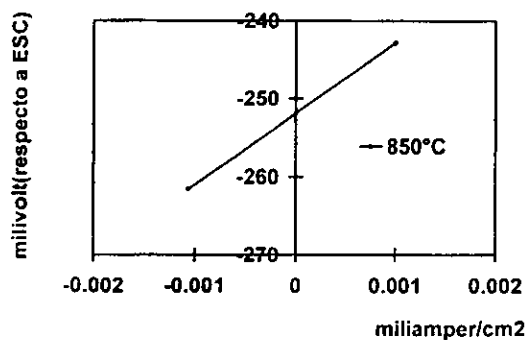
(E)



(F)



(G)



(H)

Fig.21(continuación). Pendientes de Stern y Geary de Inconel-600, tratadas a las temperaturas de: (E) 621°C, (F) 750°C, (G) 800°C, (H) 850°C.

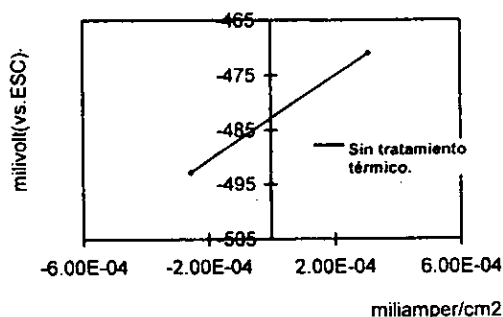
Tabla 10. Resultados obtenidos por la técnica de Resistencia a la Polarización, en 0.1M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Temperatura [°C]	$R_p[\Omega]$	$I_{corr}[\text{mA}]$	V_{corr}''
muestra sin tratamiento térmico.	6.65E+3	1.10E-2	3.730
muestra con solubilización de carburos.	4.32E+4	1.03E-3	0.294
450	2.30E+4	1.63E-3	0.516
500	3.47E+4	1.32E-3	0.417
550	4.66E+4	9.65E-4	0.366
600	9.08E+4	5.32E-4	0.168
621	2.52E+4	2.28E-3	1.080
650	4.04E+4	9.94E-4	0.343
700	5.33E+4	7.90E-4	0.275
750	4.08E+4	1.17E-3	0.404
800	2.16E+4	3.04E-3	1.050
850	1.23E+4	5.95E-3	1.700

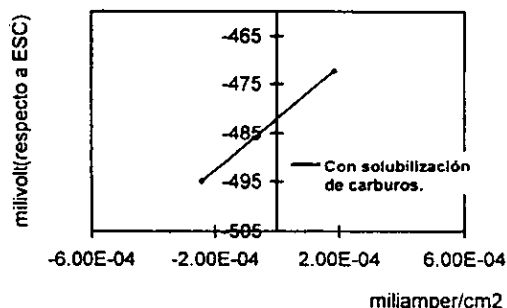
$$(*) \quad I_{corr} = \left[\frac{b_a \times b_c}{2.303(b_a + b_c)} \right] \frac{1}{R_p}$$

(**) milipulgadas/año.

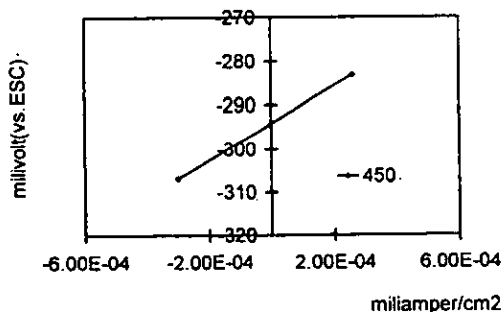
Las figuras 22(A) a la 22(H) presentan las pendientes de Stern y Geary a las curvas de polarización, en la vecindad del potencial de corrosión. Efectuándose a cada una de las temperaturas de tratamiento, para 0.001 M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Estos resultados se resumen en la tabla 11.



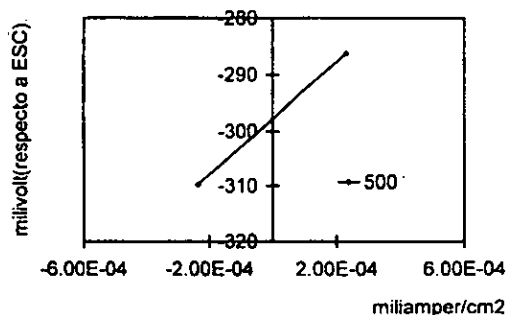
(A)



(B)

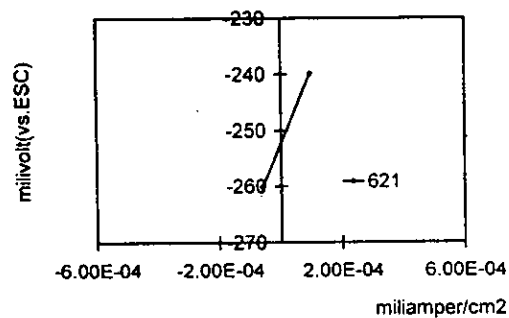


(C)

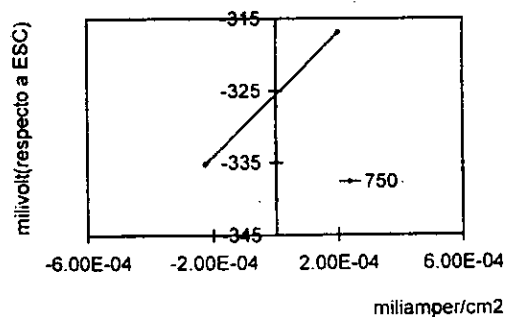


(D)

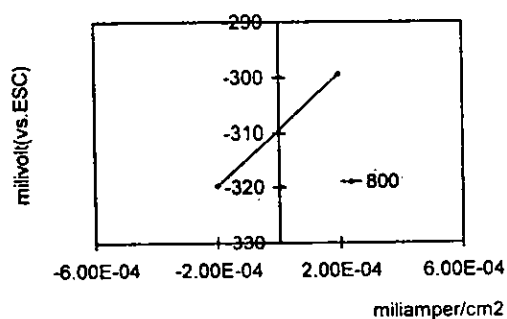
Fig. 22. Pendientes de Stern y Geary para Inconel-600 en 0.001M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; (A) muestra sin tratamiento térmico; (B) muestra con solubilización de carburos. Tratadas a las temperaturas de (C) 450°C, (D) 500°C.



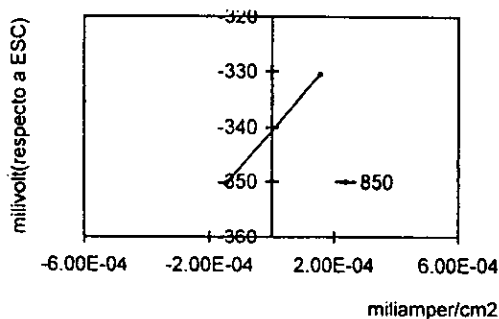
(E)



(F)



(G)



(H)

Fig.22(continuación). Pendientes de Stern y Geary de inconel-600, tratadas a las temperaturas de: (E) 621°C, (F) 750°C, (G) 800°C, (H) 850°C.

La tabla 11 muestra los resultados obtenidos por la técnica de Resistencia a la Polarización, en 0.001 M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

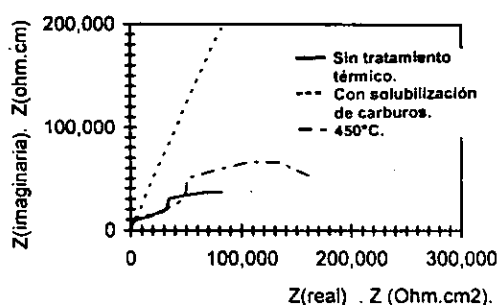
Temperatura [°C]	$R_p[\Omega]$	$I'_{\text{corr}}[\text{mA}]$	V''_{corr}
muestra sin tratamiento térmico.	2.60E+4	2.42E-3	0.821
muestra con solubilización de carburos.	3.49E+4	1.62E-3	0.504
450	2.57E+4	2.29E-3	0.693
500	2.39E+4	2.34E-3	0.709
550	2.07E+4	2.35E-3	0.855
600	2.25E+4	2.57E-3	0.663
621	5.30E+4	9.24E-4	0.434
650	6.91E+4	6.80E-4	0.212
700	3.10E+4	1.56E-3	0.510
750	3.13E+4	1.71E-3	0.556
800	3.15E+4	1.87E-3	0.614
850	2.20E+4	3.45E-3	1.290

$$(*) \quad I_{\text{corr}} = \left[\frac{b_a \times b_c}{2.303(b_a + b_c)} \right] \frac{1}{R_p}$$

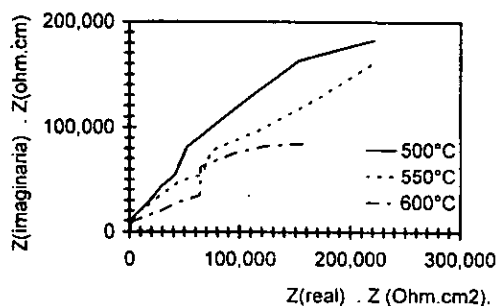
(**) milipulgadas/año.

Impedancia Faradaica.

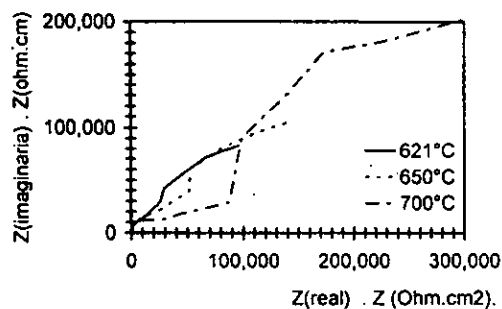
Los diagramas de Nyquist y de Bode, obtenidos a una concentración de 0.1M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, se muestran en las figuras 25(A) a la 25(L). En la tabla 14 se aprecian los resultados obtenidos.



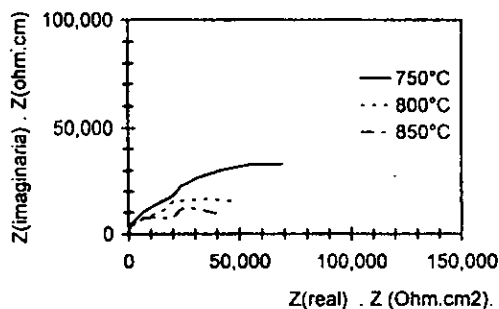
(A)



(B)

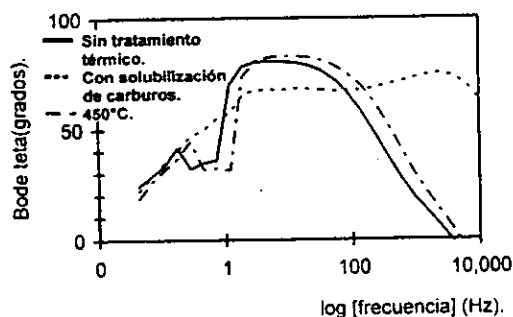


(C)

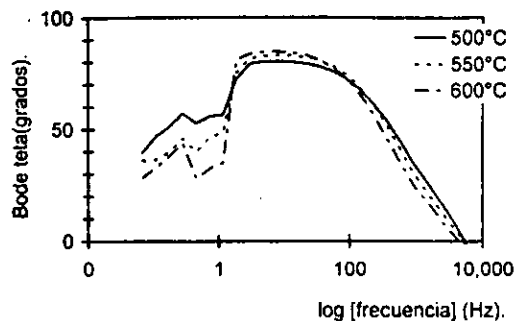


(D)

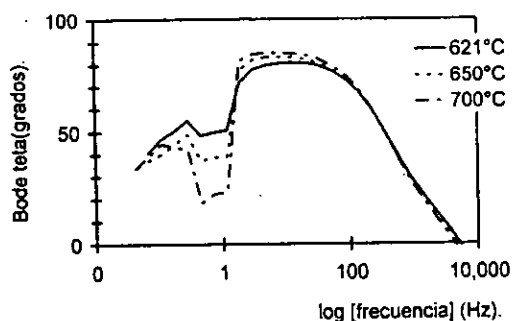
Fig. 25. Diagramas de Nyquist de Inconel-600 en 0.1M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$: (A) muestra sin tratamiento térmico, muestra con solubilización de carburos; tratadas a las temperaturas de 450°C, (B) 500, 550 y 600°C, (C) 621, 650 y 700°C, (D) 750, 800 y 850°C.



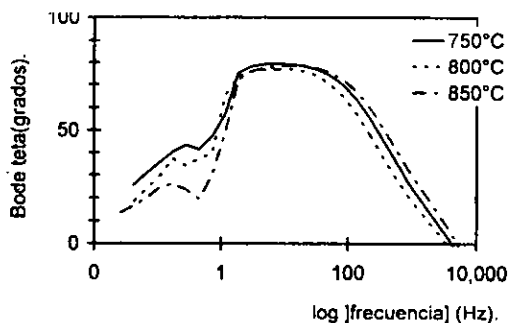
(E)



(F)

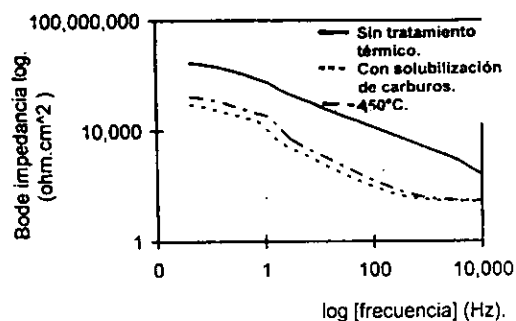


(G)

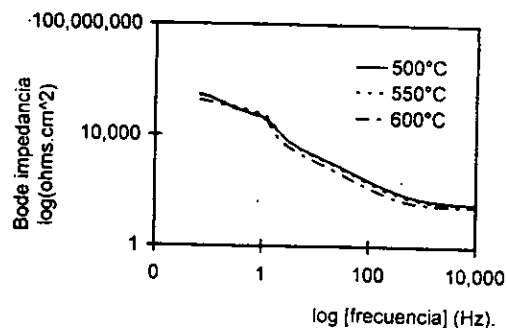


(H)

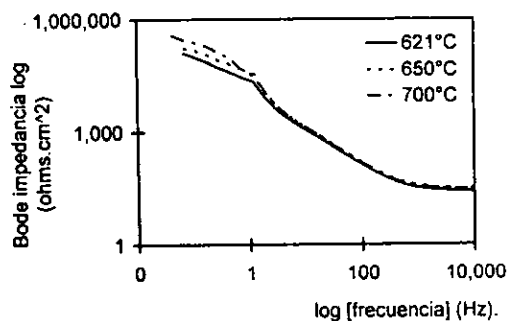
Fig. 25(continuación). Diagramas de Bode(sólo ángulo del vector impedancia) de Inconel-600 en 0.1M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$: (E) muestra sin tratamiento térmico, muestra con solubilización de carburos; tratadas a las temperaturas de 450°C, (F) 500, 550 y 600°C, (G) 621, 650 y 700°C, (H) 750, 800 y 850°C.



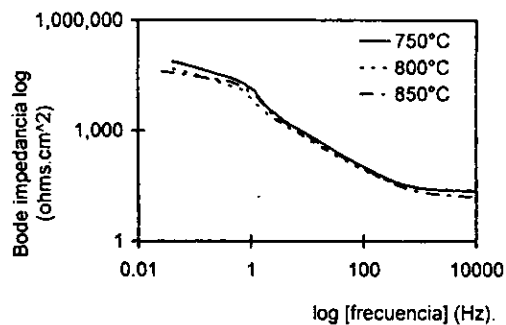
(I)



(J)



(K)



(L)

Fig. 25(continuación). Diagramas de Bode(solamente vector impedancia) de Inconel-600 en 0.1M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$: (I) muestra sin tratamiento térmico, muestra con solubilización de carburos; tratadas a las temperaturas de 450°C, (J) 500, 550 y 600°C, (K) 621, 650 y 700°C, (L) 750, 800 y 850°C.

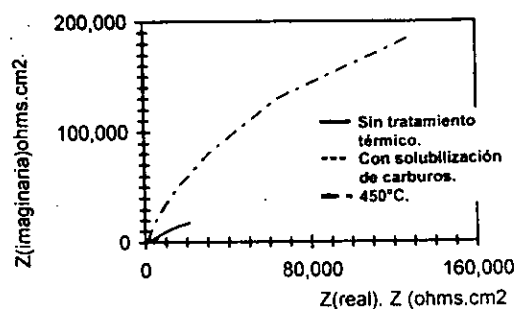
Tabla 14. Resultados obtenidos por la técnica de Impedancia Faraica, a 0.1 M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Temperatura [°C]	R_t [Ω]	I_{corr} [mA]	V_{corr}^*	Circuito equivalente
muestra sin tratamiento térmico.	6.32E+4	1.14E-3	0.476	R(RQ)
muestra con solubilización de carburos.	3.99E+6	1.11E-5	0.004	R(RQ)
450	1.87E+5	2.01E-4	0.083	R(RQ)
500	5.88E+5	7.83E-5	0.032	R(RQ)
550	7.42E+5	6.03E-5	0.025	R(RQ)
600	2.98E+5	1.62E-4	0.067	R(RQ)
621	2.88E+5	2.00E-4	0.083	R(RQ)
650	3.87E+5	1.03E-4	0.043	R(RQ)
700	7.65E+5	5.51E-5	0.023	R(RQ)
750	7.64E+4	6.27E-4	0.261	R(RQ)
800	6.85E+4	9.63E-4	0.402	R(RQ)
850	5.04E+4	1.44E-3	0.604	R(RQ)

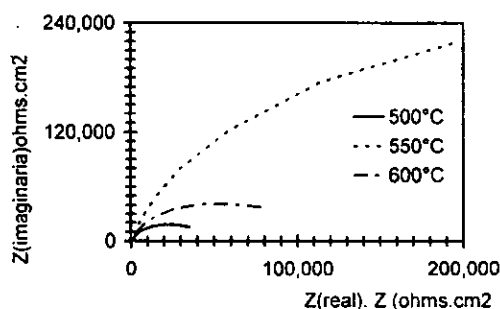
$$(*) \quad I_{\text{corr}} = \left[\frac{b_a \times b_c}{2.303(b_a + b_c)} \right] \frac{1}{R_t}$$

(**) milipulgadas/año.

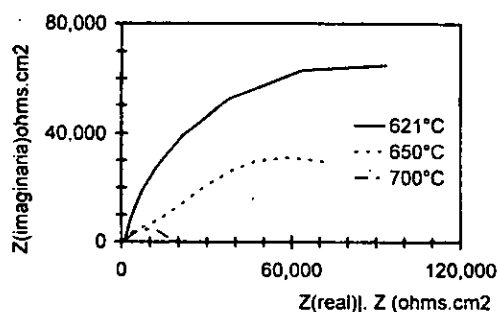
Los diagramas de Nyquist y de Bode se pueden observar en las figuras 26(A) a la 26(L), obtenidas en una solución 0.001M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. En la tabla 15 se resumen los resultados obtenidos.



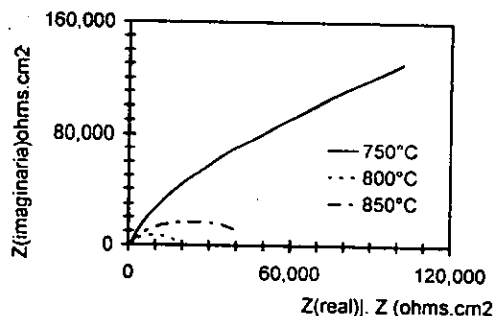
(A)



(B)

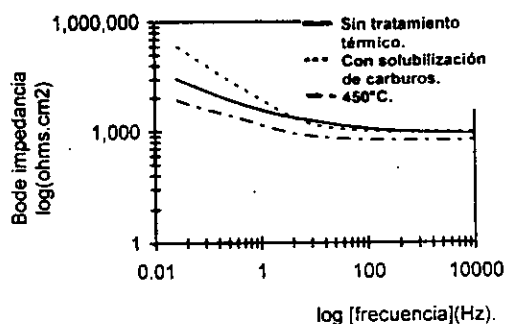


(C)

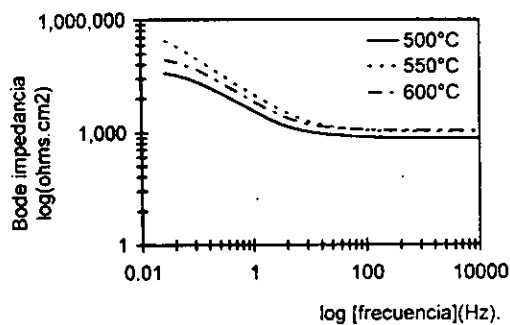


(D)

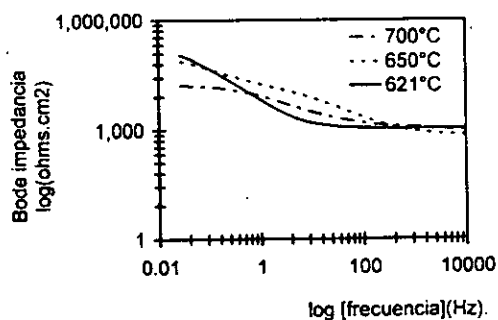
Fig. 26. Diagramas de Nyquist de Inconel-600 en 0.001M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$: (A) muestra sin tratamiento térmico, muestra con solubilización de carburos; tratadas a las temperaturas de 450°C, (B) 500, 550 y 600°C. (C) 621, 650 y 700°C, (D) 750, 800 y 850°C.



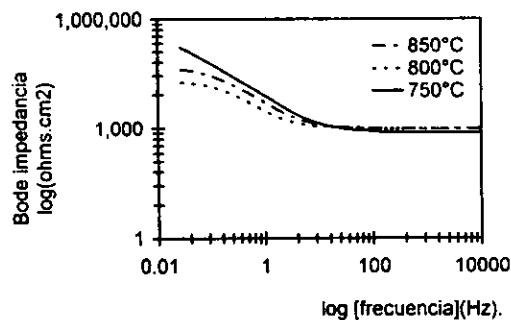
(E)



(F)

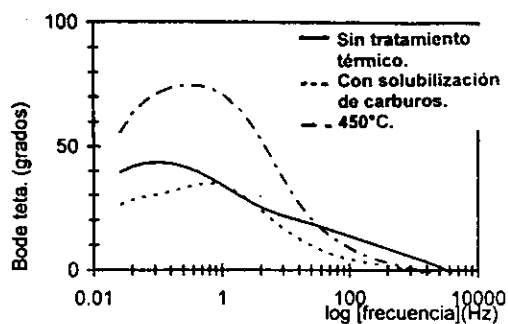


(G)

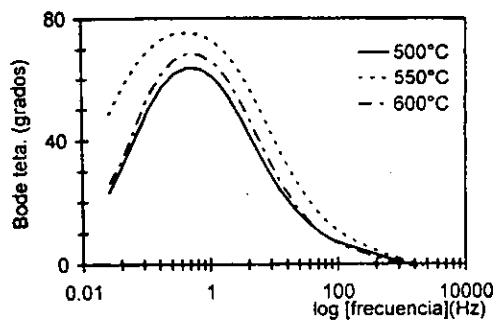


(H)

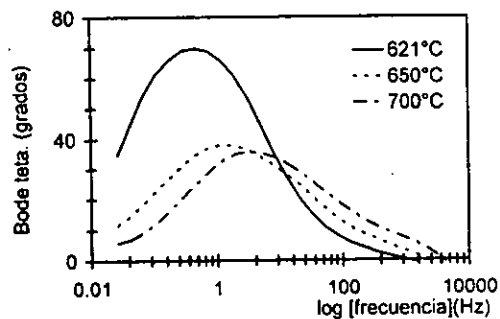
Fig.26(continuación). Diagramas de Bode(sólo vector impedancia) de Inconel-600 en 0.001M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$: (E) muestra sin tratamiento térmico, muestra con solubilización de carburos; tratadas a las temperaturas de 450°C, (F) 500, 550 y 600°C, (G) 621, 650 y 700°C, (H) 750, 800 y 850°C.



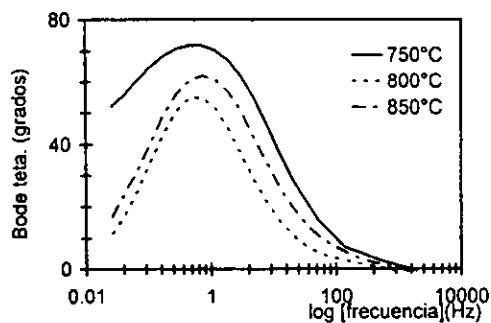
(I)



(J)



(K)



(L)

Fig. 26(continuación). Diagramas de Bode(sólo ángulo del vector impedancia) de Inconel-600 en 0.001M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$: (I) muestra sin tratamiento térmico, muestra con solubilización de carburos; tratadas a las temperaturas de 450°C, (J) 500, 550 y 600°C, (K) 621, 650 y 700°C, (L) 750, 800 y 850°C.

Mediante un programa de simulación conocido como "circuito equivalente" escrito por Bernard A. Boukamp. (Abril de 1993). Los diagramas de Nyquist al igual que los diagramas de Bode son simulados simultaneamente. El programa proporciona el circuito que describe la celda electroquímica, proporcionando entre otros datos la resistencia por control activacional (R_c).

El programa proporcionó entre otros varios diagramas :

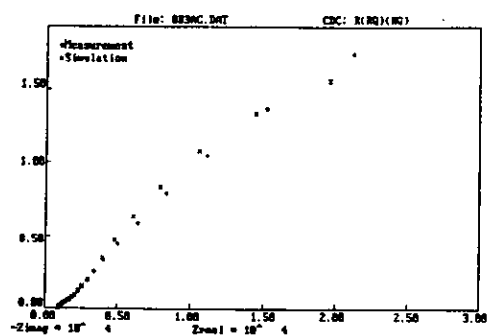
1. Diagrama de Nyquist.
2. Diagrama de Bode.

para todo el intervalo de temperaturas de tratamiento.

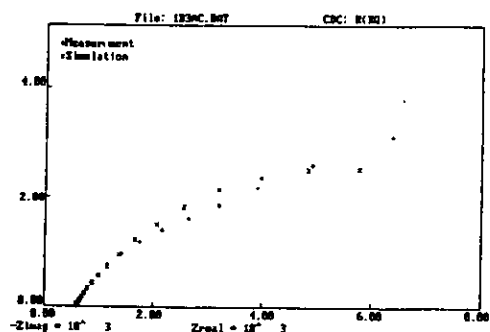
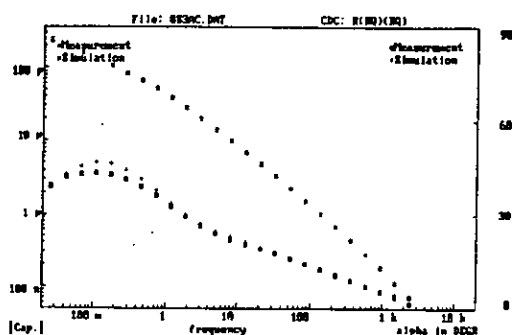
Estos diagramas simulados se muestran en las figuras 27(A) a la 27(L), los resultados se muestran en la tabla 15.

Circuito equivalente.

Los Diagramas de Nyquist y de Bode simulados por el programa circuito equivalente, a una concentración de 0.001M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, se muestran en las figuras 27(A) a la 27(L). La tabla 15 presenta los resultados obtenidos.



(A)



(B)

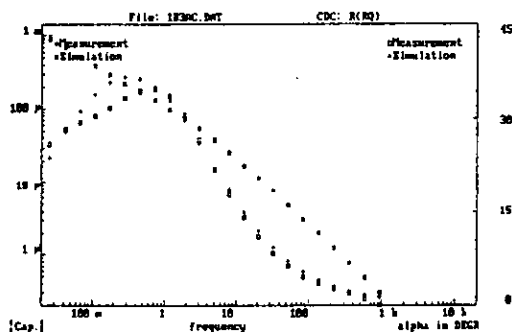


Fig. 27. Diagrama de Nyquist y de Bode propuestos por el programa "circuito equivalente", para inconel-600 en 0.001M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; (A) muestra sin tratamiento térmico, (B) muestra con solubilización de carburos; a la derecha diagrama de Bode respectivamente.

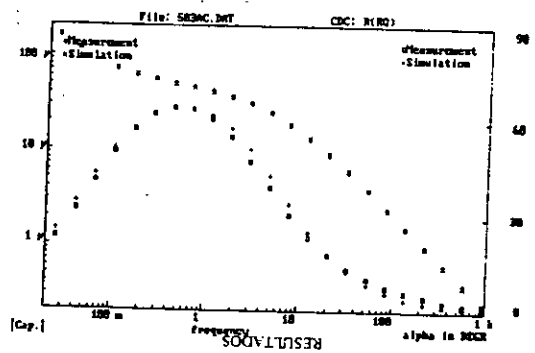
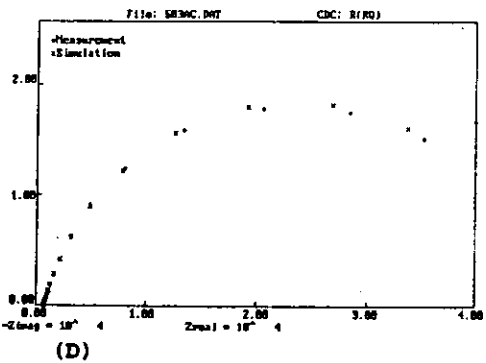
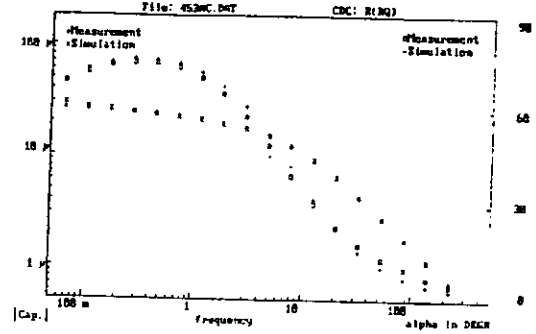
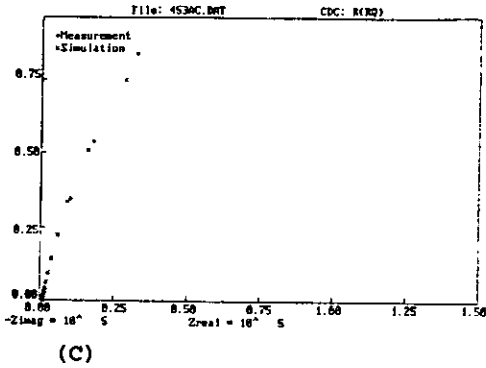


Fig. 27(continuación). Diagramas de Nyquist y de Bode traradas a las temperaturas de: (C) 450°C, (D) 500°C; a la derecha diagrama de Bode respectivamente.

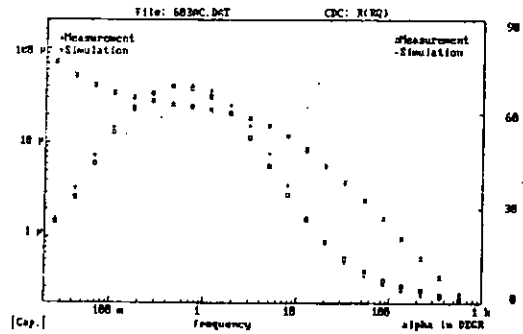
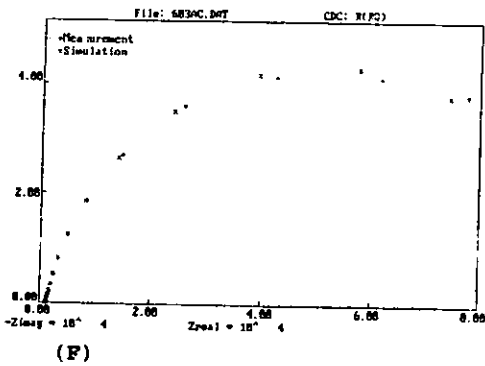
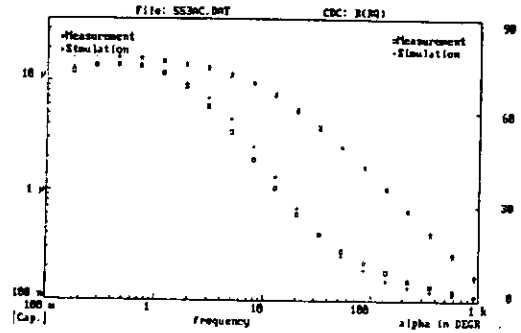
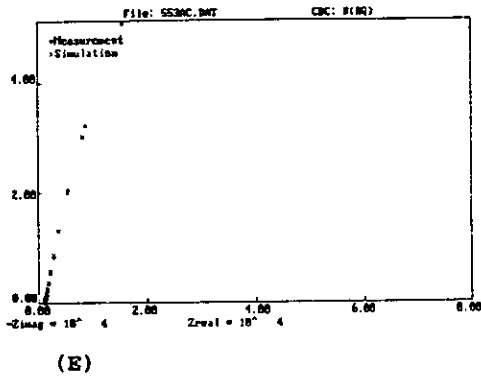
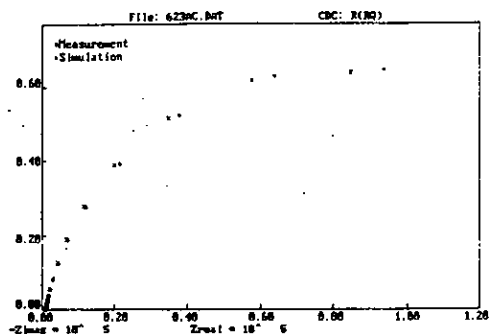
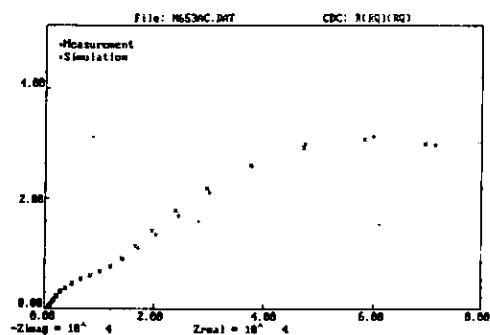
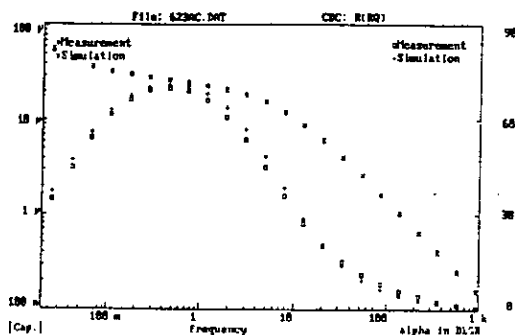


Fig. 27(continuación). Diagramas de Nyquist y de Bode tratadas a las temperaturas de: (E) 550°C, (F) 600°C; a la derecha diagrama de Bode respectivamente.



(G)



(H)

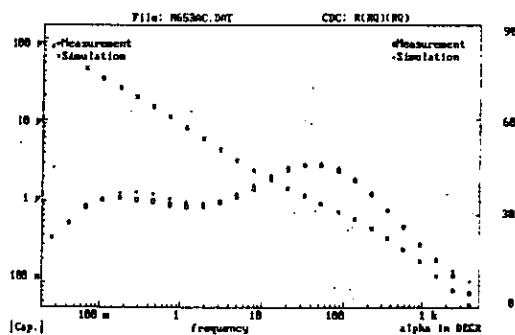
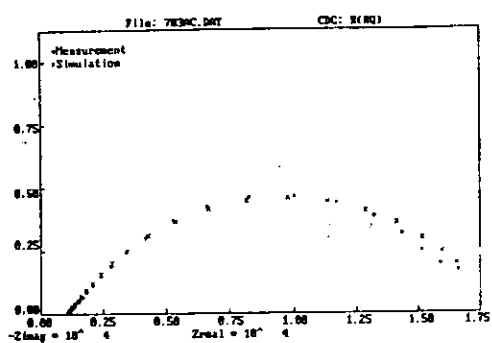
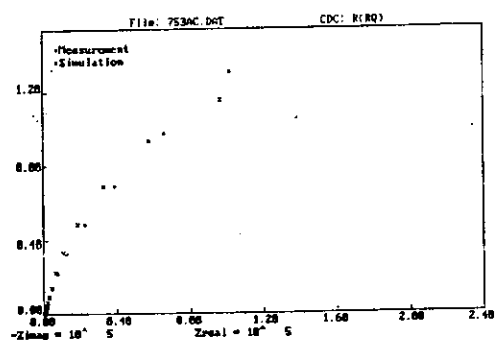
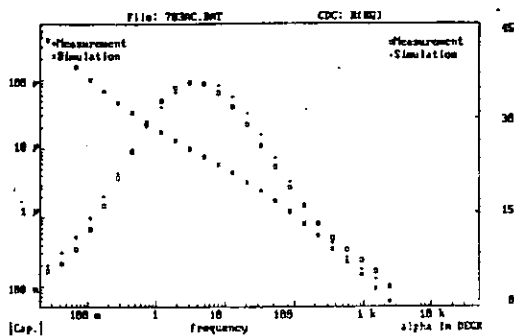


Fig. 27(continuación). Diagramas de Nyquist y de Bode tratadas a las temperaturas de: (G) 621°C, (H) 650°C; a la derecha diagrama de Bode respectivamente.



(I)



(J)

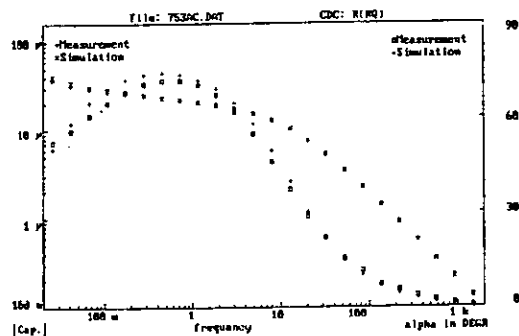


Fig. 27(continuación). Diagramas de Nyquist y de Bode tratadas a las temperaturas de: (I) 700°C, (J) 750°C; a la derecha diagrama de Bode respectivamente.

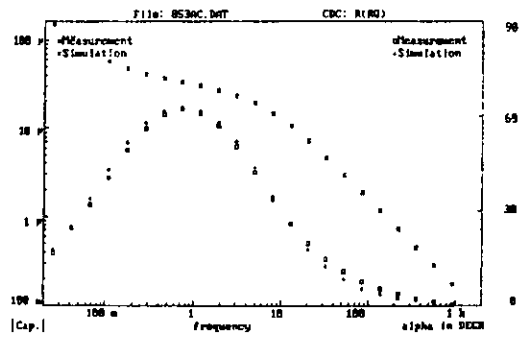
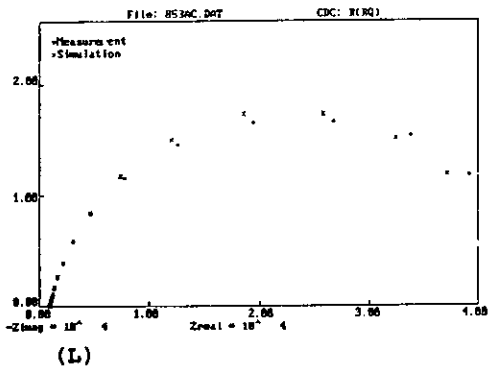
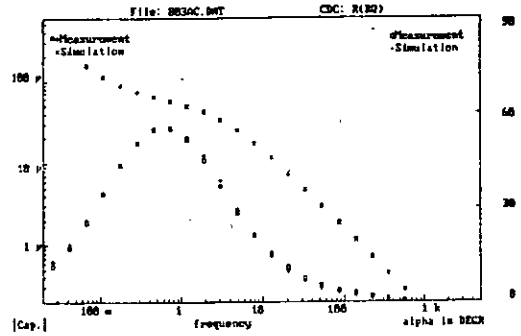
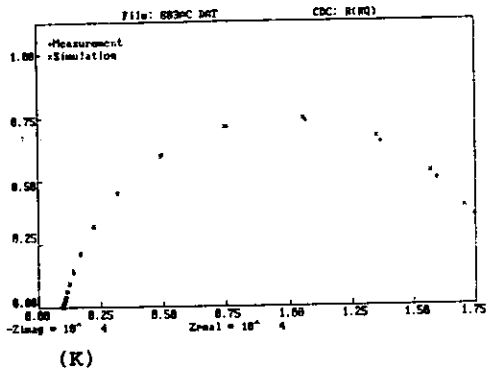


Fig. 27(continuación). Diagramas de Nyquist y de Bode tratadas a las temperaturas de: (K) 800°C, (L) 850°C; a la derecha diagrama de Bode respectivamente.

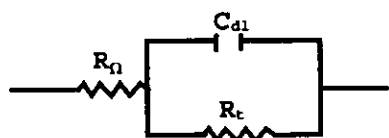
Tabla 15. Resultados obtenidos por la técnica de Impedancia Faradaica, a 0.001 M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Temperatura [°C]	R_t [Ω]	I_{corr}' [mA]	V_{corr}''	Circuito equivalente
muestra sin tratamiento térmico.	1.56E+3 (5.18E+4)***	4.01E-2 (1.21E-3)***	13.83 (0.418)***	$R(RQ)(RQ)$
muestra con solubilización de carburos.	9.66E+3	5.84E-3	1.849	$R(RQ)$
450	3.84E+5	1.50E-4	0.047	$R(RQ)$
500	4.58E+4	1.20E-3	0.379	$R(RQ)$
550	6.02E+5	7.94E-5	0.030	$R(RQ)$
600	1.00E+5	5.69E-4	0.152	$R(RQ)$
621	1.52E+5	3.39E-4	0.161	$R(RQ)$
650	1.02E+4	4.95E-3	1.563	$R(RQ)(RQ)$
700	1.71E+4	2.75E-3	0.958	$R(RQ)$
750	2.98E+5	1.75E-4	0.060	$R(RQ)$
800	1.77E+4	3.25E-3	1.123	$R(RQ)$
850	4.28E+4	1.77E-3	0.672	$R(RQ)$

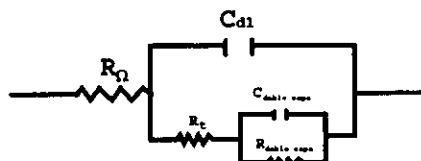
$$(*) \quad I_{\text{corr}} = \left[\frac{b_a \times b_c}{2.303(b_a + b_c)} \right] \frac{1}{R_t}$$

(**) milipulgadas/año.

(***) Datos de la doble capa.



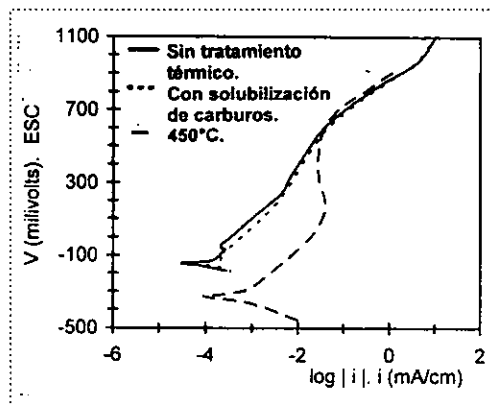
Circuito equivalente $R(RQ)$



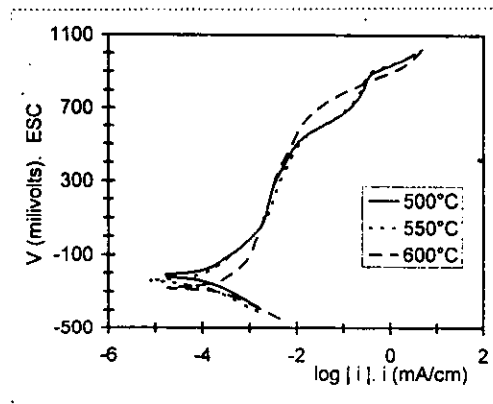
Circuito equivalente $R(RQ)(RQ)$

Polarización anódica.

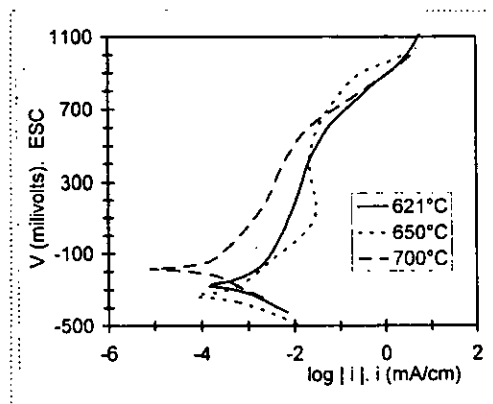
Las figuras 23(A) a la 23(D) muestran los resultados obtenidos en la técnica de polarización anódica en una solución 0.1 molar de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. La tabla 12 muestra estos resultados.



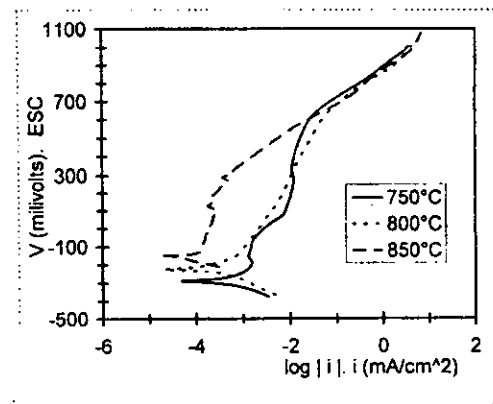
(A)



(B)



(C)



(D)

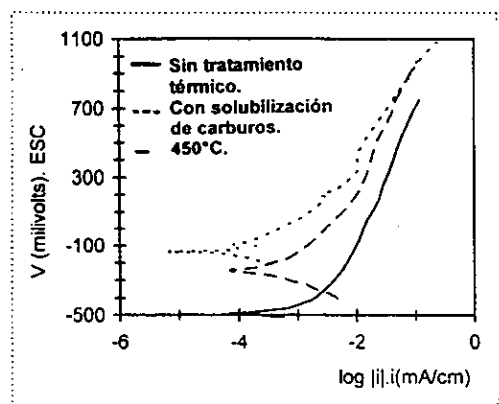
Fig. 23. Curvas de polarización anódicas de Inconel-600 en 0.1M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$: (A) muestra sin tratamiento térmico, muestra con solubilización de carburos; tratadas a las temperaturas de 450°C, (B) 500, 550 y 600°C, (C) 621, 650 y 700°C, (D) 750, 800 y 850°C.

Tabla 12. Resultados obtenidos de las curvas de polarización anódicas, a 0.1M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

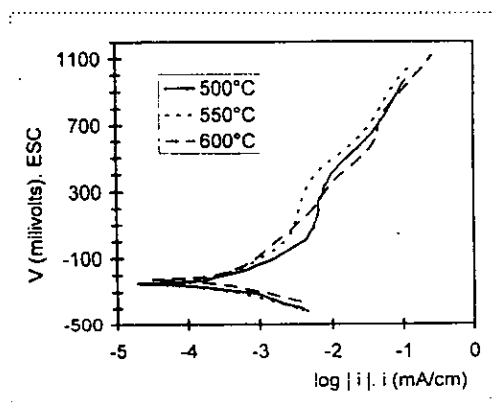
Temperatura [°C]	Potencial de corrosión [mV]*	Potencial de picado [mV]*
muestra sin tratamiento térmico.	-138	730
muestra con solubilización de carburos.	-146	715
450	-250	675
500	-190	525
550	-219	525
600	-260	680
621	-235	630
650	-300	825
700	-152	575
750	-187	625
800	-177	675
850	-145	590

(*) respecto a electrodo de calomel saturado (ECS).

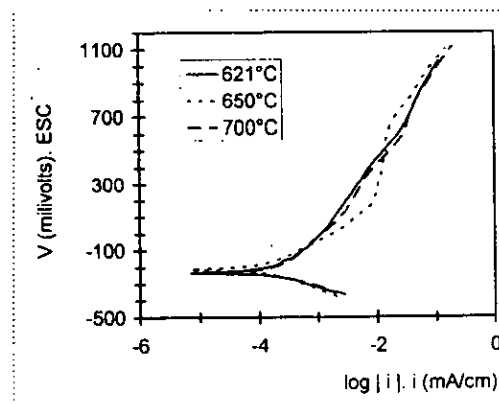
Las figuras 24(A) a la 24(D) muestran las curvas de polarización anódica, en una solución 0.001 molar de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. La tabla 13 presenta los resultados obtenidos.



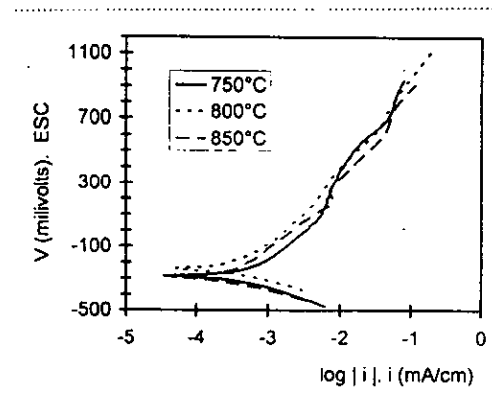
(A)



(B)



(C)



(D)

Fig. 24. Curvas de polarización anódicas de Inconel-600 en 0.001M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$: (A) muestra sin tratamiento térmico, muestra con solubilización de carburos; tratadas a las temperaturas de 450°C, (B) 500, 550 y 600°C, (C) 621, 650 y 700°C, (D) 750, 800 y 850°C.

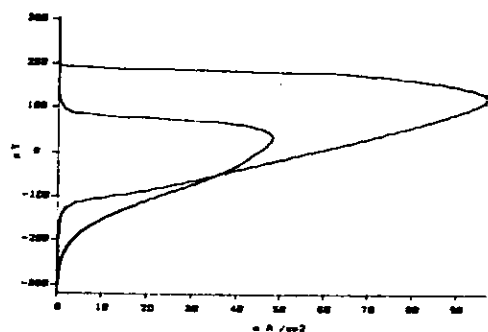
Tabla 13. Resultados obtenidos de las curvas de polarización anódicas, a 0.001 M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Temperatura [°C]	Potencial de corrosión [mV]'	Potencial de picado [mV]*
muestra sin tratamiento térmico.	-492	Comportamiento Tafeliano.
muestra con solubilización de carburos.	-130	446
450	-216	525
500	-220	425
550	-226	400
600	-172	400
621	-232	400
650	-190	670
700	-176	400
750	-263	475
800	-183	400
850	-285	250

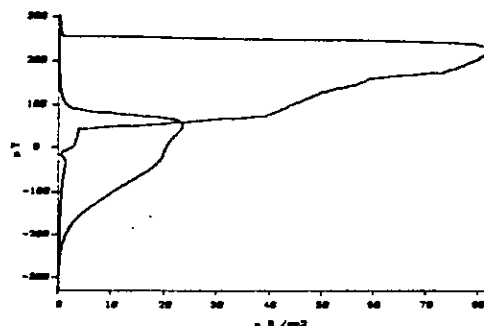
(*) respecto a electrodo de calomel saturado (ECS).

Reactivación potenciocinética electroquímica de doble curva.

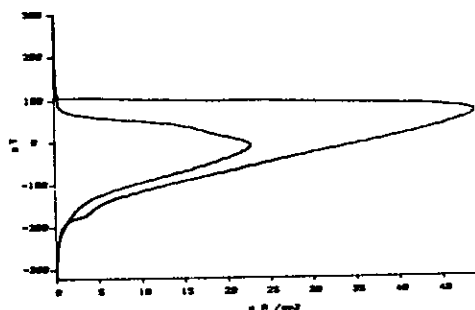
Las curvas de Reactivación Potenciocinética Electroquímica de Doble Curva, obtenidas a 0.5M de H_2SO_4 + 0.01M de KSCN a temperatura ambiente, se muestran en las figuras 28(A) a la 28(L). En la tabla 16 se aprecian los resultados de la técnica anterior.



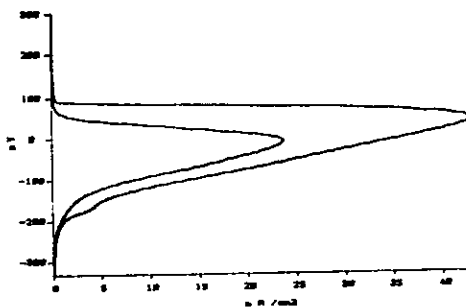
(A)



(B)

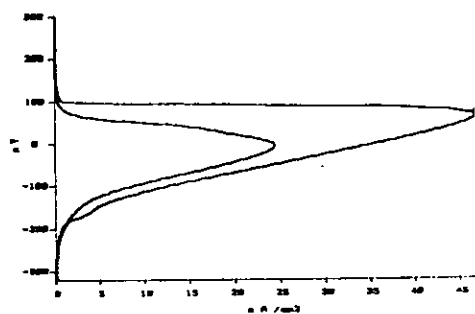


(C)

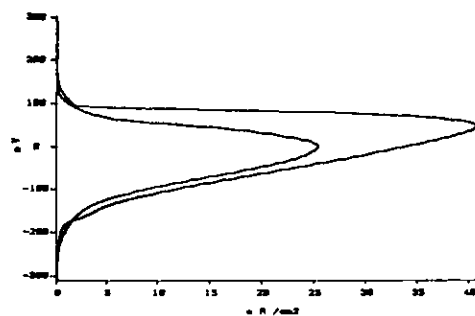


(D)

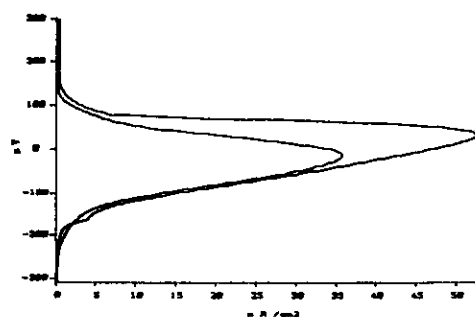
Fig. 28. Curvas DL-EPR de Inconel-600: (A) muestra sin tratamiento térmico; (B) muestra con solubilización de carburos. Tratadas a las temperaturas de: (C) 450°C, (D) 500°C.



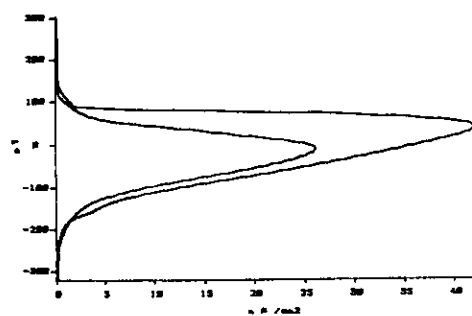
(E)



(F)

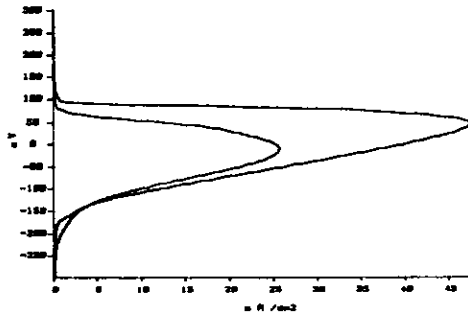


(G)

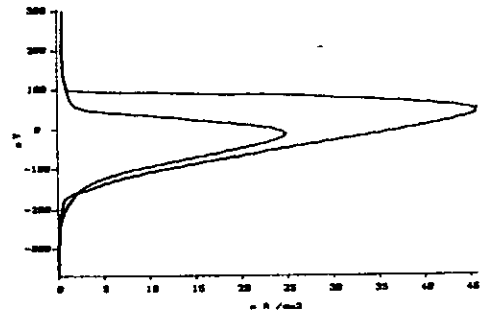


(H)

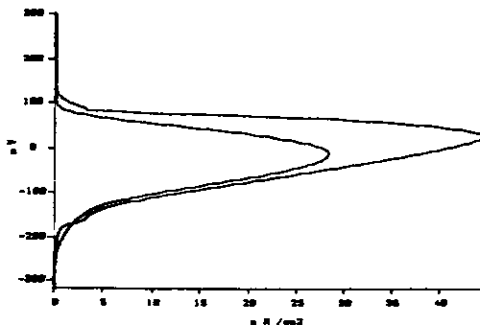
Fig. 28(continuación). Curvas DL-EPR, tratadas a las temperaturas de: (E) 550°C, (F) 600°C, (G) 621°C, (H) 650°C.



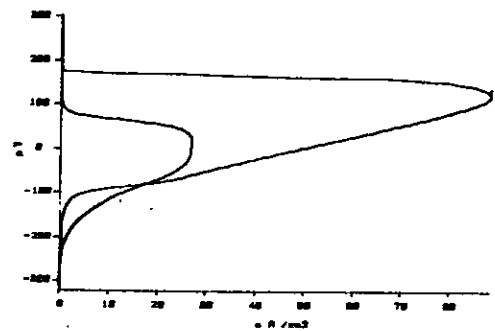
(I)



(J)



(K)



(L)

Fig. 28(continuación). Curvas DL-EPR, tratadas a las temperaturas de: (I) 700°C, (J) 750°C, (K) 800°C, (L) 850°C.

Los resultados de la técnica DL-EPR a temperatura ambiente se presentan en la tabla 16.

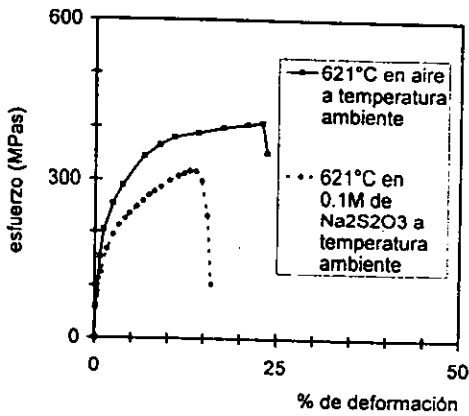
Tabla 16. Resultados obtenidos por la técnica Reactivación Potenciocinética Electroquímica de Doble Curva (DL-EPR). En aleación Inconel-600 en condiciones estandar*.

Temperatura [°C]. Por 3 hrs.	I_a [mA/cm ²]	I_r [mA/cm ²]	DOS [I_r/I_a]
muestra sin tratamiento térmico.	0.09697	0.05812	0.5993
muestra con solubilización de carburos.	0.08177	0.02343	0.2865
450	0.04878	0.02274	0.4661
500	0.04290	0.02369	0.5522
550	0.04666	0.02439	0.5227
600	0.04071	0.02532	0.6219
621	0.05253	0.03570	0.6796
650	0.04215	0.02608	0.6187
700	0.04750	0.02562	0.5393
750	0.04567	0.02481	0.5432
800	0.04444	0.02829	0.6365
850	0.08830	0.02668	0.3021

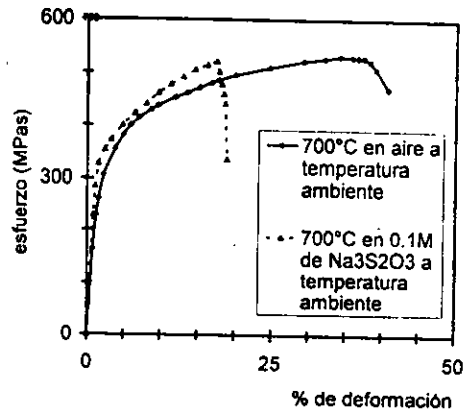
*. Efectuada en 0.5M de H₂SO₄ + 0.01M de KCNS a 30°C y una velocidad de varrido de 1.66 mV/seg.

Ensayo de deformación de velocidad lenta(SSRT).

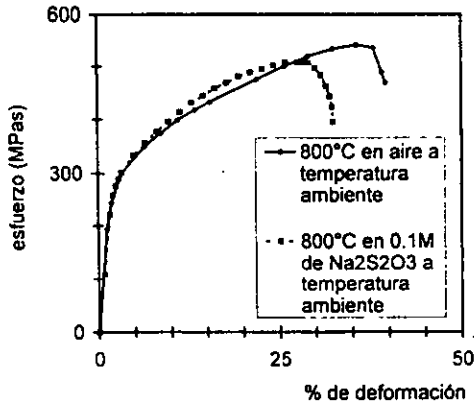
Las Curvas esfuerzo-deformación del Ensayo de Deformación de Velocidad Lenta (SSRT), en aire y a 0.1M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, ambas a temperatura ambiente, se presentan de la figura 29(A) a la 29(C). La tabla 17 resume los resultados obtenidos.



(A)



(B)



(C)

Fig. 29. Curvas esfuerzo vs % de deformación de Inconel-600, tratadas a las temperaturas de: (A) 621°C, (B) 700°C y (C) 800°C.

La tabla 17 presenta los resultados obtenidos en la técnica SSRT para las condiciones críticas.

Tabla 17. Resultados obtenidos de las curvas esfuerzo-deformación del ensayo de deformación de velocidad lenta.

Temperatura [°C]. Por 3hrs.	Medio inerte [Aire]		
	RA[%]	ϵ_f [%]	Carga máxima [MPas]
621	38.16	23.673	797
700	39.64	40.612	1063
800	40.20	39.387	1032

continuación de la tabla 17.

Temperatura [°C]. Por 3hrs.	Medio ambiente [0.1 M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$]					
	RA [%]	ϵ_f [%]	Carga máxima [MPas]	$\frac{\epsilon_{f \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{\epsilon_{f \text{ aire}}}$	$1 - \frac{\epsilon_{f \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{\epsilon_{f \text{ aire}}}$	$\frac{RA_{f \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{RA_{f \text{ aire}}}$
621	39.68	15.918	634	0.6724	0.6724	> 1
700	23.18	18.775	1027	0.4623	0.4623	0.584
800	50.90	39.387	999	0.8238	0.8238	> 1

ANÁLISIS METALOGRAFICO.

Microscopia óptica.

La figura 30 muestra la microestructura del material de llegada. En esta se aprecian granos de austenita, con límites de granos decorados con carburos. Existe otra fase, de tamaño mayor, con tendencia a formar cuadrados, que se indica en dicha figura. Se aprecia también fases pequeñas dentro del grano.

La figura 31 muestra una microestructura similar a la primera, con un incremento de las partículas pequeñas dentro del grano.

Las figuras 32 y 33 muestran estructuras semejantes para los tratamientos de 450°C y 621°C.

La figura 34 muestra una microestructura con cadenas largas de carburos, así como un aumento de carburos dentro de los granos. Siguen presentes las fases cuadradas, para el tratamiento de 3hrs. a 800°C.

La figura 35 muestra la estructura para el tratamiento térmico de 850°C, en donde es posible observar una redisolución de los carburos en la matriz, tanto los situados en límite de grano, como los que se encuentran dentro de los mismos. las zanjas(ditches) provocados por el ataque del oxálico, disminuyen en grosor.

Microscopia electrónica de barrido.

La figura 36 muestra la microestructura del espécimen con el tratamiento de 450°C por 3hrs. Mediante el ataque del reactivo "5", de acuerdo a la tabla 7. Este reactivo es específico para revelar partículas de carburos. En esta figura podemos apreciar los huecos dejados por los carburos al disolverse, los cuales se encuentran en límite de grano, y algunos dentro de los mismos. Es posible apreciar las partículas "cuadradas" detectadas en la microscopia óptica. En esta se realizó un análisis puntual mediante EDS en la matriz, en los límites de grano y en partículas cuadradas encontrándose que el análisis del límite de grano es muy parecido al de la matriz, confirmando que se desprendieron los carburos. Las partículas cuadradas están compuestas por titanio en gran proporción. Estas partículas, de acuerdo a los resultados obtenidos por Grot³⁴ y coautores, para acero 316, pueden corresponder a las fases TiC , TiN ó Ti_2C_3 . Sin embargo el bajo contenido de C ó N podrían corresponder a un intermetálico. Los carburos detectados en el límite, corresponden a carburos ricos en cromo, Briant³⁵ y coautores, identificaron carburos del tipo M_7C_3 ricos en cromo para Inconel 600, aunque podría también corresponder al carburo $M_{23}C_6$ como en el caso de los aceros inoxidables.

La figura 37 presenta la microestructura del espécimen con tratamiento térmico de 621°C por 3hrs. En esta la microestructura es similar a la anterior. El análisis puntual de EDS se presenta en la tabla 18. Al igual que la anterior se confirma la disolución de los carburos en el límite de grano por el reactivo. Las partículas blancas que se aprecian en la microestructura se reportan como 1 y 2 en la tabla 18, correspondiendo a fases ricas en titanio en el caso de la partícula

grande(partícula en grano uno) y NiTiCrFe a la partícula de menor tamaño(partícula en grano dos).

La figura 38 muestra el mismo tipo de estructura, con partículas oscuras. El análisis puntual se reporta en la tabla 18, correspondiendo en este caso a partículas de titanio, nitrógeno y níquel. Debido a que no fue posible determinar la composición de los carburos precipitados en el límite de grano, debido a su disolución, se utilizaron especímenes sin ataque. En estos casos se obtuvieron mapas de distribución de elementos.

La figura 39 muestra la distribución de elementos para el espécimen con el tratamiento térmico de 621°C por 3hrs. En esta es posible observar límites de grano y una partícula con apariencia de cuadrado. Los mapas de distribución de elementos son homogéneos, con excepción de la partícula, en la cual se encuentra una concentración de carburo de titanio.

La figura 40 muestra la superficie del espécimen con el tratamiento térmico de 650°C por 3hrs. La distribución de elementos es también uniforme, concentrándose el titanio en las partículas cuadrangulares. En este caso, el titanio no está asociado al carbono.

En la figura 41 se puede apreciar la superficie del espécimen con el tratamiento térmico de 800°C por 3hrs. La distribución de elementos es uniforme, concentrándose el titanio en las partículas cuadradas, pero sin asociarse con carbono.

Los diversos tratamientos, dieron resultados muy parecidos a estas últimas figuras, por lo que no se reportan en este estudio.

La tabla 18 es una agrupación de los resultados más representativos obtenidos por espectrometría de energía dispersiva en el intervalo de temperaturas de tratamiento.

Tabla 18. Análisis químico puntual efectuado en partículas en límite y dentro del grano, también en partículas cuadradas.

Temperatura [°C] por 3 hrs.		Elementos obtenidos por espectrometría de energía dispersiva (EDAX).								
		% en peso.								
		Fe	Mg	Nb	Cr	C	Ti	N	O	Ni
450	Matriz.	11.699			18.605					69.696
	Partícula en límite de grano.	11.741			17.037	0.870			0.69	69.654
	Partícula cuadrada. [1]	0.654	0.583	8.469	2.422	0.472	56.809	27.08		3.516
	[2]	1.634	0.861	6.377	3.889		50.313	27.019		9.907
621	Matriz.	11.422			18.769	0.415	0.772			68.622
	Partícula en límite de grano.	11.680			18.309	0.482	0.628			68.901
	Partícula cuadrada. [1]	1.112	3.284		4.296	1.133	82.801			7.374
	[2]	9.232	0.666		14.284	0.953	21.999			52.872
650	Matriz.	11.816			18.531					69.653
	Partícula en límite de grano.	12.041			18.200					69.759
	Partícula cuadrada.	3.334		3.567	6.554		38.424	28.616		19.506

Caracterización microestructural.



Figura 30. Se muestra la microestructura del material de llegada. Se aprecian granos de austenita, límites de granos decorados con carburos y fases pequeñas dentro del grano. 400 aumentos.

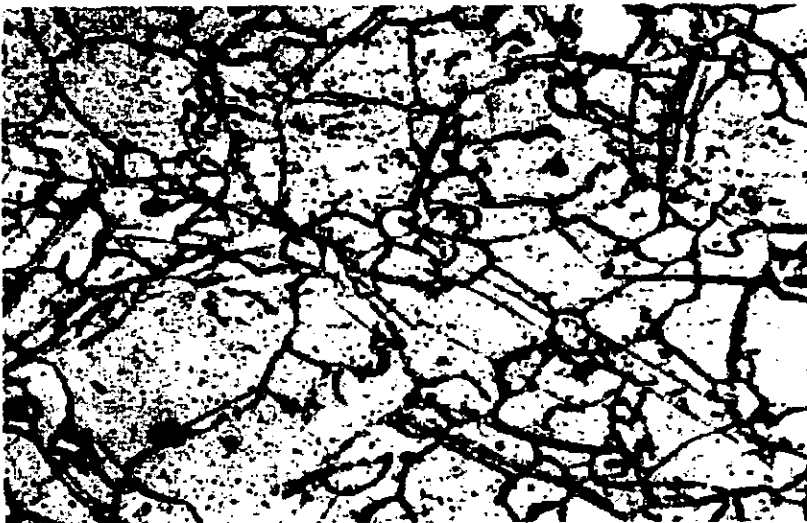


Figura 31. Probeta con solubilización de carburos, 950°C por 0.5hrs. Se observa una microestructura semejante a la figura 30. En esta se aprecia un incremento de partículas pequeñas dentro del grano. 400 aumentos.

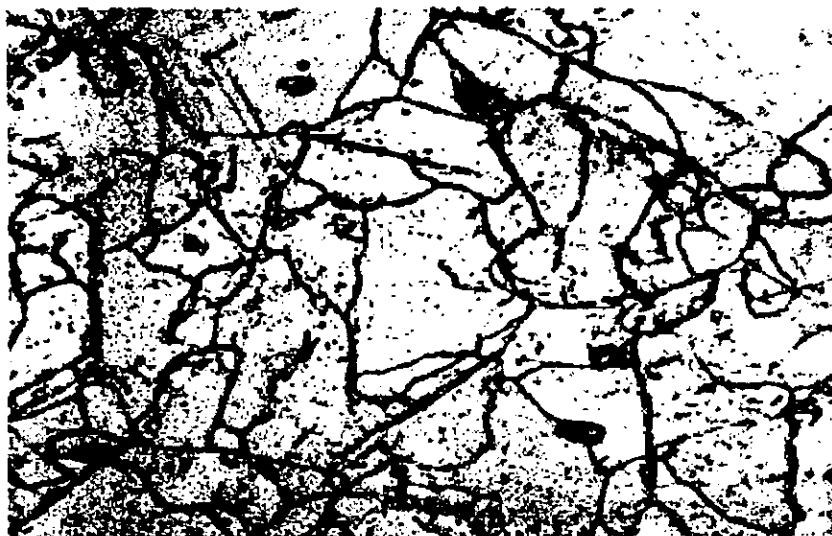


Figura 32. Probeta tratada a la temperatura de 450°C por 3hrs. Se observa una microestructura similar a la fig.30. 400 aumentos.

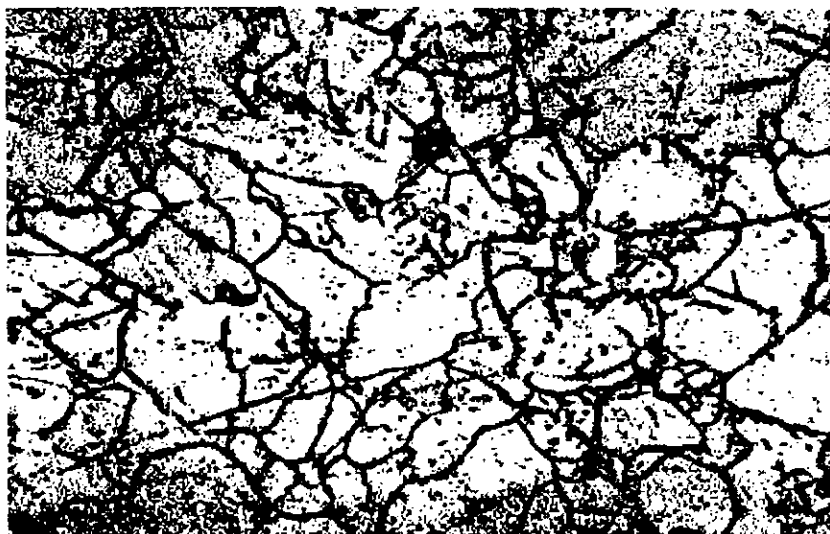


Figura 33. Especimen tratado a la temperatura de 621°C por 3hrs. Se aprecia una estructura semejante a la figura 30. 400 aumentos.

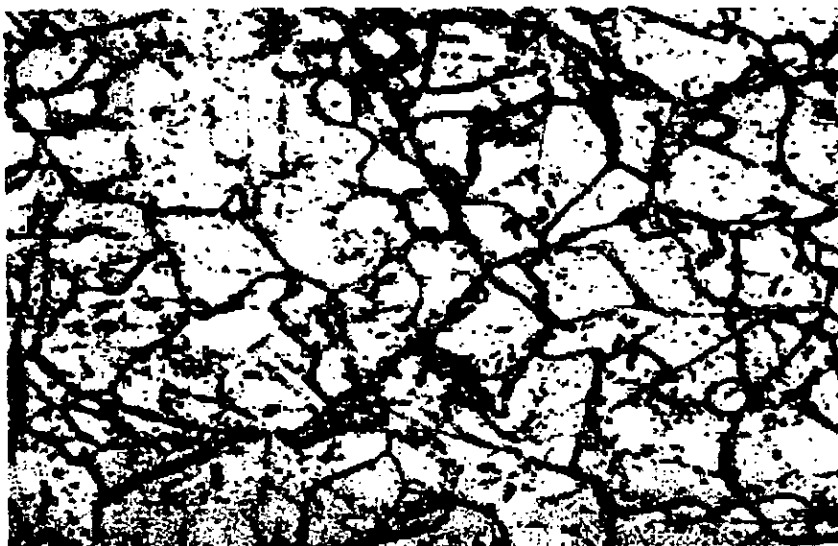


Figura 34. Probeta tratada a la temperatura de 800°C por 3hrs. Se muestra una microestructura con cadenas largas de carburos. En esta se observa un incremento de carburos dentro de los granos y fases cuadradas. 400 aumentos.

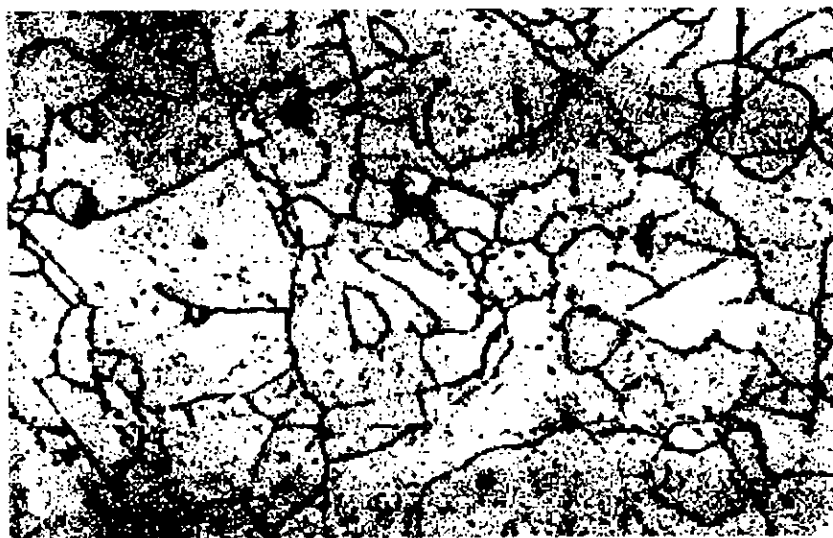


Figura 35. Especimen tratado a la temperatura de 850°C por 3hrs. Se aprecia una redisolución de los carburos en la matriz, en límite y dentro del grano. 400 aumentos.

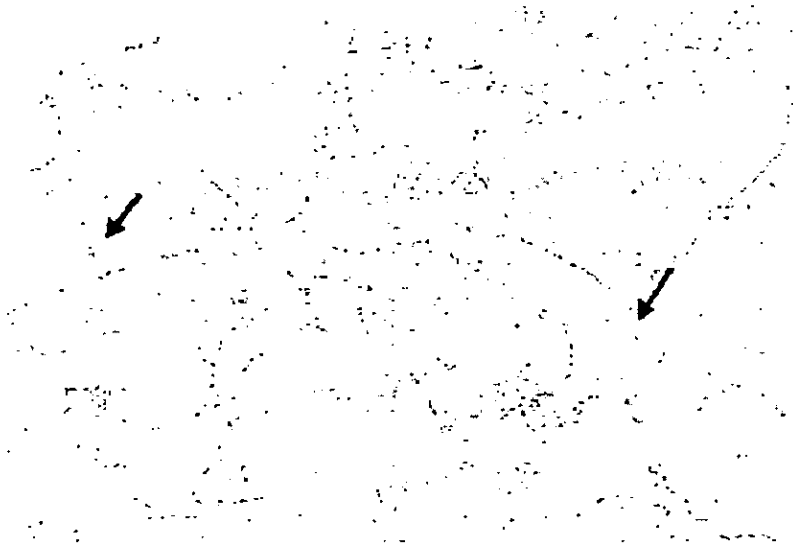


Figura 36. Probeta tratada a la temperatura de 450°C por 3hrs. Se muestra la microestructura obtenida por microscopio electronico de barrido. Se puede apreciar los huecos en límite de grano, también partículas “cuadradas” observadas en microscopio óptico. Reactivo # 5.

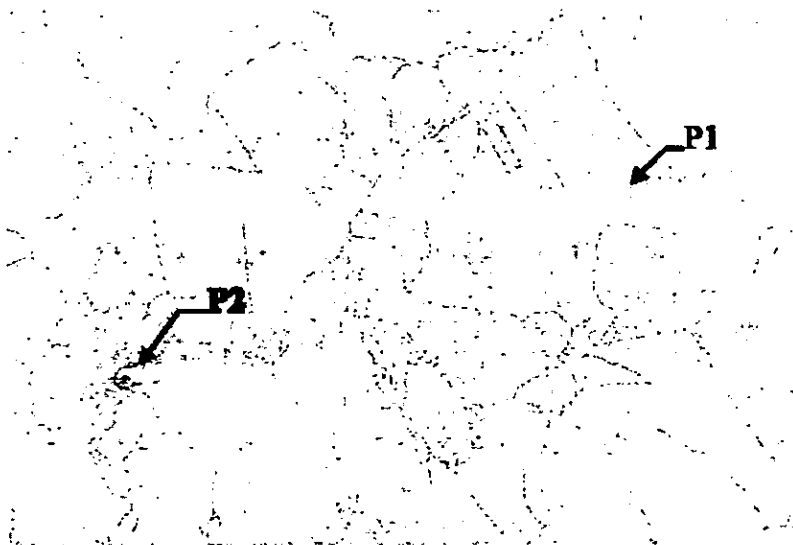


Figura 37. Especimen tratado a la temperatura de 621°C por 3hrs. La microestructura es semejante a la fig. 36. En esta las partículas blancas corresponden a fases ricas en titanio.

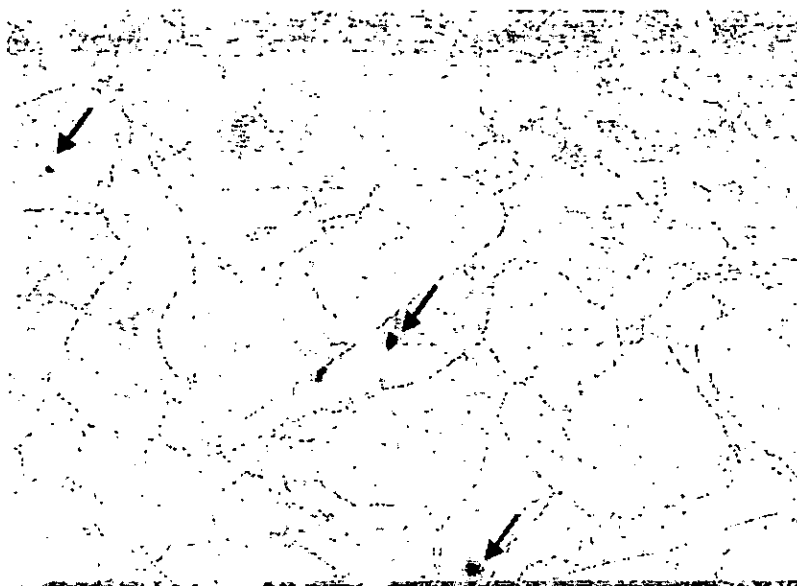


Figura 38. Probeta tratada a la temperatura de 650°C por 3hrs. Se observa una microestructura con partículas oscuras, correspondiendo en este caso a partículas de titanio, nitrógeno y níquel. Al igual que en las dos anteriores figuras, existió la disolución de carburos precipitados en límite y dentro del grano.

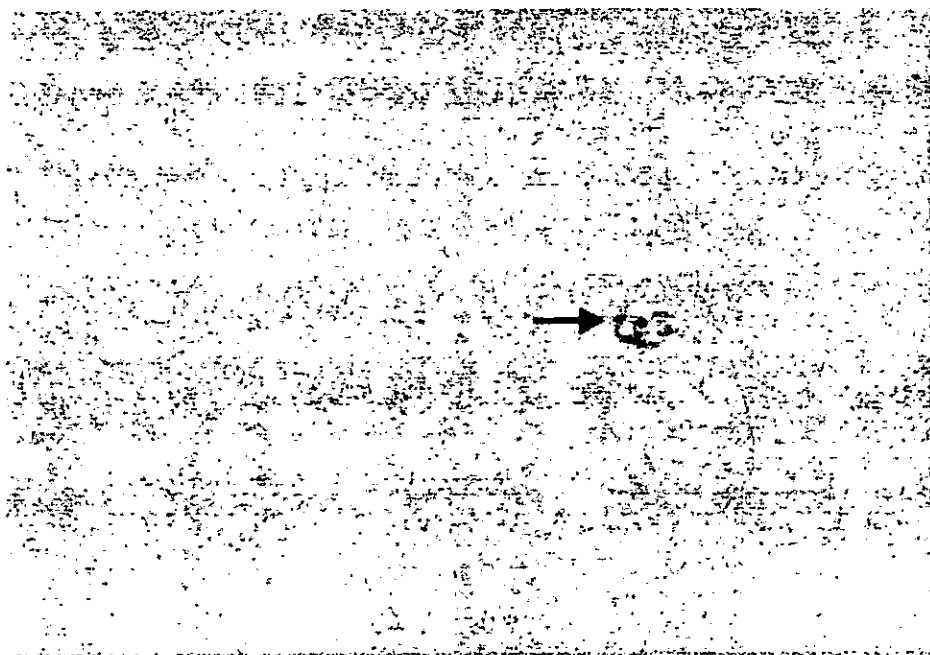
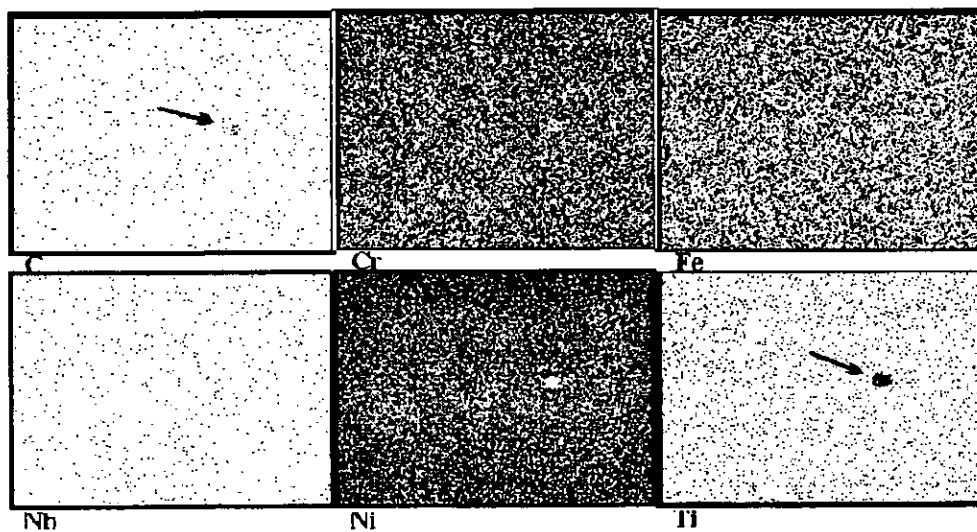


Fig.39. Especimen tratado a la temperatura de 621°C por 3hrs., probeta pulida solamente; abajo distribución de elementos de la fig.39. Partícula relacionada con Ti y C.



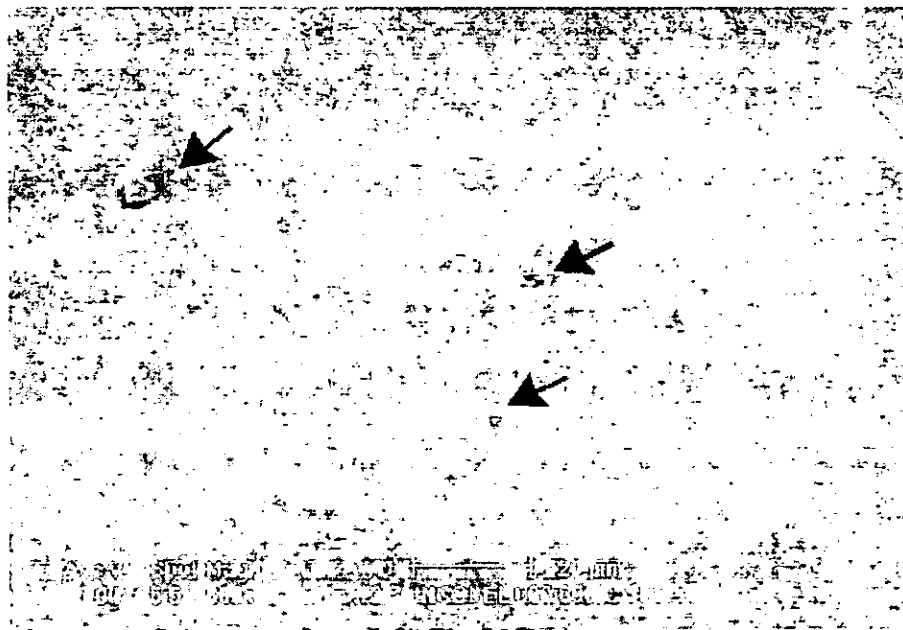
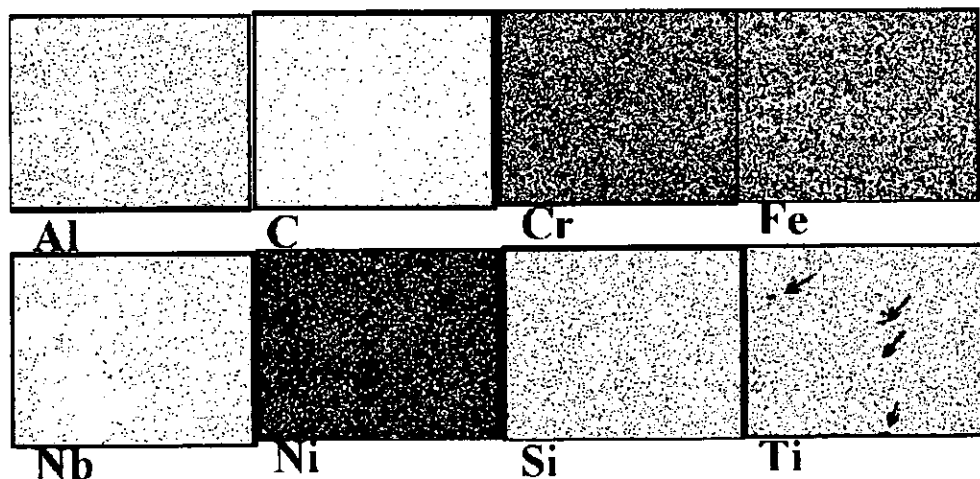


Fig.40. Probeta tratada a la temperatura de 650°C por 3hrs., muestra pulida solamente; abajo distribución de elementos de la fig.40. Zonas marcadas relacionadas con Ti.



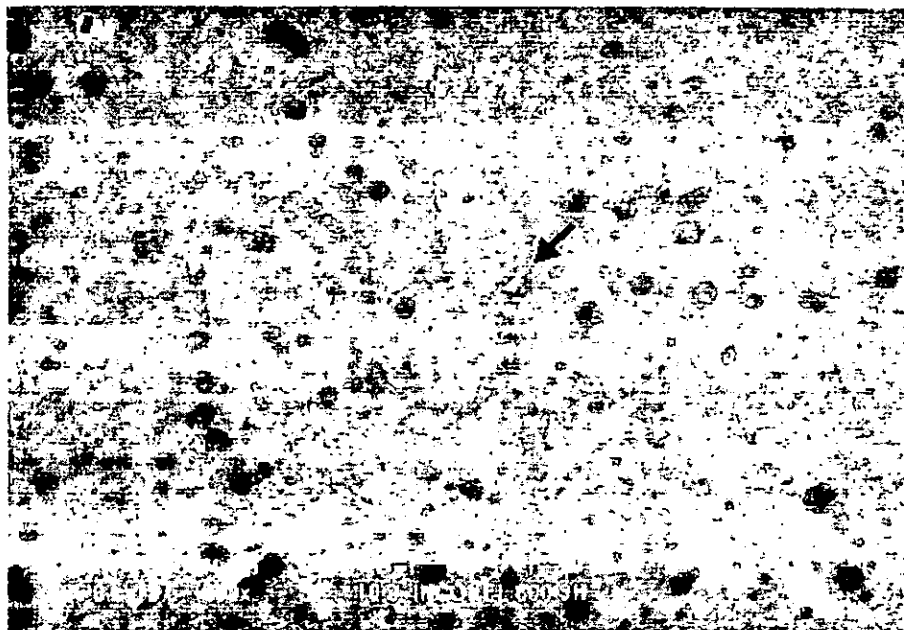
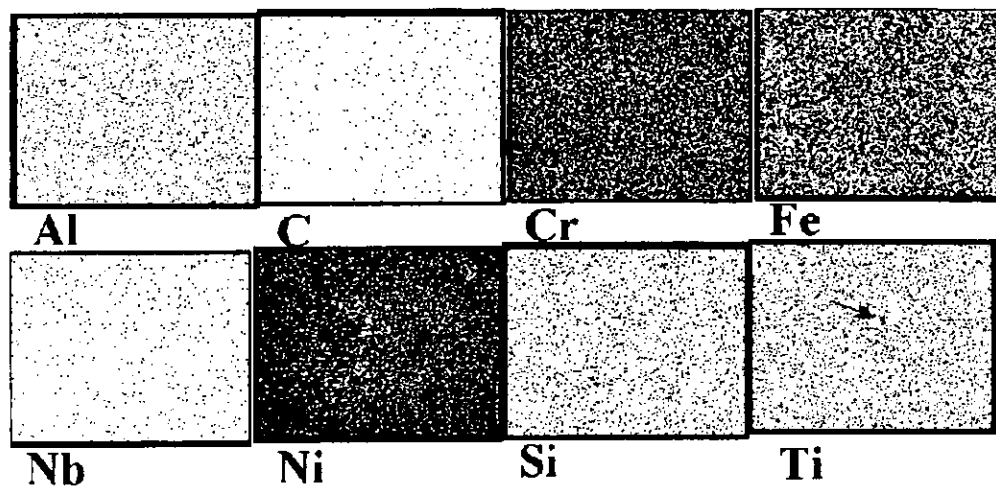


Fig.41. Probeta tratada a la temperatura de 800°C por 3 hrs., muestra pulida solamente; abajo distribución de elementos de la fig.41. Partícula relacionada con Ti.



Capítulo 6.

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS EXPERIMENTALES.

En la figura 42 y 43 están representados gráficamente los resultados de velocidad de corrosión (V_{corr}) vs. temperatura de tratamiento, determinados por las técnicas electroquímicas de Extrapolación de Tafel (Tafel), Resistencia de Polarización (R_p) y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS).

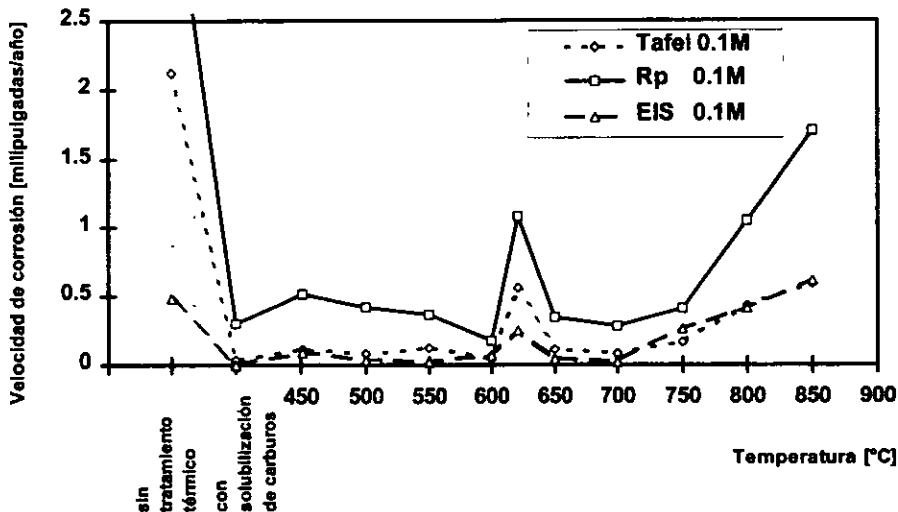


Fig.42. Velocidad de corrosión vs. temperatura, de Inconel-600 en 0.1M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.
Datos concernientes a las tablas 8,10 y 14.

En la fig.42 se puede apreciar una similitud en la trayectoria de las curvas de V_{corr} obtenidas por las tres técnicas, pero la

técnica de R_p presenta valores mayores (aproximadamente del doble) a los obtenidos por el método de EIS y Tafel. Se observa que a la temperatura de 621°C la V_{corr} se incrementa considerablemente, aunque el valor numérico obtenido por cada una de las técnicas no sea el mismo. A partir de 800°C la V_{corr} aumenta, siendo igual o mayor a 621°C . En el intervalo de 450°C a 600°C y de 650°C a 750°C la V_{corr} permanece casi constante con pequeñas fluctuaciones, siendo el mismo comportamiento en cada una de las técnicas.

Es claro el efecto del tratamiento térmico de solubilización de carburos (950°C) en la drástica disminución de la V_{corr} , en comparación con la V_{corr} de la muestra sin tratamiento térmico, en aproximadamente un orden de magnitud.

A 621°C existe la influencia significativa de la temperatura en el incremento de la V_{corr} , este aumento probablemente se deba a la precipitación de carburos ricos en cromo (una fase termodinámicamente estable que posiblemente sea del tipo M_7C_3 ó $M_{23}C_6$) que nuclean y crecen a lo largo del borde de grano (figura 33). También hay un claro efecto del tratamiento térmico sobre la V_{corr} y este se presenta a partir de 800°C , superando la V_{corr} a 621°C , y posiblemente se deba a la coexistencia de carburos en el grano ricos en cromo del tipo M_7C_3 ó $M_{23}C_6$ y la presencia de una segunda fase dentro del grano. Debido al intervalo de temperaturas, esta fase puede corresponder al carburo de

Niobio, este generalmente forma carburos del tipo MC^{37} , ver fig.34. Esta microestructura es la más decorada por los dos tipos de carburos.

A 850°C, se esperaría una disminución de la velocidad de corrosión, debido a la redisolución de carburos(ver fig.35). Sin embargo, la V_{corr} continua aumentando, es necesario recordar que las técnicas empleadas evalúan la V_{corr} uniforme, y no la velocidad de corrosión localizada en el límite de grano. En todo caso, debe ser otro el mecanismo que controla la disolución a 850°C.

Al redisolverse el carburo en la matriz, los compuestos como el Niobio, quedan libres para formar fases intermetálicas. Estas fases son más nobles respecto a la matriz, y provocan pares galvánicos y que la velocidad de disolución de la matriz adyacente aumente.

Las fases detectadas en la muestra de 621°C 3hrs del tipo TiNiFe demuestran que es posible la presencia de dichas fases en esta aleación. Este podría ser un mecanismo controlante en esta condición metalúrgica, ya que la sensitización ya no esta presente en esta condición.

La figura 43 muestra los resultados de velocidad de corrosión a la concentración de 0.001M de tiosulfato de sodio. Se observa que las V_{corr} son ligeramente mayores que las de la figura 42. En la figura 43 no existe una similitud en las trayectorias de las curvas de V_{corr} , también se aprecia que la técnica de Rp y Tafel presentan sierta similitud pero EIS no correlaciona adecuadamente con las dos anteriores técnicas.

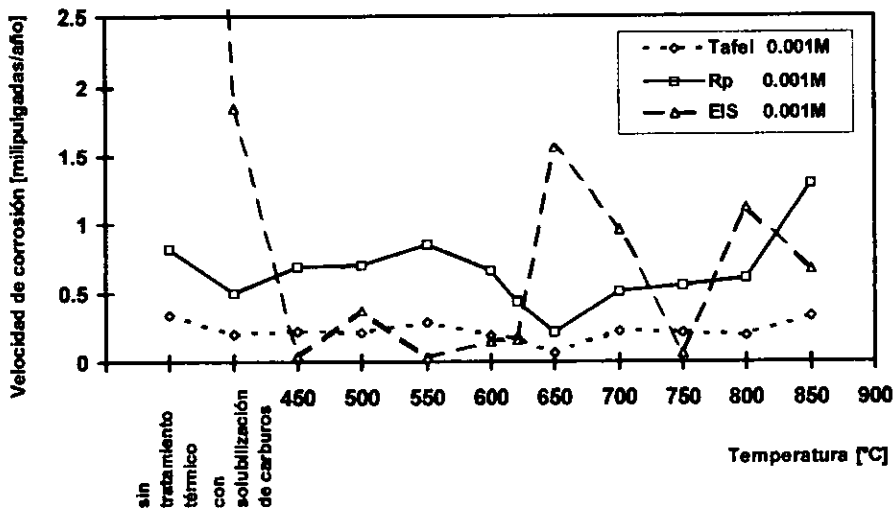


Fig. 43. Velocidad de corrosión vs temperatura, para Inconel-600 en 0.001M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Datos procedentes de las tablas 9, 11 y 15.

El efecto del tratamiento térmico de solubilización de carburos sobre la velocidad de corrosión no se presenta en la técnica de Rp y Tafel, obteniéndose la misma V_{corr} tanto en la muestra sin tratamiento térmico así como con tratamiento de solubilización de carburos. En EIS si se observa claramente una disminución en

la V_{corr} , de las muestras tratadas respecto al material de llegada.

El efecto del tratamiento térmico en el intervalo de 450°C a 850°C sobre la V_{corr} es prácticamente el mismo (sólo pequeñas fluctuaciones en la V_{corr}), tanto en la técnica de Tafel como para R_p .

En la técnica de EIS, se observa claramente como en el intervalo de temperaturas de 450°C a 621°C la V_{corr} disminuye respecto a la V_{corr} de solubilización de carburos, y permase constante. En 650°C, se observa un incremento, y en este punto se detecta un cambio en el circuito equivalente de Randles, del tipo $R(RQ)(RQ)$ que no se observa en las otras condiciones. Indicando posiblemente un cambio de mecanismo controlador, diferente al de control activacional. A temperaturas superiores, existe tendencia a bajar, con un último aumento a 800°C

Las microestructuras resultantes del tratamiento térmico no afectan las V_{corr} cuando la concentración es de 0.001M de tiosulfato de sodio en las técnicas electroquímicas de R_p y Tafel.

En general es mayor la influencia de la microestructura en 0.1M de tiosulfato de sodio en la velocidad de corrosión, que en 0.001M. Cabe señalar que las diferencias en microestructuras no son notables en los tratamientos de: solubilización, 400 hasta 600°C, y de 650 a 750°C. Las singularidades las obtenemos a 621°C, asociando la presencia de Ti y Carbono en las probetas, y a 850°C, con la disolución de carburos.

En la figura 44 estan graficados los resultados de potencial de nucleación de picada asi como los de potencial de corrosión, para los diferentes tratamientos térmicos. En ésta se observa cómo los potenciales de nucleación de picado a 0.1M están ligeramente por arriba de 0.001M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, también se observa una similitud en las trayectorias de las curvas de picado, en donde a 650°C las dos curvas presentan un incremento considerable en el potencial de nucleación de picado. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Ho³⁶ y Yu, en donde reportan que en Inconel 600, a bajas concentraciones de tiosulfato (0.0001M), incrementa la densidad de picado y la profundidad promedio de picaduras, pero a 0.1M el $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ inhibe la iniciación de picaduras.

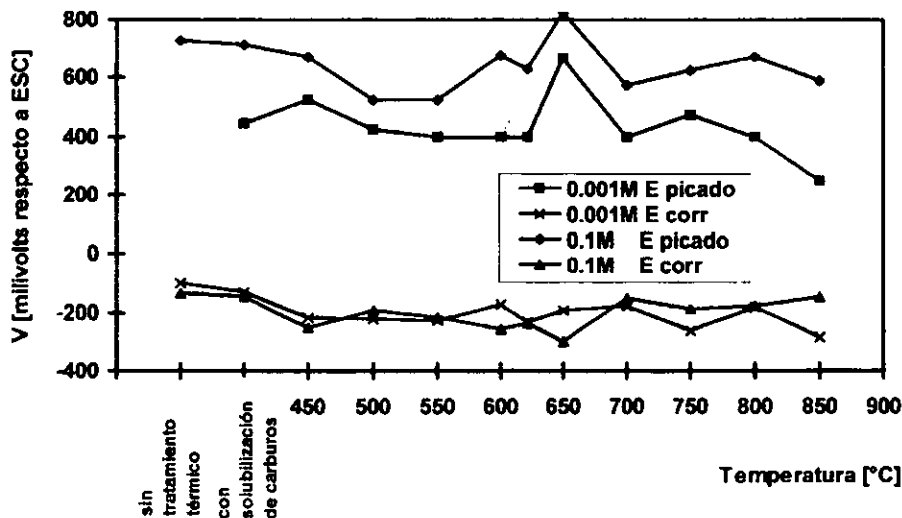


Fig.44. Potencial(milivolts) de picado(E_{picado}) y potencial de corrosión(E_{corr}) para Inconel-600 en 0.1M y 0.001M de tiosulfato de sodio. Datos pertenecientes a las tablas 12 y 13.

Es claramente apreciable cómo el efecto de la temperatura sólo se observa en el tratamiento de 650°C por 3hrs., en todas las demás temperaturas de tratamientos, incluyendo la muestra sin tratamiento térmico, el E_{picado} es prácticamente el mismo. En los potenciales de E_{corr} no hay influencia alguna en todo el intervalo de temperaturas.

Existe a 650°C un aumento en el potencial de nucleación de picado, que corresponde al cambio del circuito equivalente en EIS en 0.001M, pero no en 0.1M en el cual no existe este comportamiento extra. Esto tendría que verificarse en estudios posteriores.

Los resultados de la técnica de Reactivación Potenciocinética Electroquímica de Doble Curva son expuestos en forma grafica en la figura 45. Se observa que a 621°C y 800°C se obtienen las mayores susceptibilidades a corrosión intergranular (DOS), también se aprecia el efecto del tratamiento térmico de solubilización de carburos en la disminución del DOS a menos de la mitad. Claramente se observa cómo desde 450°C hasta 621°C el DOS se incrementa paulatinamente hasta alcanzar el máximo grado de sensibilización. Esto corresponde con el aumento de la presencia de carburos ricos en cromo (M_7C_3 ó $M_{23}C_6$) en límites de grano, como se observa en las figs. 32 y 33. Después de 621°C hasta 750°C el DOS disminuye paulatinamente incrementandose nuevamente en 800°C

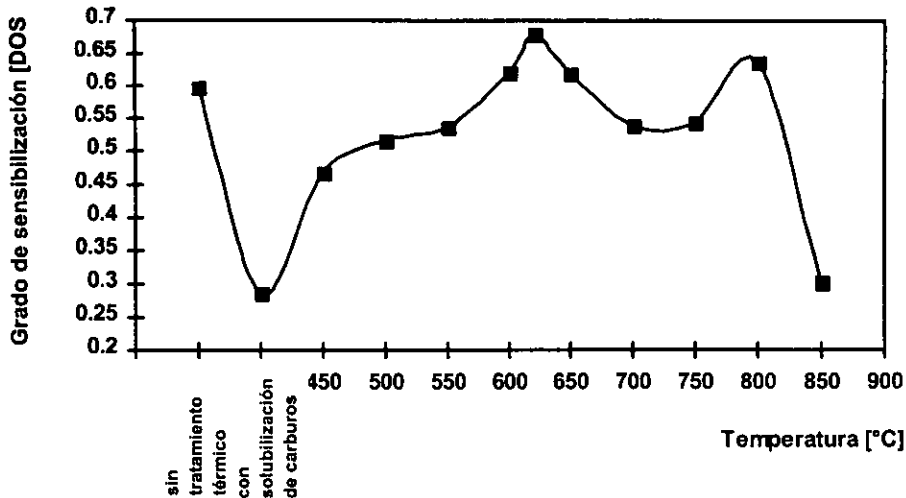


Fig.45. Susceptibilidad a corrosión intergranular para inconel 600 como una función de la temperatura de tratamiento.

a un valor de DOS cercano a 621°C, que corresponde a la máxima presencia de carburos dentro del grano, ver fig.34. En 850°C el DOS disminuye casi hasta alcanzar un DOS muy cercano al de la muestra con solubilización de carburos, y la metalografía muestra la redisolución de carburos como se aprecia en la fig.35.

El efecto de la temperatura sobre el DOS en el intervalo de 450°C a 600°C y de 650°C a 750°C es prácticamente el mismo con lo que concuerda con un DOS muy parecido y cuyas microestructuras son muy semejantes(fig.32).

Cabe mencionar que el DOS es muy alto en todos los tratamientos térmicos, por lo que el tratamiento de solubilización no cumplió su cometido de eliminar la alta sensibilización de la muestra de llegada, tal vez por la baja temperatura (950°C).

Se recomienda utilizar una temperatura de solubilización mayor, ya que sólo se eliminó aproximadamente un 50% de la sensibilización.

Los resultados obtenidos por el microscopio electrónico de barrido muestran siempre la composición química de la matriz, por lo que no fue posible cuantificar la composición del precipitado en límite y dentro del grano. Los resultados de distribución de elementos por EDS, el titanio es asociado siempre a las partículas cuadradas en el grano. El análisis químico puntual reveló Nb y Mg asociado a Ni y Fe a estas partículas, correspondiente a los diversos tratamientos térmicos. Se recomienda emplear una técnica electrónica más apropiada para identificarlos.

Debido a la experiencia en aceros inoxidable 304, no se utilizó el reactivo de ácido oxálico para llevar las muestras a microscopia electrónica, debido a que dicho reactivo disuelve los carburos, dejando sólo los huecos. Al parecer en Inconel, dicho reactivo dejó los carburos sin disolver, de acuerdo a las microestructuras obtenidas por microscopia óptica, siendo tal vez recomendable su uso, en lugar del reactivo 5, que provocó la disolución de carburos en el límite y dentro del grano, haciendo que no se pudieran identificar los carburos de cromo.

Los mapas de distribución de elementos no dieron los resultados esperados aunque ayudaron a identificar partículas asociadas con C y Ti en el tratamiento de 621°C por 3hrs. Para las otras condiciones, solamente se encontro Ti, pero no se detectaron otros elementos asociados en las partículas, o no se realizó la selección adecuada de elementos.

No se esta muy seguro de la homogeneidad del material, en el sentido de que los análisis puntuales de diversas muestras, dieron composición diferente en las partículas cuadradas, por lo que no se puede discernir, si la diferencia composicional es debido al tratamiento térmico o debido a la composición química especifica de la sección de donde se corto la muestra.

Susceptibilidad a la Corrosión Bajo Esfuerzo.

La mayor susceptibilidad a corrosión bajo esfuerzo en las condiciones más críticas fué a 700°C de temperatura de tratamiento (las máximas susceptibilidades a corrosión intergranular se presentan precisamente en 621°C y 800°C). Resultando ser a 800°C inmune al fenómeno antes mencionado, aun cuando a esta condición metalúrgica se observa la microestructura mas decorada por los carburos.

Sin embargo en las curvas de esfuerzo vs deformación se observa una gran disminución de las propiedades mecánicas del Inconel-600, con el tratamiento de 621°C por 3 hrs. ya que disminuye la

elongación así como la carga máxima obtenida en aire. Este tratamiento es muy perjudicial mecánicamente hablando (tabla 17). La disminución de las propiedades mecánicas se puede deber a que los precipitados en los límites de grano, crean decohesión de la estructura, haciendo que esta no sea tan coherente.

A 700°C y 800°C, los carburos en límite de grano disminuyen y la presencia de los carburos pequeños precipitados dentro del grano le dan mayor resistencia mecánica por endurecimiento por precipitación.

A 800°C, la resistencia mecánica disminuye un poco debido al crecimiento del grano a esta temperatura.

El grado de sensibilización, está asociado a la susceptibilidad a la corro intergranular, la cual en muchos casos funciona como mecanismo inicial de nucleación de grietas, las cuales crecen posteriormente debido al efecto del esfuerzo, produciendo la corrosión intergranular bajo esfuerzo (IGSCC). Sin embargo este no es el único mecanismo por el cual se presenta la corrosión bajo esfuerzo y en general el agrietamiento asistido por el ambiente (Environment Assisted Cracking). El proceso de agrietamiento tal vez fué debido a fragilización por hidrógeno (HE) Hydrogen Embrittlement, o algún mecanismo combinado. En todo caso estos resultados demuestran que los fenómenos de agrietamiento se presentan en condiciones específicas de material, medio ambiente y esfuerzos, y que es necesario realizar los ensayos correspondientes para realmente encontrar las condiciones de agrietamiento y no basta con las pruebas electroquímicas, ya que son fenómenos diferentes.

Posibles Mecanismos Participante.

De los resultados anteriores, es posible proponer lo siguiente:

El material de llegada, contenía carburos ricos en cromo en los límites de grano(posiblemente del tipo M_7C_3 ó $M_{23}C_6$), por lo cual presentaba zonas adyacentes al límite de grano, empobrecidas en cromo. Esto se refleja en la alta velocidad de corrosión uniforme obtenida y en el alto DOS.

Esta aleación también contenía partículas precipitadas ricas en Ti, que probablemente desde el estado líquido estas eran del tipo TiC, TiN, $Ti_3C_2S_2$ e intermetálicos como los obtenidos en los análisis por EDAX(ver tabla 18)

Al aplicar el tratamiento de solubilización, a una temperatura de 950°C por 0.5 hrs estó no fué suficiente para redissolver los carburos de cromo a la matriz. Por lo tanto, aunque el DOS disminuyó un 50% y la velocidad de corrosión también disminuyó, los carburos de cromo continuaron presentes en la matriz, así como las otras partículas.

Al aumentar la temperatura del tratamiento térmico, los carburos ricos en cromo comienzan a crecer y aumentan las zonas empobrecidas, aumentando el DOS, hasta alcanzar un máximo a 621°C. Paralelamente, empiezan a precipitar en el interior de los granos, nuevos carburos dispersos.

Después de la temperatura de 621°C , los carburos de cromo son termodinámicamente inestables y empiezan a disolverse, disminuyendo el DOS y la velocidad de corrosión (ver fig.46).

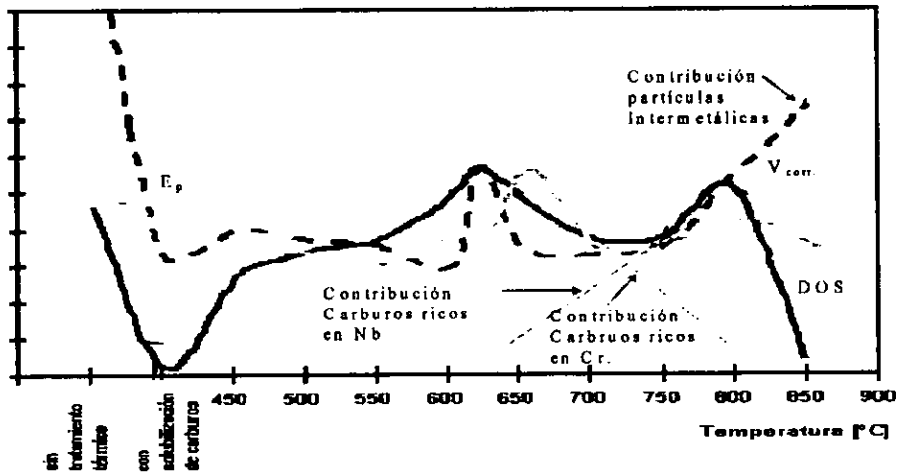


Fig.46. Diagrama representativo de los posibles mecanismos participante.

Entre 621°C y 750°C , continua la disolución de carburo de cromo, pero empieza la contribución de los carburos precipitados dentro del grano, un posible candidato, es el carburo de Nb (Ref. Doc. Enrique Martínez Martínez) el cual empieza a ser estable a esta temperatura. Es en este intervalo (750°C) donde se presenta la máxima resistencia al picado, debido a que el DOS es muy bajo, es decir hay pocas zonas empobrecidas de cromo en límite de grano y todavía no se incrementa la cantidad de carburos precipitados en el interior del grano que podrían ser sitios activos de nucleación. En 800°C , la suma de las contribuciones de los

de los carburos de cromo que todavía permanecen en el límite, más el incremento de los carburos de Nb, más las fases de Ti

intermetálicas y carburos y nitruros, producen un aumento en la velocidad de corrosión y del Dos

A 850°C, los carburos de cromo y Nb se redisuelven en la matriz, provocando una disminución del DOS. Sin embargo, al disolverse dichos carburos, el Nb queda libre, para formar nuevos compuestos intermetálicos. Los intermetálicos de Ti presentes en todos los tratamientos podrían enriquecerse con nuevos elementos.

En esta nueva condición, los intermetálicos podrían actuar como fases nobles, frente a una matriz empobrecida de ciertos elementos, la cual funcionaría como anodos, incrementando la velocidad de corrosión, debido a los efectos de pares galvánicos.

Capítulo 7.

CONCLUSIONES.

1. Existe una buena correlación entre las técnicas de R_p , Tafel y EIS en la obtención de velocidades de corrosión.
2. La velocidad de corrosión se ve afectada por los tratamientos térmicos, como se discutió.
3. Los tratamientos térmicos aplicados al material, tienen una influencia concreta, aumentando el potencial de picado en el tratamiento de 650°C por 3 hrs., en ambas soluciones. Las otras temperaturas de tratamiento producen resultados similares.
La concentración de tiosulfato tiene un efecto inhibitor lo cual concuerda con lo reportado en la literatura.
4. Se tiene una influencia a la temperatura de tratamiento de 621 y 800°C en la susceptibilidad a la corrosión intergranular.

5. La susceptibilidad a la corrosión bajo esfuerzo a 700°C por 3 hrs. es crítica, mientras que a 800°C es inmune. El mecanismo de corrosión intergranular no es el mecanismo controlante del agrietamiento.
6. Las propiedades mecánicas a 621°C por 3 hrs. son afectadas drásticamente.
7. El análisis químico puntual por espectroscopia de energía dispersiva (EDS) sólo reveló que las partículas cuadradas son ricas en titanio, y que están asociadas a nitrógeno y otros metales. En la técnica de distribución de elementos se encontró también la asociación de Titanio en las partículas cuadradas (sólo a 621°C se detectó la asociación con carbono).
8. El aumento del DOS y de la velocidad de corrosión en 0.1M de tiosulfato de sodio(hasta 621°C), se puede asociar al crecimiento de carburos ricos en cromo que forman zonas empobrecidas de Cr.
9. La disminución en el DOS de 621°C a 750°C se puede asociar a la redisolución de los carburos ricos en cromo.

10. Se propuso un mecanismo para explicar el comportamiento de la velocidad de corrosión, el grado de sensibilización(DOS) y el potencial de picado, por arriba de 750°C se requiere verificar en estudios posteriores la validez de este mecanismo.

BIBLIOGRAFÍA.

- 1). **Energía nuclear de España. "Descripción de la central nuclear de Three Mile Island-2", tomo 24, No.123,enero-febrero 1980,pag.22-35.**
- 2). **Van Rooyen, Corrosion 31(1975)): pag.425.**
- 3). **IAEA. Coolant Tecnology of Water Cooled Reactors, An Overview. Technical Reports Series No. 347 IAEA 1993.**
- 4). **W.L.Williams, Corrosion, Vol.13, No.8, Pag.539t, 1957**
- 5). **R.L.Cowan, C.S.Tedmon, Jr.,Advances in Corrosion Science an technology, Vol.3, Plenum Press, Inc., New York, New York, 1973**
- 6). **R. Copson, W. E. Berry, Corrosion, Vol.16, No.2, p.79, 1960**
- 7). **Coriou, L.Grall, C.Mhieu, M.Pelas, Corrosion, Vol.22, No.10, Pag.280, 1966**
- 8). **Materials Performance,Vol.15, No.2 y No.3, p.25, y p.34 respectivamente 1976**
- 9). **G.S.Was, Corrosion 46(1990): Pag.319.**
- 10). **G.S.Was, H.H. Tischner, R.M. Latanision, Met.Trans.,Vol.12A,p.1397,1981**
- 11). **G.S.Was, V.B.Rojan, Met. T-A, 18A(1986): Pag.1313.**
- 12). **Bain, R. H. Aborn, J. J. B. Rutherford, Trans. Amer. Soc. Steel Treat., Vol.21, No.6, p.481, 1933.**
- 13). **Stawstrom, M. Hillert, J. Iron Steel Inst., Vol.207, No.1, p77, 1969.**
- 14). **S. Tedmon, Jr., D. A. Vermilyea, J. H. Rosolowski, J. Electrochem. Soc., Vol.118, No.2, p.192, 1971.**
- 15). **Metals Handbook. Edition 10, Vol.10, pp.309-310.**

- 16). Tafel, Z. Physik. Chem., Vol.50, 1905 pag.641; citado en la bibliografía "Electroquímica"
- 17). "Corrosion" corrosion control, L.L.Shreir. Second Edition,p.p.20:35 a 20:40,1979
- 18). Stern and A.L. Geary, J. Electrochem. Soc., Vol. 104, 1957,pag. 56
- 19). "Advances in corrosion Science and Technology" Vol.6, Mars G.Fontana and Roger W. Staehle., pp.176-177, Plenum Press, New York. 1976
- 20). "Corrosión" Corrosion control, Vol.2, L.L: Shreir, Second Edition, pp1:150 a 1:154
- 21). ASTM G28-72, ANSI/ASTM A262-79 apartado "C", ASTM,Philadelphia, Pennsylvania.
- 22). M.Prazak, Corrosion, Vol.19, Pag.75t, 1963
- 23). W.L.Clarke, D.C.Carlson, MP. Vol.19, Pag.75, 1980
- 24). F.Duffaut, J.P. Pouzet, P.Lacombe, Corros.Sci., Vol.6, p.83,1966.
- 25). C.Edeleanu, J.Iron Steel Inst., Vol.188, No.2, Pag.123, 1958.
- 26). M.Prazak, Corrosion, Vol.19, No.3, Pag.72t, 1963.
- 27). M.Akashi, T.Kawamoto, F.Umemora, Corros. Eng. Vol.29(1980): Pag.163.
- 28). Roelandt and J. Vereecken, National Association of Corrosion Engineers, Vol.42, No.5, p.289, May 1986.
- 29). H.Nishida, K.Nakamura, H.Takahashi, Materials Performance, Vol.23, No.4, p.38, 1984.
- 30). D. R. McIntyre, R. D. Kane and S. M. Wilhelm. "Slow Strain Rate Testing for Materials Evaluation in High Pressure H_2S Environments", Corrosion Vol.44, No.12 pp 920-926, 1988.
- 31). "Corrosión Rates from Impedance Measurements: An Introduction." Br. Corros. J., 1980, Vol.15, No.1, pp.20-25.
- 32). Randles, J. E. B., Discuss. Faraday Soc., 1947,1,11.

- 33). Metals Handbook. Edition.10, Vol.10, pp.308.
- 34). Arnold S. Grot and Joseph E. Spruiell.
Met.Trans.,Vol.6A(november 1975), pag.2023-2030.
- 35). C. L. Briant, C. S. O'Toole, and E. L. Hall. Corrosion,
Vol.42(january 1986), No.1, Pag.15-26.
- 36). J. T. Ho and G. P. Yu. Corrosion, Vol.48(february 1992), No.1,
Pag.147-158.
- 37). Conversación de experiencias. Doctor Enrique Martínez Martínez,
INMICOR, enero de 1998.