

19
24.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA



EXÁMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUÍMICA

DESARROLLO DE UN MÉTODO ALTERNATIVO PARA
ESTUDIOS DE CORROSIÓN BAJO ESFUERZOS.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO

P R E S E N T A :

CARLOS AGUSTÍN POBLANO SALAS



MÉXICO, D. F.

1997

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

Presidente: Prof. Martínez Martínez Enrique.

Vocal: Prof. Martínez Madrid Miguel.

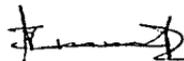
Secretario: Prof. Rodríguez Gómez Francisco Javier.

1 Suplente: Prof. Rodríguez Rivera Carlos.

2 Suplente: Prof. González Sánchez Jorge Antonio.

Sitio donde se desarrolló el tema: Laboratorio de Corrosión y Protección.
Edificio D. Facultad de Química, UNAM.

Asesor: Dr. Martínez Martínez Enrique.



Sustentante: Poblano Salas Carlos Agustín.



**Toda sabiduría viene del Señor
y está siempre con él.
La sabiduría fue creada antes que
todo lo demás; la inteligencia para
entender existe desde siempre.
El fue quien creó la sabiduría;
la observó, la midió y la derramó
sobre todas sus obras.
Eclo. 1,1-10**

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar a Dios, mi Señor, por haberme dado la oportunidad de estar vivo, por las virtudes y defectos recibidos con los cuales día con día enfrento la vida como oportunidad única y valiosa.

A mi mamá, María Elena Salas Pacheco[†], por enseñarme a enfrentar la vida con valor en cada momento, por el ejemplo recibido de ella en Fe, Amor, educación y entrega en los momentos que con felicidad compartimos.

A mi abuela, Elena Pacheco Vda. de Salas, por enseñarme todas las cosas buenas que se pueden aprender de un anciano y por dame la oportunidad de compartir esta etapa de mi vida con ella.

A Yosié Flores Monterrosas, por su gran Amor y paciencia, por compartir momentos inolvidables y por ser la persona que más me apoya y comprende.

A todos los miembros de mi familia que de alguna manera u otra participaron en mi desarrollo como persona y como profesionista. ¡Muchas Gracias!

A mis amigos de la infancia y de toda la vida: Próspero y Lupita, Paco, Alfredo, Fernando, Abraham, Vicente, Arturo, Joel y Juan Pablo.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por la oportunidad que da a los jóvenes de formarse como hombres libres y justos al servicio de las necesidades de nuestro país.

A todos los profesores de los cuales recibí enseñanzas de todos tipos para mi formación como profesionalista.

A mis compañeros de carrera: Noel, Gerardo, César, Nicolás, Oscar Rubí, Marco Aurelio, Luis Gonzaga Alfonso y todos con los que compartí momentos agradables y difíciles dentro de la licenciatura.

Al Dr. Enrique Martínez M. por su amistad incondicional y desinteresada, por su apoyo continuo y profesional y por los conocimientos compartidos durante el desarrollo de esta tesis.

Al Ing. Jorge Antonio González Sánchez por su amistad, su ayuda diaria y amable en el desarrollo de esta tesis y por darme la oportunidad de integrarme al grupo de corrosión del Departamento de Metalurgia.

A toda la gente de TAMSA de quien recibí el apoyo para desarrollar parte de la experimentación de la tesis: Dr. Eloy Martínez, Ing. Victor Durán, Ing. Alfonso Izquierdo, Ing. Victor Espejo e Ing. Juan Manuel Rangel.

A todos los colaboradores y compañeros de Laboratorio de Corrosión del Edificio "D" de la Facultad de Química.

INDICE

	Página
Introducción	1
Objetivos	3
Capítulo 1. - Marco Teórico.	
1.1 La Problemática de la corrosión en la vida cotidiana.	4
1.2 Diferentes Manifestaciones de la Corrosión.	
1.2.1 Ataque uniforme.	6
1.2.2 Corrosión galvánica.	7
1.2.3 Corrosión en hendiduras (Crevice corrosion).	10
1.2.4 Corrosión por picaduras.	12
1.2.5 Corrosión-Erosión.	13
1.2.6 Definición de Corrosión Bajo Esfuerzo.	15
1.3 Importancia del Control de SCC en la Industria.	25
1.4 Mecanismos que Controlan SCC.	27
1.5 Mecanismos de Iniciación y Crecimiento de Grietas debido a SCC.	
1.5.1 Fractura asistida por hidrógeno.	30
1.5.2 Clivaje inducido por película.	36
1.5.3 Mecanismos de disolución.	38
1.5.4 Mecanismo de movilidad de superficies.	43
1.6 Caracterización de los Roles de la electroquímica, Convección y Química de Grieta en SCC.	45
1.7 Métodos Tradicionales de Evaluación para SCC.	54
1.7.1 Pruebas a carga constante vs pruebas a deformación constante.	55
1.7.2 Doblez vs tensión uniaxial.	56
1.7.3 Pruebas a carga constante con especímenes lisos.	
1.7.3.1 Especímenes con deformación elástica.	57
1.7.3.2 Especímenes con deformación plástica.	64

1.7.4 Pruebas d carga constante con especimenes preagrietados.	65
1.7.5 Pruebas a velocidad de deformación constante.	68
1.80 Algunos antecedentes del uso de probetas cónicas y justificación de su uso en el presente trabajo.	72
 Capitulo 2. - Desarrollo Experimental.	
2.1 Selección y caracterización del material.	
2.1.1 Criterio de selección.	74
2.1.2 Diagrama de flujo del método experimental.	75
2.1.2 Secuencia de trabajo.	
2.1.3 Composición química.	76
2.1.4 Propiedades mecánicas.	
2.1.5 Caracterización metalográfica.	77
2.1.6 Caracterización electroquímica.	78
2.2 Manufactura de Especimenes.	
2.2.1 Consideraciones de la norma NACE TM-0177.	79
2.2.2 Diseño de especimenes cónicos.	80
2.3 Condiciones de prueba.	
2.3.1 Solución de prueba.	81
2.3.2 Equipo de prueba.	82
2.3.3 Cálculo del esfuerzo.	84
2.3.4 Metodología de las pruebas.	86
2.4 Evaluación adicional a las pruebas de SSC.	
2.4.1 Fractografías.	
2.4.2 Análisis semi-cuantitativo.	
2.4.3 Análisis de inclusiones.	89
 Capitulo 3. - Resultados y Discusión.	
3.1 Metalografías.	90
3.2 Inclusiones.	94
3.3 Fractografías.	95

3.4 Análisis semi-cuantitativo superficial.	99
3.5 Resultados de las pruebas electroquímicas.	
3.5.1 Curvas de polarización.	100
3.5.2 Extrapolación de Tafel.	102
3.5.3 Resistencia a la polarización.	104
3.5.4 Impedancia electroquímica.	105
3.5.5 Cálculo de la velocidad de corrosión.	109
3.6 Resultados de la prueba SSC norma NACE TM-0177.	110
3.7 Discusión.	112
Capítulo 4. - Conclusiones y Recomendaciones.	116
Bibliografía.	119
Anexo. Lista de Figuras.	125

INTRODUCCION

Cuando un material se selecciona para cierto uso, es necesario contar con una caracterización adecuada de sus propiedades químicas, físicas y mecánicas; para lograrlo se requiere utilizar diversas técnicas experimentales desarrolladas a medida que el hombre ha tenido necesidad de conocer y evaluar de mejor forma los materiales que fabrica.

Actualmente no basta conocer solo las características y propiedades de los materiales en sí, sino que es necesario simular las condiciones de operación en las cuales se pueda encontrar en determinado momento, de tal forma que se puedan predecir las variables que afecten su óptimo funcionamiento.

En México, como en muchos otros países, la industria petrolera tiene una importancia fundamental y los materiales empleados en ella son cada vez más exigidos en sus características y propiedades. Debido a la incidencia tan elevada de fallas, la corrosión es considerada como el mecanismo de degradación número uno y es por ello que se le presta gran atención.

Dentro de esta área el mecanismo de corrosión bajo esfuerzo (SCC)* es el más profundamente evaluado. Para llevar a cabo tal evaluación se cuenta con diversas técnicas y procedimientos que se utilizan en función del tipo de material, medio de trabajo y propiedades a determinar; dentro de estas técnicas se tiene la de evaluación del agrietamiento inducido por un medio amargo (SSC)**, norma NACE TM-0177, la cual cuenta con 4 diferentes métodos de evaluación. El primero de ellos, denominado

método A, se utiliza anillos de carga sostenida en los cuales se colocan especímenes de tensión sometidos a un cierto nivel de esfuerzo y a la acción de un medio corrosivo saturado de H_2S con el fin de determinar el tiempo a falla en función del esfuerzo aplicado. Los especímenes de prueba son de tipo cilíndrico de 4" de longitud total y 1" de sección de prueba expuesta al medio corrosivo.

Una carencia en la evaluación en medios amargos es la falta de consideración a la parte netamente electroquímica, sin la cual una caracterización no es completa; por lo que como primera parte, este trabajo pretende evaluar dicho comportamiento y posteriormente emplear especímenes de prueba con diferente geometría a la tradicional. Tal configuración es de tipo cónico con un cierto ángulo que permite tener una distribución de esfuerzos diferente a través de la sección expuesta al medio corrosivo; el utilizar este tipo de probetas supone un ahorro de material a probar, disminución en la cantidad de ensayos realizados y mayor comodidad en la determinación del esfuerzo crítico de un material en cierto medio.

- SCC (Stress Corrosion Cracking).
- (SSC) (Sulphide Stress Cracking).

OBJETIVOS

Evaluar las características electroquímicas del acero TRC-110 en el medio de la norma NACE TM-0177 en condiciones con y sin oxígeno.

Evaluar la resistencia a SSC de un acero resistente a la corrosión utilizando especímenes cilíndricos en anillos de carga sostenida (norma NACE TM-0177, Método A).

Proponer el uso de probetas cónicas de tracción en la prueba a carga sostenida con anillos, utilizada para evaluar la resistencia a la corrosión bajo esfuerzo, en un acero resistente a la corrosión.

Capítulo 1

Marco Teórico

1.1 La Problemática de la Corrosión en la Vida Cotidiana.

El fenómeno de corrosión es sin duda uno de los procesos electroquímicos con mayor relevancia en cualquier actividad o circunstancia que el hombre vive y desarrolla; sin embargo, como es sabido es un fenómeno poco estudiado y por tanto con difusión muy limitada; y precisamente cuando sus efectos se notan, es cuando se le da la importancia que siempre requirió y nunca le fue dada.

El fenómeno como tal se presenta con mayor o menor frecuencia, dependiendo de las condiciones en las cuales los materiales susceptibles a ella se encuentren, en prácticamente todos los materiales metálicos de uso común por el ser humano. De ahí que no sea extraño que en el hogar se encuentren casos comunes de corrosión en muchos de los utensilios y aparatos utilizados; al igual que en el caso de la industria, donde tal fenómeno adquiere una importancia dramática, ya que de presentarse el proceso de corrosión (que casi invariablemente se da) se corre el riesgo de encontrarse en situaciones de peligro, ya sea de avería de equipos costosos o peor aún pérdida de vidas humanas. En ese sentido durante todo el tiempo que el hombre ha convivido con los diferentes materiales metálicos, se ha encontrado con la necesidad de conocer a fondo las características de tales materiales, de tal forma que le permita utilizarlos adecuadamente con el fin de evitar su deterioro y por tanto conservar sus propiedades de uso.

En realidad, la corrosión es la causa general de la alteración y destrucción de la mayor parte de los materiales naturales o fabricados por el ser humano. La producción de acero tan elevada en nuestros días ha hecho posible su empleo en las áreas más variadas, pero desgraciadamente tal desarrollo va acompañado de un aumento en el tributo que cada año se paga a la corrosión. Para tener una idea de lo que esto significa, sepáse que aproximadamente un 25% de la producción anual de acero es destruida por

la corrosión. La corrosión de los metales constituye por lo tanto, y con un alto grado de probabilidad, el despilfarro más grande en el que incurre la civilización moderna ⁸.

Ejemplos más cercanos a la realidad se pueden encontrar en el proceso de deterioro del automóvil (corrosión en motor y carrocería), los utensilios de trabajo en el hogar, la industria, etc., en las tuberías de agua con la formación de hidróxido férrico causante de la contaminación del líquido y destrucción del ducto; las latas de conserva en donde, debido a las discontinuidades en el recubrimiento de la lata, se da contacto entre el alimento almacenado (electrolito) y el metal base del contenedor dándose así la descomposición del alimento (oxidación) y la degradación de la lata.

Hasta aquí se han visto y analizado una serie de problemas de corrosión, más o menos comunes en la vida diaria y que se presentan con cierta frecuencia. Existen, sin embargo, muchos otros tipos y formas de corrosión que afectan a la industria y el transporte, y que son muy específicos en cada actividad, los más peligrosos son aquellos que tienen lugar sin aviso previo, sin presentar manifestaciones externas visibles. Por lo general, están relacionados con el empleo de metales y aleaciones especiales. El metal falla, sin más, poniendo en peligro muchas veces vidas humanas.

En la actualidad, los problemas derivados de la presencia simultánea de un medio agresivo y un esfuerzo mecánico, o de la corrosión muy localizada son demasiado frecuentes. Algunas veces se producen en aleaciones que fueron específicamente diseñadas para resistir en un determinado medio. Los problemas de corrosión tienen que ver con el grado de avance tecnológico y, desgraciadamente, muchas veces no se conocen las verdaderas limitaciones de un material, hasta que éste falla. De esta forma se podrían mencionar innumerables casos en donde la corrosión y sus efectos son evidentes, pero tal empresa sería motivo de innumerables escritos y

compendios dedicados a cada uno de los diversos tópicos que involucran las diferentes manifestaciones de la corrosión.

1.2 Diferentes Manifestaciones de la Corrosión.

Es conveniente clasificar los fenómenos de corrosión dependiendo de la forma en la cual se manifiesta por sí misma; la base de esta clasificación es la apariencia del metal. Cada forma puede ser definida por simple observación visual. En la mayoría de los casos es suficiente observar a simple vista el efecto de la corrosión sobre el metal aunque en ocasiones es necesario observar a mayores aumentos el material afectado.

Existen diferentes formas características mediante las cuales el fenómeno de corrosión se manifiesta, estas son: corrosión o ataque uniforme, corrosión galvánica, corrosión en hendiduras, corrosión por picaduras, corrosión intergranular*, corrosión-erosión y corrosión asistida por esfuerzos mecánicos.⁴

1.2.1 Ataque uniforme.

Es la forma más común de corrosión y está caracterizada generalmente por una reacción electroquímica que se lleva a cabo uniformemente sobre la superficie metálica; comienza entonces a disminuir el espesor del metal hasta que en los casos más críticos eventualmente falla. Por ejemplo, una porción de acero o de zinc inmersa en una solución diluida de ácido sulfúrico la cual se disuelve normalmente a una velocidad uniforme sobre toda la superficie del metal.

* Estas formas de corrosión se estudian aparte a lo largo del desarrollo de los fundamentos teóricos.

Este tipo de daño por corrosión es el que más se presenta en la vida diaria y es casi imposible no encontrarlo en alguna circunstancia en la que el ser humano utilice componentes metálicos en alguna actividad, de ahí que esta forma de corrosión sea la que genera las pérdidas económicas más significativas en todo el mundo. La corrosión uniforme, sin embargo, no es de gran interés para el diseño técnico de sistemas, ya que el tiempo de vida de un equipo puede ser estimado de manera eficaz mediante sencillas pruebas comparativas en las cuales se determina el grado de oxidación en el metal en función del tiempo de exposición al medio agresivo.

El ataque uniforme puede ser prevenido o minimizado ya sea por materiales adecuados para el medio de trabajo o por otros métodos indirectos de protección incluyendo recubrimientos, aplicación de inhibidores de corrosión o por medio de sistemas de protección catódica.

1.2.2 Corrosión Galvánica.

Definiendo de manera simple a este tipo de corrosión, se puede decir que es un fenómeno de naturaleza electroquímica; en efecto, como es sabido, cuando se ponen en contacto dos metales inmersos en un electrolito (solución acuosa, suelo, etc) existe entre ellos una diferencia de potencial la cual es el resultado de los diferentes valores de potencial de media celda de ambas especies, generándose así un flujo de electrones entre ambos los cuales provienen de la reacción de oxidación (corrosión) del metal más reductor y llegan a la superficie del metal más oxidante, generándose una zona anódica y catódica respectivamente.

En problemas de corrosión actuales el acoplamiento galvánico entre metales que se encuentran en equilibrio con sus propios iones difícilmente ocurre, la mayoría de los efectos de este tipo de corrosión en la realidad resultan del contacto eléctrico de dos metales que se encuentran combinados con otros para formar aleaciones que son la forma en la que generalmente son utilizados.

Bajo estas condiciones, la serie galvánica de la figura 1 aporta información más relevante que la que se puede encontrar en la serie electromotriz común. Tal tabla está basada en mediciones de potencial en pruebas de corrosión galvánica realizadas por The National Nickel Company en diversos sistemas de aleación. En general las posiciones de los metales en esta tabla no difieren demasiado de las que se tienen en las tablas de potencial comunes.

Otra interesante característica de la serie presentada son las llaves que agrupan a diferentes aleaciones, tal agrupación indica que las aleaciones ahí consideradas poseen el mismo metal base, lo cual significa que sus valores de potencial no difieren de forma importante, sugiriendo que no existirá problema de corrosión galvánica al tener en operación a estas combinaciones.

El potencial generado por una celda galvánica puede cambiar con el tiempo, tal potencial causa un flujo de corriente y entonces como es sabido la corrosión se da en el metal más activo. Conforme la corrosión progresa, los productos de reacción pueden acumularse ya sea en el ánodo o en el cátodo, resultando entonces en la disminución de la velocidad de corrosión.

En general, la corrosión generada por este mecanismo es mucho mayor en la vecindad de la unión metálica y va disminuyendo conforme la distancia aumenta a partir de tal punto. La distancia afectada depende de la conductividad de la solución,

teniéndose entonces un proceso más agresivo en electrolitos con alta conductividad y viceversa con los de menor conductividad.

Otro factor importante es el efecto de área o la relación entre las áreas anódica y catódica. Una relación desfavorable de área consiste de una área grande en el cátodo y pequeña en el ánodo. Para un valor dado de corriente en la celda, la densidad de corriente es mucho mayor para un electrodo pequeño que para uno grande. Conforme se tiene una mayor densidad de corriente en la región anódica, existe una mayor velocidad de corrosión. La corrosión de la región anódica puede ser de 100 a 1000 veces mayor que la catódica si sus dimensiones son iguales. Un gran número de procedimientos pueden utilizarse para combatir o minimizar la corrosión galvánica. Algunas ocasiones uno es suficiente, aunque en ocasiones se pueden utilizar combinaciones, estas prácticas son:

- Selección de combinaciones de metales que se encuentren en la serie galvánica lo más cercano posible.
- Evitar el efecto del área desfavorable de un ánodo pequeño y un cátodo grande.
- Aislar completamente metales diferentes siempre que sea posible.
- Aplicar recubrimientos, dándoles mantenimiento continuo particularmente del que se encuentre en la región anódica.
- Adicionar inhibidores, si es posible, para disminuir la agresividad del medio ambiente.
- Utilizar partes anódicas reemplazables en sistemas con riesgo de presentar tal fenómeno.
- Instalar un metal que es más anódico respecto a los metales de interés (protección catódica con ánodos de sacrificio).

1.2.3 Corrosión en Hendiduras. (Crevice Corrosion)

La corrosión localizada intensiva frecuentemente ocurre dentro de hendiduras y otras áreas sobre superficies metálicas expuestas a medios corrosivos. Este tipo de ataque está asociado con volúmenes pequeños de soluciones estancadas dentro de orificios, grietas, discontinuidades, depósitos, etc., en donde se generan celdas de aireación diferencial.

Ejemplos de depósitos que pueden producir este tipo de corrosión son arena, mugre, productos de corrosión y otros sólidos. Los depósitos aunque actúan como una barrera relativa entre el medio y la superficie metálica, a la vez forman una condición de estancamiento de material. La madera, plásticos, vidrio, concreto, asbestos, cera, etc. son ejemplos de materiales que pueden causar este tipo de corrosión.

Para funcionar como un sitio de corrosión, una hendidura debe ser lo suficientemente amplia para permitir la entrada de líquido, pero suficientemente angosta para permitir la creación de una zona de estancamiento. De aquí que la corrosión de este tipo usualmente ocurre en aberturas de unas cuantas milésimas de pulgada.

No hace mucho tiempo, se creía que este tipo de corrosión resultaba a partir de diferencias en la concentración iónica y de oxígeno entre la hendidura y sus alrededores. Como consecuencia, el término celdas de corrosión por concentración ha sido utilizado para describir al fenómeno. Estudios más recientes han demostrado que, aunque existen diferencias en la concentración entre el metal y el medio agresivo, esto no representa la causa primordial del proceso.

Para ilustrar el mecanismo de corrosión en hendiduras, se considera una sección plana de metal M inmerso en agua de mar aireada. La reacción global involucra la disolución del metal y la reducción del oxígeno a iones hidróxido. Inicialmente estas reacciones ocurren uniformemente sobre toda la superficie, incluyendo el interior de la grieta. Cada electrón producido durante la formación de un ion metálico es consumido inmediatamente por la reacción de reducción del oxígeno, de esta forma se produce un ion hidróxido; después de cierto tiempo el oxígeno dentro de la grieta se agota debido a las condiciones convectivas restringidas, de esta forma la reducción del oxígeno se detiene en este lugar. Este hecho, por sí mismo, no causa ningún cambio en el comportamiento corrosivo del sistema; ya que el área dentro de la grieta es usualmente muy pequeña comparada con el área externa, la velocidad total de reducción del oxígeno permanece sin cambio.

Después de que el oxígeno es agotado, no ocurre ninguna reducción posterior, aunque la disolución metálica continúa, esta situación tiende a producir un exceso de iones metálicos en la solución los cuales son necesariamente balanceados por la migración de iones cloruro dentro de la grieta, lo cual resulta en un aumento en la concentración de iones cloruro dentro de la grieta. La siguiente ecuación muestra que una solución acuosa de un cloruro metálico se disocia en un hidróxido soluble y un ácido libre.



Por razones aún no comprendidas del todo, los iones cloruro e hidrógeno aceleran el proceso de disolución. Estos iones están presentes dentro de la hendidura como resultado de la migración y de la hidrólisis teniéndose como consecuencia el aumento en la velocidad de disolución del metal.

Los métodos más utilizados para combatir este tipo de corrosión son:

- Cerrar hendiduras en materiales que presenten defectos de este tipo mediante soldadura.
- Diseño de componentes de almacenaje que no permitan tener remanentes de líquidos en su interior.
- Remoción periódica de sólidos en suspensión de sistemas que funcionen con éstos.
- Evitar que las uniones o bordes en equipos generen espacios en donde se puedan almacenar líquidos.
- Inspección continua de instalaciones.

1.2.4 Corrosión por Picaduras.

Es una forma de ataque extremadamente localizado que resulta en orificios en el metal afectado. Los orificios generalmente son de tamaño pequeño, se pueden presentar de manera aislado o en grupos, formando una superficie rugosa. Los orificios son por lo general más o menos iguales en profundidad y en diámetro.

Las picaduras son difíciles de detectar debido a sus tamaños pequeños y aparte porque se encuentran por lo general cubiertas de productos de corrosión; adicionalmente, es difícil medir en forma cuantitativa y comparar la cantidad de picaduras debido a la gran variedad de tamaños y a la distribución de éstas en una sección determinada.

Las picaduras crecen comúnmente en la dirección de la gravedad, aunque algunas lo hacen en superficies horizontales y muy pocas en sentido opuesto al de la gravedad. Las picaduras requieren de un tiempo grande de iniciación antes de aparecer

en forma visible, el periodo puede variar de meses a años dependiendo de las condiciones del medio y del material. Una vez iniciada, la picadura penetra en el metal a una velocidad que aumenta constantemente.

Una picadura producida por corrosión es un tipo único de reacción anódica; esto es, el proceso de corrosión dentro de un picadura produce condiciones que estimulan el proceso y mantienen su evolución. Un mecanismo para entender el proceso de formación de picaduras es el propuesto por Evans, el cual trata sobre la acción de los cloruros en la formación de picaduras en el acero, teniendo como soporte la presencia de una celda de aireación diferencial en tales condiciones.⁴

Una variable que influye de manera crítica en este proceso es la velocidad a la cual un fluido corrosivo puede circular en un componente metálico, teniéndose la evidencia experimental de que mientras se aumenta la velocidad de éste, se minimiza la formación de picaduras, a diferencia de tener un fluido estancado el cual provoca un daño considerable por la formación de picaduras de dimensiones y cantidad considerables.

En general la prevención de este fenómeno se realiza utilizando medidas similares a aquellas utilizadas para evitar la corrosión en hendiduras mencionadas anteriormente.

1.2.5 Corrosión-Erosión.

Es el incremento en la velocidad de deterioro o ataque de un metal debido al movimiento relativo entre un líquido corrosivo y una superficie metálica. Generalmente el movimiento es rápido y se ven involucrados efectos de abrasión y desgaste

mecánico. El metal es removido de la superficie como iones disueltos, o formando productos sólidos de corrosión que son desplazados mecánicamente de la superficie. Algunas veces el movimiento del fluido disminuye el efecto de la corrosión, particularmente cuando se tienen condiciones que favorecen el ataque localizado.

La corrosión-erosión está caracterizada por la aparición de orificios redondos, ranuras, deformación del material en forma de olas y valles, los cuales exhiben un patrón direccional en el sentido del flujo. En muchos casos, las fallas debidas a este fenómeno ocurren en un periodo corto de tiempo, y son súbitas.

La mayoría de los metales y aleaciones son susceptibles a este tipo de ataque, aunque algunos tienden a formar películas pasivas que minimizan el efecto mecánico del fluido., como el aluminio y los aceros inoxidable. La corrosión-erosión resulta cuando esas capas son dañadas o removidas provocando entonces un desgaste rápido del componente. Muchos tipos de medios pueden provocar este proceso de deterioro, en ellos se incluyen a los gases, soluciones acuosas, sistemas orgánicos y metales líquidos.

Algunos de los factores más importantes en este proceso son:

- Formación de películas o capas superficiales en los materiales.
- Velocidad del fluido circulante.
- Flujo laminar o turbulento.
- Cambio de dirección del flujo.
- Efectos galvánicos.
- Naturaleza del metal o aleación.
- Cantidad de sólidos en suspensión.

Para minimizar los efectos de este proceso de deterioro son utilizados 5 métodos. En orden de importancia se tiene: 1) materiales con mejor resistencia a la corrosión-erosión, 2) diseño, 3) alteración de la condición de flujo, 4) recubrimientos y 5) protección catódica.

1.2.6 Definición de Corrosión Bajo Esfuerzo.

La corrosión bajo esfuerzo (en adelante SCC) es un término utilizado para describir las fallas en servicio de materiales ingenieriles, las cuales se manifiestan por la generación y propagación de grieta producida por la interacción sinérgica de dos mecanismos: Las reacciones de corrosión entre el medio ambiente y el material, y los esfuerzos mecánicos presentes en el sistema donde se encuentra dicho material.³

En general los esfuerzos para la aparición de SCC son pequeños, usualmente más pequeños que el esfuerzo de fluencia macroscópico siendo estos en general de naturaleza tensil. Los esfuerzos que producen SCC pueden ser aplicados o residuales.

Las cargas estáticas son consideradas usualmente como responsables de la corrosión bajo esfuerzo, mientras la propagación de grieta inducida por el medio ambiente debido a cargas cíclicas está definida como corrosión-fatiga; el límite entre estas dos clases de fenómenos es vago, de tal manera que la corrosión-fatiga es considerada como un subtema de SCC.

Aunque los metales son los que se ven más afectados por el fenómeno de SCC, otras clases de materiales exhiben también fallas por propagación de grietas inducidas

por el medio ambiente; los materiales cerámicos exhiben este fenómeno y los polímeros presentan fractura súbita y ruidosa.

Los medios que causan corrosión bajo esfuerzo son usualmente acuosos y también pueden ser capas condensadas de mezclas de fases. El fenómeno de SCC es el resultado de la presencia de un agente químico específico en el medio ambiente, de esta forma, la corrosión bajo esfuerzo de las aleaciones de cobre, tradicionalmente llamado fractura de temporada o de estación, se da casi siempre debido a la presencia de amoníaco en el medio; por otra parte en los aceros inoxidable y las aleaciones de aluminio los cloruros son una especie que causa problemas en este sentido.

Cambiando el grado de aireación, la temperatura y la concentración de especies iónicas, se puede transformar un medio que para un material es inerte, en un medio muy agresivo para ese mismo material, de ahí que existan numerosas variables que intervienen en el fenómeno de SCC, tales como el pH, la temperatura, concentración del soluto en el medio, el potencial electroquímico, la viscosidad de la solución, etc; y que obviamente de su estudio y control depende en gran medida que el fenómeno como tal sea entendido.

Como resultado de lo anterior, la lista de todas las combinaciones medio ambiente-aleación que causan SCC está continuamente expandiéndose y las posibilidades son virtualmente infinitas.

En general, la corrosión bajo esfuerzo se observa en combinaciones aleación-medio ambiente que resultan en la formación de películas sobre la superficie metálica. Este tipo de películas pueden ser capas pasivas, capas sin lustre o capas dealeadas. En muchos casos, estas películas reducen la velocidad de corrosión uniforme actuando

entonces como capas protectoras contra este fenómeno; sin embargo, no se debe creer que siempre ocurre de esta forma, ya que son precisamente estas películas las que pueden provocar que el fenómeno de SCC se presente como se estudiará posteriormente.

La corrosión bajo esfuerzo es un fenómeno retardado, esto es, las grietas ya nucleadas se propagan a muy baja velocidad ($10E-6$ m/s por ejemplo) hasta que los esfuerzos en la sección transversal del material exceden el esfuerzo de fractura y los materiales fallan súbitamente.

La relación entre la química del material y la microestructura con la corrosión bajo esfuerzo es igual de compleja como lo es la relación de esta última con el medio ambiente. La composición de una aleación puede afectar la estabilidad de la capa pasiva y de la distribución de las fases; cantidades específicas de elementos secundarios de impureza pueden segregarse a los límites de grano y causar diferencias locales en la velocidad de corrosión, e inclusive causar cambios químicos locales en punta de grieta favoreciendo ciertos mecanismos que en esas regiones se presentan.

La secuencia para que ocurra el fenómeno se puede clasificar de forma muy general en tres etapas:

- Iniciación de grieta.
- Propagación de grieta en estado estable.
- Propagación inestable de grieta y falla final.

Lo anterior es arbitrario y la distancia entre estas tres etapas es difícil de establecer ya que la transición no es siempre la misma en diferentes materiales. Los mecanismos se tratarán en detalle en los siguientes apartados.

La corrosión bajo esfuerzo presenta en general como manifestaciones externas del fenómeno dos patrones que permiten definir, independientemente de la teoría de los mecanismos de iniciación y crecimiento, la forma en que se propagan las grietas dentro de un material; tales patrones son el tipo intergranular (IGSCC) y el transgranular (TGSCC), siendo el primero el más conocido por lo que se denomina como el tipo de SCC clásico ya que durante los últimos años ha sido el más estudiado de ambos patrones de crecimiento.

La química de los materiales y los efectos en la microestructura sobre la corrosión intergranular bajo esfuerzo pueden dividirse en dos categorías: precipitación y segregación en límites de grano. Los efectos de la precipitación en el límite de grano incluyen precipitación de carburos en aceros inoxidables austeníticos y aleaciones base níquel, que causan agotamiento del cromo adyacente al límite de grano. La segregación a los límites de grano de impurezas como P, S, C y Si pueden perjudicar un límite de grano con más del 50% de impurezas dentro de un espacio de 1 a 2 nm; estas impurezas pueden alterar las propiedades mecánicas del material y provocar disolución anódica y por consecuencia fractura mecánica.¹

El enriquecimiento del límite de grano puede contribuir al proceso de corrosión intergranular bajo esfuerzo de las aleaciones base Fe, aceros inoxidables austeníticos y aleaciones base níquel. La extensión de sus efectos depende del potencial electroquímico, la presencia de otro proceso de SCC con el agotamiento de cromo y su concentración dentro del límite de grano.

El aumento en la concentración de impurezas en el límite de grano puede ser descrito por una relación como la que se muestra en la figura 2 para una variedad de combinaciones aleación-impureza.

La relación de enriquecimiento define el límite superior para la concentración del límite de grano que se alcanzará bajo condiciones de equilibrio, lo cual se puede dar en periodos largos de tiempo y a bajas temperaturas. Se puede observar a partir de la figura anterior que las relaciones de enriquecimiento tan grandes como $10E5$ son posibles para algunas impurezas y relaciones mayores a $10E2$ son poco comunes. Sin embargo, una grieta intergranular por corrosión bajo esfuerzos puede propagarse a lo largo de un límite de grano que tiene una composición muy diferente a la composición que se tiene en el seno de la aleación.

Los aceros ferríticos exhiben IGSCC a alta temperatura en soluciones de nitratos, hidróxidos y carbonatos. La presencia de este tipo de SCC depende del potencial electroquímico ya que el fenómeno predomina en potenciales en la transición activo pasiva. Estudios recientes sobre este efecto identificaron a la segregación de carbón como responsable de proveer sitios libres (átomos de carbón desplazados) para la adsorción de nitratos provocando por tanto un mecanismo de crecimiento de grieta inducido por este mecanismo.³

En el caso de los aceros ferríticos en nitratos se tiene que presentan susceptibilidad a SCC intergranular y a crecimiento sub-crítico de grietas inducido por hidrógeno. Las temperaturas y potenciales electroquímicos a los cuales se dan ambos fenómenos no son los mismos. La corrosión bajo esfuerzo tiende a aparecer a temperaturas sobre 50°C y a potenciales en la transición activo-pasiva., mientras que los efectos del hidrógeno son más palpables en temperaturas por debajo de los 40°C y obviamente a potenciales más catódicos y valores de pH ácidos. Ejemplos del efecto

del azufre y del fósforo sobre la tendencia a provocar corrosión intergranular se dan en las figuras 3 y 4, de las cuales se puede observar que en este sistema el azufre presentó una tendencia mayor a provocar IGSCC que el fósforo a potenciales catódicos, sin embargo en otros sistemas aleación-medio ambiente se encontró que el fósforo tiene un efecto importante en provocar corrosión intergranular en soluciones muy oxidantes, como en los sistemas de enfriamiento de reactores nucleares LWR, en donde se da el fenómeno asistido por radiación. De la misma forma, en la aleación 600 el fósforo es un elemento potencialmente capaz de segregar a los límites de grano y fragilizar al material.

En general numerosos factores metalúrgicos afectan al proceso de corrosión transgranular bajo esfuerzo, por ejemplo, la estructura cristalina, la anisotropía, las propiedades mecánicas, tamaño y forma del grano, la densidad de dislocaciones y su geometría, la composición de las fases, etc., pero sin duda los efectos de aleación sobre deslizamiento planar son la clave para entender el fenómeno.

El deslizamiento planar ocurre en aleaciones con una energía de falla por apilamiento pequeña, aleaciones que tienen fases ordenadas, o aleaciones que presentan ordenamiento de rango corto o largo. Las consecuencias del deslizamiento planar en SCC transgranular se explican en el modelo de disolución-deslizamiento que es discutido en la sección dedicada a los mecanismos responsables de SCC. En general, en este modelo la capa pasiva es destruida por un plano de deslizamiento emergente²⁶. En medios ambientes con grandes concentraciones de cloruros se tiene evidencia de que se presenta corrosión preferente a lo largo de un plano con una densidad elevada de dislocaciones producido por deformación planar.

Un buen número de procesos de crecimiento de grieta se sugiere están basados en procesos de corrosión localizada por deslizamiento planar, por ejemplo, control de avance de grieta únicamente por disolución anódica del plano de deslizamiento, fractura frágil de productos de corrosión y procesos de formación de túneles, por los cuales la corrosión a lo largo del plano de deslizamiento se ramifica a otros túneles acompañada de mecanismos de fractura de los ligamentos remanentes en dichos túneles.

Una dificultad asociada con los mecanismos de disolución -deslizamiento es la naturaleza de las superficies de fractura en SCC transgranular, las cuales generalmente no se encuentran sobre los planos de deslizamiento y las superficies de fractura poseen características de clivaje.

La mayoría de las veces la corrosión bajo esfuerzo en líneas de transporte de gas a alta presión ha sido relacionada con la propagación de grietas intergranulares, pero algunas veces se han documentado grietas del tipo transgranular. En estos aspectos, ambas formas de corrosión bajo esfuerzo son idénticas, pero la diferencia en la morfología de grieta sugiere que los mecanismos de iniciación y crecimiento y por consiguiente, las condiciones bajo las cuales las dos formas ocurren, son diferentes.

Mientras los aceros involucrados y las presiones de operación no difieran esencialmente para líneas que presentan ambos mecanismos, la implicación es que diferentes mecanismos resultan a partir de variaciones en las condiciones ambientales o del material.

La corrosión intergranular bajo esfuerzo está relacionada con soluciones relativamente concentradas de carbonatos-bicarbonatos con valores de pH en la región de 9-10; por otra parte la corrosión transgranular ocurre en presencia de soluciones

diluidas con pH aproximadamente de 6.5. Estas diferencias en pH algunas veces han sugerido a los investigadores a referir ambas formas como de "alto pH" y "bajo pH", aunque el termino "bajo" se da a soluciones con pH de 6.5.²²

La corrosión transgranular, muy característica en ductos de conducción de hidrocarburos, está a menudo asociada con la formación de cantidades elevadas de carbonato de fierro blanco entre el recubrimiento y la superficie de la línea. En la forma intergranular, sin embargo, las cantidades pequeñas de carbonato de fierro que algunas veces están presentes se incorporan dentro de las delgadas capas de magnetita que invariablemente se forman. Estas capas son altamente adherentes a los lados de la grieta y previenen perfectamente cualquier disolución lateral. Como resultado, la grieta intergranular es angosta y fina; por el contrario los lados de la grieta transgranular presentan una notable disolución lateral, con pérdidas apreciables de productos de corrosión adherentes. Las caras originales son entonces destruidas, y la trayectoria transgranular puede ser entonces establecida con certeza sólo cerca de la punta de la grieta, donde existe poco tiempo para la disolución lateral.

En contraste, las capas de magnetita que protegen los lados de la grieta intergranular permiten que la morfología de la grieta sea retenida sobre todo el rango de crecimiento de ésta. La corrosión transgranular en ductos está caracterizada por densidades de grieta muy elevadas en regiones muy localizadas a diferencia del patrón intergranular las cuales se encuentran distribuidas a todo lo largo de las tuberías en bajas densidades.

Algunas colonias de grietas transgranulares se forman a menudo cerca de las soldaduras longitudinales y por lo general se encuentran localizadas a un sólo lado de la soldadura, obviamente para el caso de los ductos con costura. El hueco sobre un lado

de la soldadura es llenado con adhesivo, mientras que el otro lado permanece vacío hasta que el agua ingresa a este; un efecto similar puede ocurrir cuando capas sucesivas de adhesivo se superponen y permiten el ingreso de líquido produciendo tiras delgadas de grietas.

Un mayor desarrollo de grietas ocurre sobre la punta de soldadura donde se da una mayor concentración de esfuerzos o una modificación estructural como resultado del proceso de soldadura que puede facilitar el crecimiento de grieta.

Las grietas transgranulares en la superficie de ductos generalmente coalescen, lo anterior se manifiesta de mayor forma en las superficies externas de los ductos. Las puntas más cercanas de grietas adyacentes pasan una a otra antes de crecer hacia una y otra para coalescer. Es de esperarse que las oportunidades de crecer de un par de grietas con cierto tamaño, interactuando en esta forma, se incrementa conforme su distancia transversal de separación se hace más pequeña.

Mediciones de la separación transversal de grietas adyacentes y sus longitudes se han reportado para alguna columna de grietas transgranulares. Los datos se muestran en la figura 5.

Aquellos pares de grietas que muestran evidencia clara de coalescer están separados de aquellos que no por una línea que define la condición de coalescencia como $y < 0.14 (2a)$, donde y es la distancia transversal de separación y $2a$ la longitud media de las grietas adyacentes.²²

Las colonias de grietas transgranulares varían en relación al tamaño de la colonia y el máximo tamaño de grieta dentro de una colonia, la máxima profundidad de grieta en la colonia y el número de columna por unidad de área son utilizados como parámetros para calcular un factor de seguridad de SCC para secciones recubiertas para TransCanada Pipelines Co. Ltd.²² Este factor utilizado con información relativa a condiciones ambientales se utiliza para identificar zonas de riesgo de aparición de grietas dentro de los ductos. De esta forma, la corrosión transgranular se ha detectado hasta 67 Km después de la estación de bombeo, mientras que la de tipo intergranular se ha encontrado relativamente más cerca de dichas estaciones. De esta forma se muestra un problema real en el cual la presencia de grietas transgranulares plantea la necesidad de entender el fenómeno para poder remediarlo.

1.3 Importancia del Control de SCC en la Industria.

Muchos componentes de estructuras en instalaciones industriales que operan en determinados medios agresivos rompen a tensiones muy por debajo de las necesarias para hacerlas fallar en medios inertes, poniéndose de manifiesto la necesidad de considerar la degradación por corrosión tanto en el diseño como en el mantenimiento de dichas instalaciones.

Cuando la degradación por corrosión consiste solo en una pérdida uniforme de espesor como consecuencia de las reacciones electroquímicas en la superficie de los componentes expuestos al medio corrosivo, basta con sobredimensionar el espesor de las distintas instalaciones de tal forma que en ningún momento de su vida útil sus secciones sean inferiores a las necesarias para soportar las cargas de operación.

Sin embargo, la corrosión uniforme no es la única manifestación de reacciones entre el medio y el componente de interés; la corrosión localizada o interna suele ser un proceso mucho más peligroso ya que tanto los efectos mecánicos de operación como los del medio se conjuntan para provocar fallas súbitas y catastróficas poniendo obviamente en peligro la vida de las personas que laboran en los lugares donde se presentan tales condiciones.

Es necesario entonces tener en cuenta los efectos y características del fenómeno de tal forma que puedan ser incluidos en modelos confiables que involucren tanto los efectos del medio, el tipo de material, los esfuerzos, etc. de tal forma que sean incluidos en el diseño de componentes industriales con el fin de evitar daños y catástrofes en las industrias que como se mencionó presentan este tipo de situación.

El problema puede presentarse en todas las industrias que cuentan en sus instalaciones o procesos con medios corrosivos y componentes sujetos a esfuerzos mecánicos, pero debido a la importancia que requiere el control del fenómeno por su relevancia y peligrosidad, el estudio de SCC se ha enfocado más hacia la industria nuclear, química y petroquímica.

Es obvio que el control del fenómeno se vuelve de vital importancia en la industria nuclear en la que si éste se da puede llegar a causar importantes y peligrosos daños a la ecología, la población y en general a la vida en el medio ambiente, por lo que no es extraño que los avances más recientes al respecto se den en los materiales y medios ambientes que se tienen en esta industria.

De esta forma se vuelve una necesidad tomar en cuenta todas las variables que intervienen en el procesos de SCC para poder caracterizar y obtener sistemas que permitan controlar su aparición y desarrollo bajo circunstancias de interés particular para cada industria.

1.4 Mecanismos que controlan SCC.

Los mecanismos que se han propuesto para SCC requieren que ciertos procesos o eventos ocurran en secuencia para que el crecimiento de las grietas sea posible. Tales requerimientos explican el momento en el cual la velocidad de propagación es independiente del esfuerzo mecánico aplicado (zona plana de la curva de crecimiento de grieta contra factor de intensidad de esfuerzos).

La figura 6 muestra una punta de grieta en la cual la propagación resulta a partir de las reacciones en el frente de ésta con el medio ambiente. Como se puede observar, en la figura se explican los factores que potencialmente influyen en la velocidad de avance de grieta, estos en general son:

- Transporte de masa a lo largo de la grieta hasta la punta de ésta.
- Reacciones en la solución cerca de la grieta.
- Adsorción en o cerca de la punta de grieta.
- Difusión superficial.
- Reacciones superficiales.
- Absorción hacia el material.
- Reacciones químicas en el material.
- Velocidad de ruptura de enlaces interatómicos.

Los cambios en el medio ambiente que modifiquen el mecanismo controlante de velocidad de propagación tendrán una influencia dramática sobre la velocidad de propagación, mientras que alteraciones a factores no involucrados en los mecanismos controlantes tendrán una menor influencia.

En solución acuosa, la velocidad de adsorción y las reacciones de superficie son usualmente más rápidas comparadas con el transporte de masa a lo largo de la grieta, se observará posteriormente que este punto puede variar dependiendo de las condiciones de prueba. Como resultado de lo anterior el transporte de la solución hacia la grieta y las reacciones en la región cercana a ésta se cree son los responsables de la propagación de la grieta en estado estable. En medios gaseosos, las reacciones de superficie y adsorción pueden ser los mecanismos controlantes así como también el transporte de solución bulk hacia la punta de grieta. Los mecanismos propuestos para tal crecimiento se consideran en detalle en los siguientes apartados.

Algunos parámetros ambientales son reconocidos como de influencia importante en la velocidad de crecimiento de grieta en solución acuosa. Los más comunes y significativos son:

- Temperatura.
- Presión.
- Especies en solución.
- Concentración y actividad de solutos.
- pH.
- Potencial electroquímico.
- Viscosidad de la solución.
- Efectos de convección o de mezclado de soluciones.

Alternando cualquiera de estos parámetros se logra modificar las variables que controlan la velocidad de propagación de grieta. Es bien sabido que las características del medio ambiente en condiciones ocluidas como en la punta de grieta difieren de las

condiciones del bulk. Cuando se tienen cambios en la solución que promueven condiciones ambientales específicas en la región de punta de grieta se puede provocar el crecimiento de ésta, de ahí que cuando se presentan cambios pequeños en las condiciones ambientales locales, se tiene una gran influencia en el crecimiento de grietas a diferencia de cuando se tienen grandes cambios en el medio lo cual prácticamente no afecta la condición de crecimiento.

Adicionalmente a los factores mencionados anteriormente, la velocidad de propagación de grieta está influenciada por:

- La magnitud del esfuerzo aplicado o del factor de concentración de esfuerzo.
- El estado de esfuerzo, lo cual incluye condiciones de deformación o de esfuerzo planos.
- El modo de carga en la punta de grieta.
- La composición de la aleación: composición nominal, composición exacta y composición de impurezas.
- Condición metalúrgica: resistencia mecánica, segundas fases en la matriz y en los límites de grano, composición de las fases, tamaño de grano, segregación al límite de grano y esfuerzos residuales.
- Geometría de grieta: longitud, espesor, relación de aspecto, abertura de grieta y tamaño de punta de grieta.

1.5 Mecanismos de Iniciación y Crecimiento de Grietas debido a SCC.

Durante ya muchos años el hecho de que las aleaciones dúctiles fallasen en forma frágil cuando son expuestas a ciertos medios, ha llamado la atención de mucha gente, tanto en el laboratorio como en la industria. Existen diversos mecanismos mediante los cuales se ha intentado explicar este hecho; el clivaje es el mecanismo más relacionado con la fractura frágil y esto no es sorpresa ya que es un proceso que ha probado ser atractivo en el contexto del agrietamiento inducido por el medio ambiente con el ingreso de hidrógeno al metal provocando así la transición frágil-dúctil.

Otra alternativa para explicar el fenómeno de fragilización es la disolución localizada, a menudo concentrada en regiones de límite de grano, debido a la heterogeneidad electroquímica que ahí se presenta, de ahí que se explique una sensibilidad inherente a la corrosión intergranular que con la presencia adecuada de esfuerzos mecánicos en el material, proporciona el crecimiento de las grietas.

Aunque, mientras el clivaje y la disolución localizada pueden aparecer como buenas alternativas para explicar el fenómeno de SCC existen variaciones e ideas alternativas que se mencionan a continuación.

1.5.1 Fractura Asistida por Hidrógeno.

El mecanismo de fragilización relacionado con hidrógeno que más se ha estudiado, especialmente en relación a la fractura de aceros de alta resistencia, es usualmente descrito como el modelo de decohesión.

La característica principal de este modelo es que el hidrógeno atómico disuelto disminuye la fuerza máxima cohesiva contra la separación de los átomos del metal y es a menudo descrito en términos de la ecuación de Griffith. Así de esta forma, el esfuerzo de fractura necesario para causar el crecimiento de una grieta elíptica de longitud $2c$ es:

$$\sigma = (2E \gamma_s / \pi c)^{1/2} \quad (1.2)$$

donde E es el módulo de Young y γ_s es la energía de superficie.

Claramente, cualquier proceso que disminuye γ_s , reducirá el esfuerzo para la fractura frágil y γ_s puede ser disminuido por la absorción de especies apropiadas en la superficie sobre la cual el hidrógeno se absorbe.

Chen y Gerberich han utilizado un modelo poco diferente para describir el agrietamiento asistido por hidrógeno de un cristal único de Fe-3Si (Fig 7).²⁶ Tal modelo contempla las interacciones entre un arreglo discreto de dislocaciones y la punta de la grieta, a la cual el hidrógeno es llevado bajo el campo de esfuerzo desde la parte anterior a la grieta.

Cuando la concentración de hidrógeno alcanza un valor crítico, una microgrieta es nucleada, porque ya sea la resistencia cohesiva local es reducida o la movilidad de las dislocaciones es bloqueada en la zona enriquecida de hidrógeno, o ambas. La microgrieta entonces se arresta cerca de 1 micrómetro delante de la localización original de la punta, este proceso entonces se repite una y otra vez, conforme con las observaciones de crecimiento discontinuo, acompañado de deformación plástica del material.

Algunos investigadores como Speidel han medido las velocidades de crecimiento de grieta de un amplio rango de aceros de alta resistencia expuestos en agua, y demostró que aquellas velocidades se relacionan con $\text{e}^{1/\sigma}$.

Sin embargo, la velocidad de grieta es influenciada significativamente por las cantidades de P y S de los aceros templados y revenidos así como por su microestructura; medidas de la velocidad de crecimiento a temperaturas desde 0 a 300°C en una variedad de aceros sugieren que el hidrógeno juega un rol importante en la fractura de éstos comenzando con las temperaturas más bajas, la velocidad de fractura aumenta con el aumento de temperatura y con una energía de activación compatible con aquella para la reacción de agua con acero o con aquella para el coeficiente de difusión para hidrógeno en esos materiales.

Con algunos de estos aceros, sin embargo, se dió un decremento en la velocidad de crecimiento de grieta, de 1 o 2 órdenes de magnitud a temperatura entre 50 y 200°C, seguido de un incremento en la velocidad con un aumento en la temperatura teniéndose una pendiente similar a aquella que se obtiene a menor temperatura. Lo anterior sugiere que la pendiente en la velocidad de crecimiento se hace más pequeña a temperaturas intermedias debido a la migración del hidrógeno hacia los defectos de red.

Por otra parte el modelo atómico de simulación de Heinsich y Hoagland sobre la influencia del hidrógeno en la fractura de níquel, que involucra el balance entre el clivaje frágil, la extensión de grieta y comportamientos dúctiles, con la emisión de dislocaciones desde la punta de grieta, es de interés en este contexto.²⁴

Esto es por lo que, desde el punto de vista de investigadores como Oriani, es extremadamente difícil probar de forma experimental el postulado básico del modelo de decohesión, y que este último y el de deslizamiento localizado son complementarios más que competitivos. Así de esta forma, se argumenta que ambos dependen de la acción debilitante del hidrógeno en los enlaces y ambos son esencialmente modelos de decohesión, uno enfatizando la separación colineal y otro el modo de separación cortante.

El problema de los roles relativos de dislocaciones y clivaje en la fractura de los materiales en presencia de hidrógeno soluble, extendido en corrosión-fatiga y deformación plástica cíclica, es bien conocido que agrava el crecimiento de grieta sensible al medio ambiente a esfuerzos bajos comparados con aquellos requeridos para fractura bajo condición de carga estática.

Piazik²⁸ propone una estructura de fragilización por hidrógeno para el crecimiento discontinuo de grietas, involucrando deformación plástica cíclica, esfuerzos normales e hidrostáticos, actividad de dislocaciones y atrapamiento de hidrógeno, con celdas de dislocación como trampas dominantes en los aceros.

Existen varias formas en las cuales el hidrógeno y las dislocaciones pueden interactuar para provocar la fractura frágil macroscópica de los materiales, pero tal rango de mecanismos también necesita incorporar uno que considere la fractura de materiales que forman hidruros. Por ejemplo Nb, Ta, Ti, V y Zr forman hidruros estables, y expuestos a una fuente de hidrógeno pueden llevar a la formación de hidruros en la punta de grieta dentro del campo de esfuerzos.

La baja resistencia a la fractura de los hidruros facilita el crecimiento de grietas por clivaje, con el arresto de grieta en el límite de grano donde la matriz es

relativamente más resistente. Otra partícula de hidruro se forma en la región de la punta de grieta y el proceso de clivaje y arresto se repite, resultando en un crecimiento de grieta discontinuo. Sin embargo, el ingreso de hidrógeno a estos materiales, no ocurre invariablemente, siempre y cuando el ambiente provea hidrógeno, y las capas superficiales puedan constituir una barrera efectiva para la entrada de hidrógeno, con implicaciones obvias para los efectos de la velocidad de deformación en relación con su ruptura.

Trabajos como el de Lynch¹⁶ sobre la fractura de aluminuro de fierro aparecen para respaldar el hecho de que las capas de óxido pueden actuar como una barrera efectiva para evitar la entrada de hidrógeno. De esta forma, incrementos elevados en la ductilidad ocurren cuando la humedad del aire disminuye por debajo de 3%, aunque siempre las ductilidades para fractura son menores que para pruebas llevadas a cabo en vacío.

Casi invariablemente, las ductilidades para un rango de aluminuros de fierro fueron marcadamente mayores en oxígeno que cuando las pruebas se hicieron en vacío, lo cual se atribuye al oxígeno que crea una capa de óxido o reacciona con cualquier molécula de hidrógeno formada por la reacción entre el aluminio y el agua. De forma interesante, al exponer un aluminuro al agua antes de probarse en vacío no produce ningún efecto en su ductilidad, sugiriendo entonces que el rompimiento mecánico del óxido formado en contacto con el aire necesario para permitir la entrada del hidrógeno.

Balasubramaniam y Duquette²⁶, estudiando la fractura de aleaciones Al-Cu-Li en solución de NaCl han demostrado que la susceptibilidad a la fractura en la condición de envejecimiento más severa se incrementó de manera importante con polarizaciones anódicas y catódicas y podría estar relacionada con la permeación de hidrógeno.

Con la polarización anódica, se provocaron picaduras aumentándose así la posibilidad del ingreso de hidrógeno. Haciendo uso de una aproximación muy utilizada actualmente para averiguar si el hidrógeno está involucrado en la fractura, los investigadores precargaron con hidrógeno los especímenes y los sometieron posteriormente al vacío con el fin de desgasificar. Lo anterior produjo una recuperación limitada de la deformación de fractura en comparación con especímenes no desgasificados, indicando entonces algún tipo de reversibilidad en el proceso. la reversibilidad es explicada en función de la formación de un hidruro de Li-Al.

Por otra parte Meletis¹⁹ señala que las aleaciones Al-Li-Cu expuestas a NaCl fallan de forma intergranular cuando el esfuerzo principal se encuentra en la dirección transversal y de forma transgranular cuando el esfuerzo principal se encuentra en la dirección del rolado. La fractura transgranular está relacionada con la fragilización por hidrógeno mientras que la de tipo transgranular se debe ya sea al ingreso de hidrógeno o a fenómenos de disolución.

Las diferentes interpretaciones de los mecanismos de fractura de las aleaciones Al-Li-Cu, no necesariamente indican que un grupo no está en lo correcto; es muy posible que los mecanismos propuestos operen en el caso de otras combinaciones aleación-medio ambiente.²⁶ De esta forma, Hsun-Kai y Atsetter indican que la fragilización por hidrógeno causa la fractura de aceros inoxidable tipo 301 en soluciones de NaCl en un rango de 25 a 50°C a potenciales catódicos. Sin embargo, a 75°C, o con concentraciones elevadas de cloro, el hidrógeno juega un rol menos crítico y la fractura comienza a ser provocada por mecanismos de disolución.

1.5.2 Clivaje Inducido por Película.

Este mecanismo ha sido posiblemente el más discutido de todos en la última década o más allá, aunque sus orígenes se encuentran en el trabajo de Edelenau y Forty hace ya casi 30 años. Ellos observaron que la fractura de cristales únicos de latón alfa en solución amoniacal ocurría discontinuamente, con pequeñas rupturas en explosión o fractura extremadamente rápida seguida de periodos de estabilidad relativamente largos. Esto sugiere que la fractura frágil fue asociada con las rupturas en explosión mientras que los periodos controlantes de no propagación fueron relacionados con los procesos de corrosión que establecen la condición para futuros estallidos de grietas. El concepto ha sido extendido por otros como Pugh³⁰, Sieradzky y Newman.³⁴

La figura 8 ilustra los eventos sucesivos que ocurre durante la propagación de grieta transgranular por este mecanismo. Desde la posición inicial de arresto, la grieta avanza por clivaje una distancia limitada, después de lo cual la punta de grieta comienza progresivamente a despuntarse por la deformación plástica hasta que la etapa de propagación se repite. Las figuras 8d y 8f muestran claramente el avance de la grieta seguido por otros avances a cualquier lugar a lo largo del frente de grieta con ensanchamiento lateral.

Las facetas del clivaje son cristalográficas y han mostrado coincidencia y entrelazamiento en muchos sistemas, lo que indica que estas no resultan de avances por disolución. Lengüas penetrantes adyacentes o facetas son a menudo no coplanares, de esta forma, ligamentos sin fractura permanecen atrás del frente de grieta, siendo subsecuentemente rotos para dejar marcas de río desde los sitios de iniciación y corriendo paralelamente a la dirección de la grieta.

Una confirmación experimental directa del clivaje inducido por película es difícil de alcanzar, aunque existe evidencia indirecta en este hecho. Los estudios de modelos atómicos de Sieradzky y Newman fueron, de todas formas, particularmente útiles en mostrar que capas delgadas dúctiles con propiedades adecuadas pueden accionar una transición frágil-dúctil en el sustrato, con arresto de grieta debido a la emisión de dislocaciones. La distancia de avance de grieta (ΔX) es usualmente igualada a la distancia entre las marcas de arresto y es de algunas micras, siendo esta distancia determinada por el modelo de Sieradzky y Newman.

Fracturas intergranulares en latón α , expuesto a diferentes medios agresivos, están asociadas con factores de intensidad de esfuerzo relativamente bajos, con transiciones a patrones transgranulares si el esfuerzo se incrementa y un regreso a la forma intergranular si el esfuerzo disminuye de nuevo. A esfuerzos intermedios la característica de la grieta puede cambiar entre los dos modos sobre distancias del orden de un tamaño de grano, produciendo superficies de fractura con ambos modos. En tal circunstancia, es difícil establecer de qué forma tan diferente pueden operar el mecanismo de disolución para fractura intergranular y el de clivaje para la forma transgranular.

El último trabajo de ambos autores¹⁴ ha enfatizado el rol de las capas dealeadas o nanoporosas en iniciar el clivaje de la matriz que se encuentra debajo de éstas. Para los latones alfa, existe evidencia apreciable de la asociación de la fractura con la pérdida de zinc y con las adiciones de arsénico a la aleación. De esta forma, una pérdida masiva de zinc no está asociada con fractura, que puede ser inhibida por concentraciones elevadas de arsénico, aunque tales efectos son sensibles a la velocidad de deformación.

El modelo de clivaje inducido por película en su forma original reconoce las capas de óxido como posibles causantes del clivaje. Sin embargo, Sieradzki mostró evidencia de que en cristales únicos de cobre en soluciones de amonio cúprico se desarrollan superficies microporosas que provocan fractura por clivaje inducido, con una rapidez de deformación crítica para el desarrollo de tal nivel de porosidad.

Lichter y sus colaboradores ofrecen un modelo diferente, diciendo que el clivaje inducido por película no es capaz de explicar la fractura de aleaciones de Cu-Au, debido a que la dealación no es lo suficientemente extensa¹⁵. Su modelo hace uso del hecho que la orientación de los planos de fractura corresponde al vector de Burgers de una barrera de Lomer-Cotrell en dicha aleación.

El propósito de este sistema es el que la disolución en la punta de grieta incrementa la movilidad de las dislocaciones cercanas a ésta; este aumento de plasticidad conduce a la formación de pilas de dislocaciones en barreras como son las de Lomer-Cotrell. Una fractura frágil por microclivaje es entonces posible, promovida por las condiciones restringidas de deslizamiento, aunque la relajación resultante de esfuerzos puede inducir un arresto de grieta.

1.5.3 Mecanismos de Disolución.

Aunque estos mecanismos relacionan algunos de los conceptos más antiguos para explicar el fenómeno de SCC, éstos se encuentran ahora más relacionados con la corrosión bajo esfuerzo, aunque el modelo de disolución de paso deslizante para TGSCC conserva un respaldo fuerte.

Para corrosión bajo esfuerzo intergranular, la presencia de solutos segregados en equilibrio o de fases precipitadas a los límites de grano pueden ser asociados con la heterogeneidad electroquímica que, en la presencia de medios ambientes adecuados resulta en la disolución preferencial de esas regiones.

En ausencia de esfuerzo, el ataque inicial no se puede extender muy lejos antes de cesar porque se forma una película, pero en presencia de esfuerzos de magnitud apropiada la ruptura repetitiva de dichas películas puede sostener las reacciones de disolución y causar grietas que continúan creciendo. Con varios medios que promuevan el ataque intergranular de aceros ferríticos se ha demostrado que los mismos ambientes promueven fractura intergranular en presencia de esfuerzos apropiados.

De esta forma Jones, et.al.¹¹ han demostrado que los sulfuros segregados al límite de grano en níquel, que propician corrosión intergranular, no inducen tal patrón de fractura sobre un amplio rango de potenciales cuando son expuestos a soluciones de ácido sulfúrico y a deformaciones lentas. La discusión de los mecanismos de disolución está ampliamente relacionada con la naturaleza de las sustancias presentes en los límites de grano que inducen tal sensibilidad a la corrosión selectiva.

La relativa reciente creación de métodos de evaluación de la naturaleza y cantidades de sustancia segregada a los límites de grano ha llevado a una selección considerable de datos, pero pueden existir problemas en asumir simplemente que la comprobación de la presencia de sustancias específicas en los límites de grano es suficiente para indicar que se dará el agrietamiento; por ejemplo, Lea y Hondros¹⁴ relacionan la fractura de aceros ferríticos en solución de nitrato de amonio a la presencia de fósforo en los límites de grano. Por otra parte, Krauschick, et. al.¹¹ han medido la respuesta a la fractura de un rango de aceros que contienen diferentes

cantidades de fósforo y concluyen que la segregación de esas sustancias al límite de grano no es el origen de la fractura.

De forma relativa el hierro puro (0.001wt%C, 0.02%wt P, N no detectable) no podría fallar por corrosión bajo esfuerzo en una solución de carbonatos bicarbonatos, pero la adición de 0.03% de Cl, 0.0226% de N y 0.03% de P resultaba en corrosión, indicando que no es justificable atribuir la falla a un solo elemento.

Tampoco debe olvidarse que los solutos, ya sea segregados a los límites de grano o presentes en todo el metal, pueden influenciar a la fractura mediante sus efectos sobre la formación de una capa pasiva. De esta forma, algunas medidas de la susceptibilidad de fractura de un rango de aceros en solución de nitratos, carbonatos e hidróxidos mostraron que los efectos de las adiciones de aleantes se observan en forma más acentuada en la formación de capas pasivas que en la influencia que estos tienen en favorecer la segregación a los límites de grano.

Aparte de ser sitios preferidos para la segregación de heterogeneidades electroquímicas localizadas, existen otros roles que los límites de grano juegan en los mecanismos de fractura. La asociación de la fractura intergranular de las aleaciones de Al con la existencia de zonas libres de precipitados cerca de los límites de grano sugiere que la relativa facilidad de la deformación plástica en esas zonas facilitan el crecimiento de la grieta.

El rol bien establecido de los límites de grano, siempre en materiales de una fase, en proveer obstáculos al movimiento de dislocaciones también se ha estudiado en el contexto de la importancia de la mecánica de fractura de deformación localizada en regiones de límite de grano.

La asociación de la fractura con pasos de deslizamiento emergentes en la superficie del metal se ha estudiado y a menudo ha resultado en la disolución de paso deslizante, siendo este un mecanismo propuesto para fractura transgranular.

El mecanismo contempla una capa protectora diferente siendo interrumpida por un paso deslizante, con la exposición de metal activo siendo entonces preferentemente atacado por el medio; una reformación eventual de la película en los pasos deslizantes causa crecimiento de grietas y se detiene hasta que un siguiente deslizamiento interrumpe esta capa y la disolución es reiniciada. El modelo no es esencialmente diferente, excepto en relación a las razones para la localización de la trayectoria de grieta, de aquellos involucrados con la fractura intergranular donde la formación de película previene la disolución en las regiones límite y siendo la frecuencia a la cual la película se rompe el paso de velocidad controlante, con la disolución como el mecanismo de extensión de grieta.

Para la fractura transgranular, el concepto recibe algún apoyo a partir de las observaciones de ataque preferencial sobre dislocaciones de tipo planar observadas en microscopio electrónico de transmisión (TEM), donde los grupos planares de dislocaciones están favorecidos y el deslizamiento cruzado se hace más difícil. Tales observaciones llevaron a Swann³⁸ y Pickering²⁹ a sugerir que este ataque preferencial resulta en arreglos de túneles finos de corrosión, que se conectan subsecuentemente por desgarramiento de los ligamentos remanentes entre ellos.

Nielsen²⁶ ha mostrado que cuando un acero inoxidable austenítico fue expuesto a una solución de cloruro de magnesio por solo unos minutos desarrolló túneles de corrosión llenos de óxido unidos por túneles laterales, todos con coherencia cristalográfica y que se podían considerar como indicadores de grietas. Efectos similares han sido observados en aleaciones de cromo expuestas a vapor de amoníaco y

sugieren que el proceso de disolución localizada contribuye también al crecimiento de grieta transgranular en algunos sistemas.

Han existido algunos intentos para explicar todos los mecanismos de fractura, incluyendo fragilización por hidrógeno y fragilización por metal líquido, por algunos mecanismos generales de los cuales el de Galvele es de los más recientes. El mecanismo de movilidad superficial concibe un átomo en la punta de grieta siendo transportado por difusión superficial desde un lugar altamente tensionado en la punta de la grieta a un nuevo lugar a los lados menos tensionados de ésta, de esta forma introduciendo una vacancia en la punta de grieta y avanzando la grieta un espacio atómico por cada movimiento.

El coeficiente de difusión del metal en la superficie controlará la velocidad de avance de la grieta, pero ya que existen problemas en estimar tal coeficiente para superficies determinadas, existe un valor límite el cual está por debajo de la probabilidad de que se dé el agrietamiento. El coeficiente es dependiente de la temperatura y la importancia de la influencia del factor arbitrario es que algunos compuestos que tienen puntos de fusión menores a 1200°C promueven la fractura, mientras compuestos con altos puntos de fusión se comportan como sustancias protectoras.

Aunque existen problemas para entender por qué diferentes estados de esfuerzo en la punta de grieta y en los lados podían resultar en un flujo de átomos fuera de la punta de grieta, existen otras dificultades relacionadas para explicar porque algunos medios que promueven formación de compuestos de alto punto de fusión (más de 1200°C) nunca promueven fractura. Por ejemplo, el punto de fusión de la magnetita es de 1597°C y el de la hematita de 1565°C , esto es que aún la fractura de aceros ferríticos

en varios medios está asociada con la presencia de magnetita y la inmunidad a la fractura con presencia de hematita de acuerdo con el potencial involucrado.

Galvele⁷ parece superar esas dificultades aceptando que la fractura ocurrirá en aquellas regiones de potencial donde la capa de óxido es en parte inestable, esto es, donde las transiciones activo-pasiva y picadura-pasiva ocurren. Ya que tales transiciones están asociadas con un gran número de ejemplos de fractura, la cuestión es saber porque la movilidad de superficie debe ser utilizada para explicar dichos casos, en vista que la termodinámica y la cinética de fractura son consistentes con la electroquímica de tales sistemas. Adicionalmente, existe un problema con los mecanismos generales que significa explicar todas las características de la fractura debido al medio. De esta forma, no es usualmente aceptado que los mecanismos de fractura de metales en ausencia de influencias ambientales, por clivaje, termosfluencia o falla dúctil son los mismos. Ni tampoco es usualmente aceptado que las reacciones que resultan en diferentes formas de degradación inducidas por el medio son las mismas cuando involucran fases sólidas o gaseosas o sólidos o metales líquidos.

1.5.4 Mecanismo de Movilidad de Superficies.

Este mecanismo, propuesto por Galvele⁷, es el más reciente intento para tratar de explicar globalmente el fenómeno de fractura asistida por el medio ambiente, incluyendo fragilización por hidrógeno, corrosión bajo esfuerzo y fragilización metálica inducida en un solo mecanismo general. Este mecanismo, como se mencionó anteriormente, considera un átomo en la punta de grieta siendo transportado por difusión superficial a partir de un lugar altamente estrezado hasta la punta de grieta, de esta forma la grieta avanza un espacio atómico como se muestra en la figura 9.

Las velocidad de crecimiento de grieta (CV) pueden modelarse para producir la siguiente expresión

$$CV = D_0/L \{ \exp[(\sigma a^3 + \alpha E_b)/kT] - 1 \} \quad (1.3)$$

donde D_0 es el coeficiente de autodifusión superficial del metal, L es la longitud de la trayectoria de difusión ($\approx 10^{-14}$ m), a es el diámetro atómico, σ es el esfuerzo máximo en la punta de grieta, E_b es la energía de unión hidrógeno-vacancia, α es el grado relativo de saturación con hidrógeno de una vacancia en la punta de grieta, k es la constante de Boltzman y T es la temperatura absoluta. El coeficiente de autodifusión superficial dominará la velocidad de crecimiento de grieta y el rol del medio ambiente es provocar el cambio de tal difusividad.

Oriani²¹ sugiere que el flujo de átomos en la región de una punta de grieta que se encuentre muy tensionada debería ser el inverso de lo que el mecanismo requiere, pero existen otros problemas relativos al papel del esfuerzo, en cómo se propone en la ecuación anterior y cómo se da en sistemas que presentan SCC.

La razón para la variación en estas observaciones es que la deformación plástica, que ocurre más rápidamente en superficies libres que en la punta de grieta dentro del material, juega un rol más importante en la fractura que el esfuerzo por sí mismo. Más aún, existen problemas en explicar la acción de ciertos medios ambientes que se conoce promueven SCC, pero Galvele supera esta limitante aceptando que la fractura ocurrirá en aquellas regiones de potencial donde la capa de óxido es en parte inestable, esto es, cuando se tienen las transiciones activo-pasiva y picadura pasiva.

Newman y Procter²⁰ señalan que muchas de las correlaciones que cita Galvele para soportar el mecanismo podrían funcionar de buena forma si el criterio fuese la

reducción de la energía de superficie, más que un incremento en la difusividad superficial.

Es así como el mecanismo de movilidad superficial puede ser más factible en relación a la fractura inducida en el metal que otras formas de fractura inducida por el medio ambiente, aunque como se sabe en esta área existen mecanismos alternos.

1.6 Caracterización de los roles de la electroquímica, convección y química de grieta en SCC.

Para modelar el avance de la fractura producida por el medio ambiente es de suma importancia entender el papel del flujo de corriente iónica dentro de la grieta y cerca de la punta de ésta. Varias técnicas avanzadas han sido desarrolladas para evaluar la influencia de la electroquímica, convección y química de grieta en sistemas expuestos en agua pura a alta temperatura. Estas técnicas incluyen mediciones de longitud de grieta de alta resolución por caídas de potencial DC llevadas a cabo junto con micromuestreo, mapeo electroquímico con microsonda, microinyección de especies y micropolarización de grietas.¹

La evolución de la química de grieta y la importancia asociada del flujo de corriente iónica dentro de las grietas son importantes elementos en el proceso de avance de la fractura asistida por el medio ambiente (EAC). Para celdas de aireación diferencial, la química de grieta obstruida es el resultado directo de las corrientes iónicas que fluyen en la grieta bajo la acción de un gradiente de potencial. Este gradiente de potencial resulta a partir de la presencia de oxidantes en el bulk cuya velocidad de consumo dentro de la grieta es mayor que su velocidad de transporte hacia

ella, resultando en un agotamiento de oxidante en la grieta y un menor potencial de corrosión.

Tales macroceldas obstruidas requieren solo de una geometría de grieta restringida; ningún esfuerzo o avance de grieta se requiere para el flujo de corriente iónica, o la formación de un química obstruida.

En sistemas con agua a alta temperatura, el modelo de deslizamiento- ruptura de película-oxidación(S/FR/O) ha sido extensamente explicado por Ford y Andresen.⁵

Mientras muchos sistemas EAC ("Environmental Assisted Cracking") dependen de las mediciones de corrientes de disolución durante la repasivación, el modelo S/FR/O no requiere disolución anódica y reacciones catódicas separadas ya que el proceso de ruptura de película y reformación es aplicable también a medios ambientes gaseosos como a vapor. En efecto el proceso continuo EAC desde agua a alta temperatura (200°C-360°C) a vapor (>400°C) puede ser explicado por el cambio desde un avance de grieta dominado por disolución a bajas temperaturas a un proceso de avance de grieta controlado por oxidación a alta temperatura.

Para entender con exactitud y lograr modelar sistemas de punta de grieta se han desarrollado y probado una variedad de hipótesis relacionadas al flujo de corriente iónica dentro de las grietas. A continuación se señalan algunos de los conceptos más novedosos obtenidos a partir de evidencia experimental de la más reciente.

- **El potencial de corrosión es más importante que la concentración de oxidante.**

Actualmente es reconocido que el potencial de corrosión es un parámetro más importante que la concentración de oxidantes para la química de grieta y el avance de éstas. Este concepto es particularmente importante cuando muchas especies oxidantes y reductoras están presentes en solución, como en el caso de la coraza de reactores nucleares donde la radiólisis produce una sopa de radicales de vida corta y electrones solvatados, de esta forma, el efecto de estas especies sobre la química de grieta puede ser comprendido en su totalidad en el potencial de corrosión del sistema.

- **El potencial de corrosión dentro de la grieta es siempre bajo.**

El rol del potencial de corrosión en la química de grieta y en la velocidad de crecimiento de éstas es similar en general para una amplia variedad de materiales como los aceros inoxidable, las aleaciones base níquel y aceros al carbón incluyéndolos en condiciones de irradiación. Lo anterior no es una sorpresa ya que el potencial de corrosión en superficies externas es usualmente dominado por las reacciones O_2-H_2O y H_2-H_2O , y un potencial de corrosión bajo es mantenido en el interior de la grieta debido a que la cinética del consumo de O_2 en agua a alta temperatura es muy rápida comparada con la cinética de difusión.

- **Química ocluida de grieta.**

Mientras el potencial de corrosión en la grieta es esencialmente bajo, la presencia de oxidantes en el agua del bulk provoca incrementos de tal potencial. Lo

anterior causa que la corriente iónica fluya en la solución (asociado con el flujo consecuente de electrones en el metal) la cual incrementa la concentración de aniones en la grieta. La presencia de aniones como Cl^- y SO_4^{2-} , en concentraciones por debajo que las de OH^- , provocan la acidificación dentro de la grieta ya que la electroneutralidad requiere que tales aniones sean balanceados en carga con cationes, de los cuales el principal constituyente es el H^+ . Sin embargo, en agua absolutamente pura, la química de grieta no puede cambiar a ácida ya que no existe ningún anión extraño (que no sea OH^-) para balancear en carga al H^+ , y entonces la relación entre OH^- y H^+ es controlada por la constante de disociación del agua.

Aumentos en la concentración de aniones en grietas y fisuras en BWR (Boiling Water Reactor) con agua bajo condiciones de aireación diferencial han sido evaluados en pruebas de simulación a temperatura ambiente, por modelado analítico y por micromuestreo de soluciones en la grieta que crece. De acuerdo a lo anterior, los resultados del micromuestreo muestran que las concentraciones de cloruros, bromuros y sulfatos son de 20 a 30 veces más grandes que en el bulk.

- **Gradientes excesivos en potencial y química limitada a la región de boca de grieta.**

Los cambios de la química en el interior de una grieta están relacionados con una geometría que promueve un restringido transporte de masa, de tal forma que los oxidantes son consumidos dentro de la grieta. En efecto, la química de la grieta prácticamente no se ve afectada si el avance de grieta se da o no, debido a que tal avance se da a partir de la exposición de metal desnudo en la punta de ésta, lo cual representa solo una pequeña fracción del área cercana a tal punta, de tal forma que mientras una caída local de potencial de 50 a 100 mV puede ocurrir en el metal

desnudo, el potencial de corrosión superficial promedio es modificado solo unos cuantos milivolts lo cual es una cantidad muy pequeña comparada con la diferencia de potencial elevada, mayor de 600 mV, cerca de la boca de grieta.

En agua a alta temperatura el oxígeno se consume rápidamente y existe evidencia reciente que muestra que el gradiente de potencial que promueve la química de grieta es desarrollado cerca de la boca de ésta; lo anterior es cierto para una grieta pequeña dado su elevada relación de aspecto (generalmente $> 1000:1$), con transporte de masa más restringido por la complejidad de la forma de grieta y la presencia de óxidos densos. Excepto bajo condiciones extraordinarias de convección, el gradiente en la concentración de oxidantes, el potencial de corrosión y la química resultante se dan en una distancia pequeña cerca de la boca de grieta.

De forma conceptual la evaluación de la química de grieta seguida de un cambio de agua deaireada a aireada ocurre como sigue. El potencial, ya sea en el interior o en el exterior de la grieta es modificado de tal forma que el potencial superficial externo comienza a incrementarse. Este cambio crea un gradiente de potencial grande en la boca de grieta, el cual se hace más pequeño conforme el O_2 se difunde dentro de la grieta. Sin embargo, el consumo de oxígeno es rápido en grietas estrechas, teniéndose un concentración cero dentro de la grieta. Este gradiente de potencial causa un flujo de corrientes iónicas las cuales, por definición, causan una migración de especies iónicas hacia el gradiente incrementando su concentración. Este bombeo de iones continúa para incrementar la concentración aniónica, aunque solo sobre las dimensiones del mismo gradiente, donde la corriente iónica fluye.

Eventualmente, el flujo proveniente de tal bombeo de iones es balanceado por el flujo difusivo en sentido contrario de esas especies manteniéndose entonces una concentración de aniones estable en el final de la grieta. Conforme tal estado estable

está siendo alcanzado, un gradiente de concentración se desarrolla entre el lugar de bombeo de iones en la grieta y el resto de ésta. Este gradiente de concentración provoca un flujo difusivo, de tal forma que la concentración aniónica en el resto de la grieta es lentamente elevado, produciendo una concentración constante.

De esta forma, la electroneutralidad debe ser mantenida en la grieta como resultado de las reacciones que son el origen del gradiente de potencial, esto es, la reducción del oxígeno sobre las superficies externas ($O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$) y principalmente la reacción de oxidación del hidrógeno molecular sobre las superficies internas ($H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$), por lo que las reacciones de disolución del metal juegan un papel muy pequeño.

La solubilidad de los iones metálicos es muy pequeña en agua neutra a 288°C, de tal forma que los iones metálicos se hidrolizan produciendo H^+ ($Ni^{2+} + 2H_2O \rightarrow NiO + 2H^+$). Algunos aniones como el cloro y el sulfato, en el agua exterior a la grieta, participan con los iones hidróxido formando parte del flujo de corriente iónica hacia la grieta. Sin embargo, dentro de la grieta el ión obtenido en primer lugar es el H^+ (que también contribuye a la corriente iónica), de tal suerte que el balance de carga de los aniones como el cloruro ocurre en primer lugar por los iones H^+ .

- **El pH en la punta de grieta y las especies adsorbidas parecen ser los parámetros fundamentales en la repasivación.**

Ya que no se observa el mismo comportamiento en $NaHSO_4$ como en H_2SO_4 , es claro que los cambios de pH son responsables, y no la presencia del sulfato por sí mismo ni los cambios en el potencial de corrosión, en la repasivación en estas condiciones.

Los efectos del pH no están limitados a condiciones ácidas ya que también incrementos en la alcalinidad permiten velocidades considerables de avance de grieta. Mientras que el avance de grieta ha sido relacionado cuantitativamente a las velocidades de oxidación y de repasivación; otros factores junto con los cambios de pH son también importantes, por ejemplo, la presencia de sulfuro en exceso, cerca de 50 ppm el cual se adsorbe superficialmente e inhibe la repasivación de aceros inoxidables y aleaciones base níquel.

El fenómeno de EAC en forma acelerada bajo las condiciones anteriores (fig10) ocurre en ausencia de cualquier tipo de gradiente de potencial, demostrando nuevamente la naturaleza diferente de las corrientes de disolución de microcelda en la punta de grieta de las corrientes de macrocelda.

Mientras las regiones de estabilidad de Fe^0 y Cr^0 están muy lejos por debajo de la línea $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ la región de estabilidad del Ni^0 está muy cerca de dicha línea en agua a alta temperatura bajo condiciones neutrales a alcalinas. La fugacidad crítica del hidrógeno varía con la temperatura, y puede ser difícil de ser alcanzada a temperaturas $\approx 330^\circ\text{C}$. De esta forma, como fue originalmente propuesto por Smialowska,³⁹ el incremento en la fugacidad del hidrógeno causa que el potencial de corrosión disminuya en la región de estabilidad del níquel. Cuando una aleación alta en níquel se encuentra en la región de estabilidad de Ni^0 , existe una pequeña necesidad de contar con la pasividad, y estudios de repasivación muestran velocidades de disolución cada vez más pequeñas con el incremento de H_2 . De esta forma, las velocidades de crecimiento de grieta deben también decrecer con el incremento en la concentración de H_2 , como ha sido reportado.

- **El papel de la convección sobre el potencial de corrosión y el avance de grieta.**

Las velocidades en un fluido pueden incrementar el potencial de corrosión sobre las superficies metálicas, particularmente cuando la difusión de O_2 es limitada, como usualmente ocurre en tales condiciones donde se pueden registrar concentraciones tan bajas como de 20 ppb. En tal caso, el fenómeno de convección disminuye el espesor de la capa límite de líquido estancado, acortando la trayectoria de difusión e incrementando el flujo de oxígeno a la superficie. Bajo tales condiciones una elevación en el potencial de corrosión de más de 300 mV se ha observado en diferentes casos.

Sin embargo, se ha propuesto que cualquier incremento en el potencial no debería tener algún efecto adverso sobre la velocidad de crecimiento de grieta. Aunque el potencial es un parámetro más fundamental en el avance de grieta (esto es, que el avance de grieta ocurre siempre a bajos potenciales como se discutió anteriormente).

Se puede entender entonces que, ya que el transporte de masa por convección es mayor en algunos órdenes de magnitud para la difusión ordinaria o la migración iónica, el efecto de la convección se da meramente en el cambio de la "boca electroquímica de grieta" hacia algún punto en el interior de ésta. Se define a tal boca electroquímica de grieta como el punto de convección cero, ya que cualquier gradiente de potencial que existe a partir de la superficie externa a este punto no tendrá ningún efecto sobre el transporte de masa, esto es, que el flujo másico a partir de este gradiente está completamente descartado que sea por convección.

En la boca electroquímica de grieta, el gradiente de potencial actúa para concentrar aniones y modificar el valor del pH. Así de esta forma, el rol de la convección está limitado a cambiar de lugar la boca electroquímica de grieta a un punto

dentro de la misma, ya que el gradiente de potencial se forma sobre una distancia corta cerca de la mencionada boca; el hecho de que este punto se encuentre en alguna parte próxima a la punta de grieta es irrelevante.

En la condición extrema de convección a lo largo de toda la grieta (incluyendo la punta), se debe estar consciente del hecho que la alta concentración de oxidante y un potencial de corrosión elevado en la punta de grieta podrían ser nocivo y dramáticamente aumentar las velocidades de crecimiento de grieta.

Los puntos mencionados anteriormente indican que ni el potencial de corrosión, ni los gradientes de potencial, representan parámetros fundamentalmente responsables del avance de grieta, en contraste con su papel verdaderamente dominante en la química de grieta.

Claramente, corrientes elevadas de unión entre cátodos locales y áreas donde la ruptura de película ocurre, no tienen efecto sobre el avance de grieta en el medio con alto contenido de oxígeno. De esta forma, la reacción catódica, que balancea al sistema, no parece ser un factor que limite la disolución o la repasivación, debido a la gran relación de área catódica y anódica en la punta de grieta.

1.7 Métodos Tradicionales para la Evaluación de SCC.

Las pruebas para la evaluación del fenómeno SCC se puede clasificar en diferentes categorías:

- Pruebas en especímenes lisos con carga constante.
- Pruebas con especímenes preagrietados con carga constante.
- Pruebas a velocidad de deformación constante. (SSRT)

La estandarización de los métodos anteriores en Estados Unidos se inició en 1960 por la ASTM, NACE y por el gobierno federal de dicho país; tal estandarización también se realizó en Europa. Actualmente, los métodos son regulados por la Organización Internacional de Estandarización (ISO).

En general existen factores importantes que deben considerarse para llevar a cabo las pruebas de evaluación de este fenómeno:

- La composición del medio de prueba debe permanecer constante durante el desarrollo de la prueba.
- Los materiales utilizados en los componentes de los sistemas de prueba deben ser resistentes al ataque corrosivo del medio utilizado.
- Los aditamentos para producir la carga en los especímenes de prueba no deben sufrir pérdida alguna de sus propiedades mecánicas.
- Debe de evitarse la formación de pares galvánicos entre el espécimen de prueba y los aparatos utilizados en las pruebas.

Las pruebas para predecir la resistencia de un material a SCC en determinadas condiciones deben de realizarse obviamente con el medio, la magnitud y tipo de esfuerzos a los que estará sometido tal material. Los resultados obtenidos de estos métodos están fuertemente influenciados por aspectos mecánicos de la prueba, como son el método de carga y el tipo de espécimen utilizado. Estos aspectos mecánicos tienen efectos variables sobre la iniciación y propagación de tiempos de vida y pueden también influir en la determinación de un esfuerzo crítico.

1.7.1 Pruebas a Carga Constante vs Pruebas a Deformación Constante.

Las pruebas a deformación constante son ampliamente utilizadas debido a la variedad y simpleza de los dispositivos empleados para realizar tales pruebas. Sin embargo, presentan el problema de reproducibilidad pobre en los resultados. Este tipo de pruebas son conocidas también como pruebas de carga decreciente debido a que después del inicio de SCC en especímenes pequeños el esfuerzo disminuye en la sección expuesta más gruesa. Lo anterior resulta a partir de la abertura de grieta bajo la concentración elevada de esfuerzos en la punta de ésta causando que el tipo de deformación cambie de elástica a plástica, con una consecuente reducción en la carga inicial.

La comparación de la tendencia del esfuerzo en pruebas con deformación constante con aquellas a carga constante revela que ningún método de carga provee una prueba a esfuerzo constante después de que el crecimiento de microgrietas ha ocurrido. Las pruebas a carga constante verdadera (carga muerta) provocan un incremento en los niveles de esfuerzo conforme la fractura se da, y fácilmente conducen a falla temprana con fractura completa.

Muchas pruebas llamadas de deformación constante, como en el caso de un anillo, en realidad no lo son debido a que una cantidad significativa de energía de deformación elástica puede estar contenida en el sistema de prueba.

Los patrones de corrosión sobre el espécimen de prueba, particularmente el número y la distribución de grietas, pueden modificar la precisión de los resultados obtenidos por ambos métodos. Cuando se tiene presencia de grietas cerca una de otra, sus concentraciones de esfuerzo individuales interactúan y son relajadas; consecuentemente, no hay una concentración de esfuerzos suficiente en las pruebas a deformación constante para promover SCC, evitando que el espécimen sufra ruptura. Sin embargo, bajo carga constante el crecimiento de muchas grietas continúa provocando entonces la ruptura del espécimen de prueba.

1.7.2 Doblez vs Tensión Uniaxial.

Históricamente, el método usado más extensamente es el que utiliza el doblez con el fin de promover condiciones de deformación constante. Este método es versátil debido a la variedad de técnicas simples que pueden utilizarse en la mayoría de los productos metálicos con un sin número de medios ambientes.

El estado de esfuerzos en un espécimen doblado es más complejo que el que se presenta en sistemas con tensión unidireccional. Teóricamente, el esfuerzo tensil es uniforme a lo largo de la sección transversal en el espécimen de tensión, excepto en esquinas de secciones rectangulares, pero el esfuerzo tensil en especímenes doblados varía a lo largo del espesor.

El esfuerzo tensil es máximo sobre la superficie convexa y decrece hasta cero en el eje neutral. Éste entonces cambia a cierto nivel, el cual alcanza un valor máximo sobre la superficie cóncava. De esta forma, solo cerca del 50% de la superficie metálica se encuentra bajo tensión, y el esfuerzo puede variar desde el valor máximo hasta cero dependiendo del sistema de esfuerzo.

A continuación se presentan las características generales de cada una de las pruebas para la evaluación de SCC de acuerdo a la clasificación mencionada anteriormente.

1.7.3 Pruebas a Carga Constante con Especímenes Lisos.

Los especímenes para este tipo de pruebas pueden ser divididos en tres categorías generales: especímenes de deformación elástica, especímenes de deformación plástica y especímenes de esfuerzos residuales.

1.7.3.1 Especímenes con Deformación Elástica.

Para controlar el esfuerzo tensil superficial aplicado por la carga de deformación, ésta es usualmente restringida al rango elástico para el material de prueba, la magnitud del esfuerzo aplicado puede ser calculada a partir de la deformación medida y del módulo de elasticidad. En pruebas a carga constante, la carga es medida directamente y el esfuerzo es calculado utilizando la fórmula apropiada para el tipo de espécimen y para el método de carga. Las celdas de carga o anillos calibrados son útiles en el monitoreo del cambio de la carga durante la prueba. Se mencionan a continuación los diferentes tipos de especímenes que corresponden a esta clasificación.

- **Viga Doblada.**

Este tipo de configuración es utilizada para secciones extruidas, placas u hojas metálicas de las cuales se pueden obtener especímenes de sección transversal rectangular; sin embargo, también puede aplicarse a materiales colados, tubería o especímenes maquinados de sección circular. Este método se aplica a especímenes en los cuales no se excede el valor de fluencia.

Los especímenes son probados en condiciones de deformación constante a pesar de que también puede utilizarse el modo de carga constante. En este último, los cambios locales en la curvatura del espécimen cuando ocurre la fractura resultan en cambios en el esfuerzo y la deformación durante la propagación de grieta. El esfuerzo de prueba en este sistema es determinado como el esfuerzo máximo superficial existente al inicio de la prueba, esto es, antes de la aparición de SCC.

Algunas configuraciones de este tipo de especímenes se presenta en la figura 11 y se encuentran descritos en la norma ASTM G39. En general los tipos de especímenes pueden ser:

- a) Cargados en dos puntos, los cuales pueden ser empleados en materiales que no se deforman plásticamente cuando el dobléz es $(L-H)/H \approx 0.01$.
- b) Cargados en tres puntos. Soportados al final del dobléz y provocando tal deformación con un tornillo provisto de una esfera metálica contra la parte central del espécimen. En este sistema el esfuerzo máximo se tiene en el centro de la probeta disminuyendo hacia los extremos.

Los especímenes cargados en dos o cuatro puntos son preferidos sobre éstos, debido a que en este tipo de sistemas se presentan problemas de corrosión por hendiduras en el soporte central invalidando los resultados obtenidos con éste método.

c) Cargados en cuatro puntos. Son cortes planos típicamente de 25 a 51 mm de ancho por 254 mm de largo. El espesor está definido por las propiedades mecánicas del material. En este sistema, el máximo esfuerzo se tiene entre los puntos de contacto de los soportes interiores, el esfuerzo decrece linealmente hasta cero en los soportes superiores. Este tipo de configuración es preferida sobre las de dos y tres puntos debido a la posibilidad de tener áreas de prueba mayores y distribución uniforme de esfuerzos.

d) De doble viga soldados. Consisten de dos vigas dobladas unidas por soldadura y dobladas por un dispositivo de dimensiones adecuadas colocado entre ambas. El esfuerzo máximo se tiene en los puntos de contacto del espaciador y las vigas (2 por viga).

e) De doble viga cargado con pasador. Las deflexiones necesarias en las vigas requeridas para obtener el esfuerzo tensil necesario son calculadas por una fórmula y son provocadas apretando los pasadores adecuadamente.

f) Con viga de momento constante. Se considera este tipo cuando existe un momento constante entre los extremos de la viga cuando ésta es doblada. Este doblez produce esfuerzos iguales a lo largo de la longitud del espécimen. Este tipo de sistema ofrece la ventaja de tener una área de prueba aceptable del material en condiciones estables de esfuerzo. El esquema se muestra en la figura 12.

- Anillos Tipo C

Este tipo de configuración es versátil, económica y ofrece buena reproducibilidad en los resultados de susceptibilidad de SCC. Puede ser utilizado para trabajar con diferentes tipos de materiales y medios especialmente en tuberías y en pruebas de geometría transversal corta. El anillo en C es un espécimen típicamente de deformación constante donde el esfuerzo tensil es producido en el exterior del anillo por medio de un sistema de presión con una tuerca y tornillo en el centro del espécimen. También pueden cargarse desde dentro colocando las tuercas en el interior del anillo. El esfuerzo sufre una variación en la circunferencia desde cero en cada región cercana a los orificios de entrada del tornillo hasta un valor máximo en la mitad del arco opuesto a la discontinuidad del anillo.

Generalmente este tipo de sistemas se pueden someter a tensión con facilidad y precisión. El método más común de carga que ofrece buenos resultados es el de colocar micromedidores de desplazamiento para asegurar que la deformación aplicada corresponda al esfuerzo deseado en el anillo. La norma ASTM G38 considera este procedimiento. Este tipo de configuración se muestra en la figura 13.

- Anillos Tipo O.

Son utilizados para desarrollar esfuerzos circunferenciales en lugares en especial para la evaluación de materiales con configuraciones parecidas a los anillos tipo C. Este tipo de sistema es sujeto a esfuerzo colocando en el anillo un tapón, maquinado de acuerdo al nivel de esfuerzo que se desea alcanzar, de diámetro mayor a éste, el cual somete al anillo a una cierta deformación y por lo tanto a un nivel de esfuerzo determinado. El ancho del anillo no debe de ser mayor de cuatro veces el espesor de la

pared, en orden a garantizar la uniformidad máxima del esfuerzo circunferencial desde la línea central del anillo hasta los lados de éste.

- **Especímenes de Tensión.**

Especímenes utilizados para determinar propiedades tensiles en aire son bien adaptados para determinar susceptibilidad a SCC según la norma ASTM G 49. Cuando se utilizan cargas uniaxiales en tensión, el patrón de esfuerzo es simple y uniforme, y la magnitud del esfuerzo aplicado puede ser calculada adecuadamente. Los especímenes de este tipo pueden ser sujetos a tensión ya sea a carga constante, deformación constante o a carga y deformación en incremento.

Esté tipo de prueba es uno de los más versátiles en la evaluación de SCC debido a la flexibilidad en el tipo y tamaño de especímenes utilizados, procedimientos de carga y rango del nivel de esfuerzo. El método permite la exposición simultánea de especímenes sin tensión a un medio comparando los resultados obtenidos con especímenes del mismo material sujetos a tensión en las mismas condiciones con el fin de comparar los efectos reales de SCC y de la sobrecarga.

Un amplio rango de tamaños de especímenes de prueba pueden ser utilizados, dependiendo en primer lugar de las dimensiones del producto a ser probado. Aunque los especímenes grandes pueden ser más representativos para la mayoría de las estructuras, ellos no pueden ser obtenidos de algunos tipos de materiales cuyas configuraciones sean pequeñas. Especímenes de sección transversal pequeña son ampliamente utilizados ya que presentan una buena sensibilidad al inicio de SCC, usualmente obteniéndose de estos resultados rápidos y con buena reproducibilidad.

Los especímenes de tensión que presentan en su geometría muescas también son útiles en el estudio de la corrosión bajo esfuerzo y en la evaluación de la resistencia a la fragilización por hidrógeno. La presencia de la muescas induce un estado triaxial de esfuerzo en la punta de ésta, el cual actúa como un concentrador de esfuerzos que depende de la geometría de la muesca. La ventaja que supone la utilización de dichos especímenes es la rapidez y facilidad de localización de la fractura.

Los especímenes de tensión pueden estar sujetos a un amplio rango de estados de esfuerzo asociados ya sea a condiciones de deformación plástica o elástica. Ya que el sistema de esfuerzo se intenta sea totalmente uniaxial, salvo el caso de los especímenes con muesca, se debe tener mucho cuidado en el diseño y construcción de los aparatos encargados de aplicar la carga así como también en el maquinado de las probetas de prueba con el fin de evitar la presencia de otros estados de esfuerzo que influyan de forma negativa en los resultados.

El método más simple para aplicar la carga se da utilizando un peso muerto sujeto a uno de los extremos del espécimen con la ayuda de una polea. La ventaja de éste tipo de sistemas es que presentan una carga constante durante el desarrollo de las pruebas. Un sistema de carga constante puede ser modificado utilizando un anillo calibrado, este tipo de sistema, utilizado en primer lugar para calibrar aparatos de tensión, se ha modificado para la evaluación de SCC, teniéndose así un aparato simple, compacto y de fácil manejo para la aplicación de carga axial como se muestra en la figura 14.

- Especímenes Tuning Fork.

Los especímenes de este tipo son utilizados para fines especiales con numerosas modificaciones. En Europa, comúnmente, el metal es deformado hasta el rango plástico, y los esfuerzos y las deformaciones usualmente no son medidos a diferencia con Estados Unidos donde tales deformaciones y esfuerzos son registrados.

Estos especímenes son sujetos a tensión doblando las puntas de éstos y someténdolas a deformación con tornillos colocados en los extremos de sus puntas. El grado de deformación que se tiene se calcula mediante la expresión

$$S = A \Delta t \quad (1.4)$$

donde S es el esfuerzo máximo de tensión en los extremos, A es una constante de calibración, Δ es la distancia total cerrada entre los extremos de la probeta y t es el espesor de los extremos.

El esfuerzo sobre especímenes con extremos rectos es mayor sobre un área pequeña en la base del extremo, mientras que con extremos modificados el esfuerzo máximo se extiende uniformemente a lo largo de la sección deformada. La configuración de los especímenes se muestra en la figura 15.

1.7.3.2 Especímenes con Deformación Plástica.

Numerosas pruebas de SCC son llevadas a cabo con especímenes deformados plásticamente, debido a que la manufactura de este tipo de especímenes es simple y económica. Un aspecto ventajoso de estos sistemas de prueba es la facilidad en la obtención de resultados en materiales sujetos a condiciones extremas de SCC.

Las pruebas de este tipo son llamadas de "screening" y son utilizadas para detectar diferencias importantes entre la resistencia de una aleación a SCC en condiciones ambientales severas y diferentes aleaciones en el mismo ambiente. Estas pruebas en ocasiones son muy severas y por tanto no recomendables para ciertas aplicaciones.

Los especímenes considerados en esta categoría son los doblados en U los cuales son barras rectangulares dobladas aproximadamente 180° al rededor de un determinado radio y mantenidas de ésta forma en condición de deformación plástica durante la prueba. La estandarización para este tipo de pruebas se tiene en la norma ASTM G 30. Los dobleces de menos de 180° son utilizados también, pero el término doblez en U se da siempre en condiciones de deformación plástica. La figura 16 muestra los diferentes tipos de configuración de este tipo de pruebas.

Pueden ser utilizados materiales que puedan soportar una deformación plástica sin presentar fractura. Los especímenes pueden obtenerse de placas, alambre, barras e incluso partes soldadas.

Una aproximación adecuada a la deformación aplicada puede obtenerse por la expresión

$$\epsilon = t/2R \text{ cuando } t < R \quad (1.5)$$

donde t es el espesor del espécimen y R el radio de curvatura en el punto de interés.

1.7.4 Pruebas a Carga Constante con Especímenes Preagrietados.

El uso de especímenes preagrietados está basado en el concepto que estructuras grandes con componentes delgados son susceptibles a presentar defectos caracterizados por la aparición de grietas.

Los especímenes preagrietados son ilustrados esquemáticamente en la figura 17 donde están clasificados de acuerdo a los métodos de carga junto con la relación que éstos presentan con el factor de concentración de esfuerzo conforme la corrosión bajo esfuerzo progresa.

Las configuraciones más utilizadas en estas pruebas son:

- Especímenes doblados en cantilever.

Han sido utilizados en pruebas a carga constante (incremento de K) en la caracterización de aceros de alta resistencia y aleaciones de titanio³⁷, se muestra en la figura 18(a) el tipo de espécimen utilizado en este caso.

La siguiente ecuación es una expresión para la intensidad de esfuerzos en una barra rectangular sometida a doblez puro y es válida sobre un amplio rango de valores de a/W . La ecuación solo aplica para el modo de carga I.

$$6M/BW^2(2W/\pi a \tan \pi a/2W)^{1/2} \\ \times [0.923+0.199(1-\sin \pi a/2W)/(\cos \pi a/2W)] \quad (1.6)$$

donde M es el momento de doblez aplicado, B el espesor del espécimen, W es la profundidad del espécimen y a es la profundidad de la muesca junto con la grieta.

Las ecuaciones siguientes fueron determinadas para el doblez del cantilever a partir de una ecuación polinomial para el ajuste experimental obtenido. Tales valores experimentales coinciden de buena forma con los obtenidos de la ecuación 1.6 para un doblez puro, siempre y cuando el estado de esfuerzo en la punta de grieta difiera para el doblez del cantilever.

Las mediciones del crecimiento de grieta pueden realizarse con ayuda de un clip gage en conjunto con las calibraciones de abertura de grieta dadas anteriormente.

- Especímenes Compactos Modificados.

Están referidos como especímenes IT-WOL o WOL. Aunque son utilizados frecuentemente con carga de desplazamiento constante, también se han utilizado en condiciones de carga constante. La configuración de los especímenes se tiene en la figura 18(b). Las ecuaciones siguientes pueden ser útiles para calcular los niveles de concentración de esfuerzo y los desplazamientos de abertura de grieta para el

preagrietado por fatiga y para pruebas de inicio de SCC. Estas ecuaciones están basadas en condiciones de frontera determinadas para este tipo de configuración geométrica.

$$K_{i0} = P(2 + a_0/W)/B\sqrt{W(1 - a_0/W)^{1/2}} \\ \times [1.308 + 5.278(a_0/W) - 19.67(a_0/W)^2 \\ + 24.57(a_0/W)^3 - 10.27(a_0/W)^4] \quad (1.7)$$

$$2V_0 = (P/EB) e^x \quad (1.8)$$

$$\text{donde } x = (1.830 + 4.307(a_0/W) + 5.871(a_0/W)^2 - 17.53(a_0/W)^3 + 14.57(a_0/W)^4)$$

$$2V_{LL} = 2V_0 \times (e^y/e^x) \quad (1.9)$$

$$\text{donde } y = (1.623 + 3.352(a_0/W) + 8.205(a_0/W)^2 - 19.59(a_0/W)^3 + 15.23(a_0/W)^4)$$

$$K_{II} = [E(2V_{LL})(2 + a_1/W) / \sqrt{W(1 - a_1/W)^{3/2}}] \\ \times [(1.308 + 5.278(a_1/W) - 19.67(a_1/W)^2 \\ + 24.57(a_1/W)^3 - 10.27(a_1/W)^4) / e^y] \quad (1.10)$$

donde K_{i0} es la intensidad inicial deseada, a_0 es la longitud de grieta inicial, P es la carga calculada para producir K_{i0} con cierto valor de a_0 medido, W es el ancho de la red del espécimen medido a partir de la línea de carga, K_{II} es la intensidad de esfuerzo después del intervalo de tiempo, a_1 es la longitud de grieta después del intervalo y $2V_{LL}$ es el desplazamiento total de abertura de la boca de grieta en la línea de carga.

- **Especímenes de Doble Viga.**

Son también conocidos como especímenes de viga en doble cantilever; son similares a los especímenes compactos modificados y gracias a sus dimensiones son recomendadas para estudiar crecimiento de SCC a diferentes valores de K. El menor peso de los especímenes permite una mayor versatilidad para llevar a cabo pruebas en secciones delgadas en materiales con espesores moderados. Son utilizados en pruebas con carga constante así como también en pruebas a desplazamiento constante, la configuración geométrica se muestra en la figura 18(c).

Una configuración alternativa de estos especímenes se ha desarrollado para secciones delgadas de aceros aleados. Estos especímenes han sido utilizados para determinar el efecto de la dureza de aceros de baja aleación sobre la resistencia a SCC en medios ambientes amargos (H_2S).

1.7.5 Pruebas a Velocidad de Deformación Constante (SSRT).

El método más recientemente desarrollado para acelerar el proceso de SCC en pruebas de laboratorio involucra la aplicación de un velocidad de deformación lenta a cierto tipo de especímenes durante su exposición al medio ambiente agresivo. La aplicación de deformación constante lenta excediendo el límite elástico del material, permite la aparición confiable de SCC en condiciones adecuadas material-medio ambiente.

Este tipo de pruebas pueden ser utilizadas en diferentes configuraciones de materiales incluyendo partes soldadas. Las pruebas pueden llevarse a cabo en especímenes de tensión, dobléz y en configuración plana, muescada y preagrietada. La principal ventaja de esta prueba es la velocidad con la cual se obtiene la susceptibilidad a SCC de las diferentes combinaciones material-medio ambiente.

La prueba SSRT no se finaliza después de un periodo arbitrario de tiempo. Las pruebas siempre terminan en la fractura del espécimen y el modo de fractura es comparado entonces con el criterio de susceptibilidad a SCC para el material de prueba.

La variable más importante en las pruebas SSRT es la magnitud de la velocidad de deformación. Si ésta es muy elevada, ocurrirá la fractura dúctil antes de que las reacciones de corrosión tomen lugar en el proceso. De esta forma, se deben utilizar velocidades bajas de deformación sin llegar al extremo que se promueva la formación de películas pasivas, que impidan el desarrollo de las reacciones de corrosión, y que éstas permanezcan estables por la no deformación del material.

La reacción de repasivación que es observada a velocidades bajas, y que evita el proceso SCC anódico, no ocurre cuando la fractura es el resultado de la fragilización producida por hidrógeno en el proceso de corrosión. Esta diferencia mecánica puede ser utilizada para distinguir entre procesos anódicos y catódicos de SCC.

Los especímenes de tensión (Norma ASTM E8) son generalmente recomendados para utilizarse en este tipo de pruebas, ya que es fácil el control dimensional, así como la condición de esfuerzos lo cual permite una reproducibilidad más adecuada de los resultados obtenidos con esta configuración.

Cuando se trabaja con especímenes lisos, al principio de la prueba la velocidad de deformación es fácil de determinar, pero conforme la prueba avanza y se presenta la nucleación y grietas en el material, la velocidad de deformación efectiva es desconocida.

Los especímenes mescados o preagrietados pueden utilizarse para restringir la fractura a un lugar conocido; por ejemplo, cuando se somete a prueba una zona afectada por el calor debido a soldadura. Este tipo de configuración también puede ser utilizada para restringir los requerimientos de carga cuando el doblez ofrece beneficios superiores a la carga axial.

Los aditamentos necesarios en los aparatos para realizar este tipo de pruebas son: una celda de prueba donde se contenga el medio agresivo, sistema de carga que permita aplicar los valores requeridos así como las velocidades de deformación adecuadas y software para el almacenamiento de datos y el control de la prueba. Un esquema de una máquina simple utilizada en este tipo de sistemas se muestra en la figura 19.

Históricamente, los principales métodos para la valoración de resultados de SCC en las pruebas SSRT estuvieron basados en el tiempo a falla, el esfuerzo máximo desarrollado en la sección transversal mayor, el porcentaje de elongación, el área cubierta por la curva carga-elongación y la reducción de área.

Para eliminar los efectos de SCC en las pruebas y sólo estudiar los efectos mecánicos, la prueba se lleva a cabo en un medio inerte y la relación del resultado obtenido en el medio agresivo dividida por el resultado del medio inerte es utilizada comúnmente como un índice de susceptibilidad a SCC de cada material. Algunas aleaciones presentan un deterioro rápido en las propiedades mecánicas en contacto con

ciertos medios, cualquier efecto adicional de la deformación mecánica puede ser entonces comparado con un espécimen no deformado expuesto al medio agresivo.

La prueba SSRT es muy eficaz en la comparación de medios ambientes en términos de su capacidad de provocar SCC. Sin embargo, tales comparaciones son difíciles y no muy confiables cuando son aplicadas a grupos de aceros con características diferentes. De la misma forma la prueba SSRT no ofrece resultados útiles en propósitos de diseño. Recientes trabajos, sin embargo, han demostrado que las velocidades promedio de SCC, los esfuerzos límite y las velocidades de deformación críticas pueden obtenerse con técnicas modificadas que involucra el uso de microscopía.¹² Por ejemplo, las velocidades de crecimiento de grieta debidas a SCC pueden ser determinadas a partir de la profundidad de la grieta más larga medida sobre la superficie de fractura de especímenes fallados completamente, o en secciones longitudinales sobre el diámetro de especímenes que no han experimentado falla total dividido entre el tiempo de prueba.

Con especímenes preagrietados, otros métodos pueden utilizarse para monitorear el crecimiento de grieta y de esta forma determinar la velocidad de agrietamiento. El comportamiento de líneas de transporte de acero ha sido estudiado utilizando especímenes preagrietados doblados en cantilever en términos de la velocidad de deformación límite y también de las velocidades de crecimiento de grieta.

Las propiedades de un material como son la tenacidad y la resiliencia, que tienen influencia en la resistencia a SCC, cuando son medidas en una prueba de tensión son eliminadas como factores, de esta forma pueden realizarse comparaciones válidas de aleaciones con estructuras y propiedades mecánicas diferentes.

1.8 Algunos antecedentes del uso de probetas cónicas en la evaluación de SCC y justificación de su uso en el presente trabajo.

El uso de probetas de tensión con configuración geométrica cónica se ha dado principalmente en pruebas a velocidad de deformación constante (SSRT) en la caracterización y resistencia de materiales utilizados en la industria nuclear así como en otros sistemas.

Los estudios realizados con este tipo de especímenes tiene como objetivo obtener el esfuerzo de inicio de grieta debido a SCC así como el crecimiento de grieta en condiciones diversas; desde latón en soluciones amoniacales, cobre en nitritos, acero al carbón en carbonatos-bicarbonatos hasta aceros estabilizados con titanio austeníticos y martensíticos en condiciones de circuitos primarios en reactores nucleares.

Algunos estudios han sido realizados por Yu y Parkins en Inglaterra ⁴⁰ así como Splichal en Checoslovaquia³⁶ como técnicas alternativas en la evaluación clásica mediante probetas cilíndricas de tensión muy utilizadas actualmente.

El ángulo de conicidad crea una variación del esfuerzo a lo largo del espécimen y a partir de una examinación microscópica de la sección longitudinal de éste, la posición en la cual se detectan grietas se asocia a un valor determinado de esfuerzo, conociendo así el esfuerzo asociado con la aparición de grietas debidas a SSC.

Comparado con los especímenes tradicionales cilíndricos, usados comúnmente en pruebas a carga constante o deformación constante, la técnica con especímenes cónicos presenta la ventaja de ahorro en el número de probetas así como del tiempo requerido para la determinación del esfuerzo límite para fractura.

Las grietas debidas a SCC llamadas de no propagación se han observado por debajo del esfuerzo límite, sobre el cual éstas continúan propagándose en condiciones de carga constante o de deformación constante, por lo que puede decirse que el esfuerzo para iniciar las grietas provocadas por corrosión bajo esfuerzo se puede encontrar por debajo del esfuerzo necesario para fractura total. Sin embargo, bajo condiciones de carga dinámica el esfuerzo límite para la propagación de grietas es menor que el obtenido para pruebas estáticas, lo cual es atribuido a la propagación de grietas pequeñas.

Para muchas aleaciones dúctiles que fallan debido a SCC existe evidencia que indica el crecimiento de grietas por coalescencia produciendo grietas de tamaño suficiente de tal manera que se excede el valor de K_{Icc} . Adicionalmente, otros trabajos enfocados al comportamiento de grietas pequeñas muestran que el esfuerzo límite para crecimiento de grieta no garantiza seguridad ingenieril debido a la propagación de grietas pequeñas bajo tal valor límite. De esta forma, el estudio de grietas causantes del fenómeno de SCC y las condiciones mecánicas bajo las cuales se da es importante desde el punto de vista práctico, de aquí la justificación del presente trabajo.

El presente trabajo pretende utilizar una configuración geométrica cónica de probetas en condiciones de carga sostenida, utilizando el sistema de carga propuesto por NACE Norma TM-0177-90 A⁴³; el cual es diferente al método reportado a velocidad de deformación constante, cuyos resultados presentan buena reproducibilidad en comparación con los obtenidos con especímenes cilíndricos. Lo anterior se realiza con el fin de verificar, como se mencionó, la reproducibilidad y ahorro económico que supone el uso de este tipo de probetas, precisamente con la norma NACE TM-0177⁴³ la cual es utilizada en gran medida para evaluar la resistencia a SSC en materiales destinados a operar en condiciones amargas, en este caso el acero TRC-110 producido en Tubos de Acero de México.

Capítulo 2

Desarrollo Experimental

2.1 Selección y Caracterización del Material.

2.1.1 Criterio de Selección.

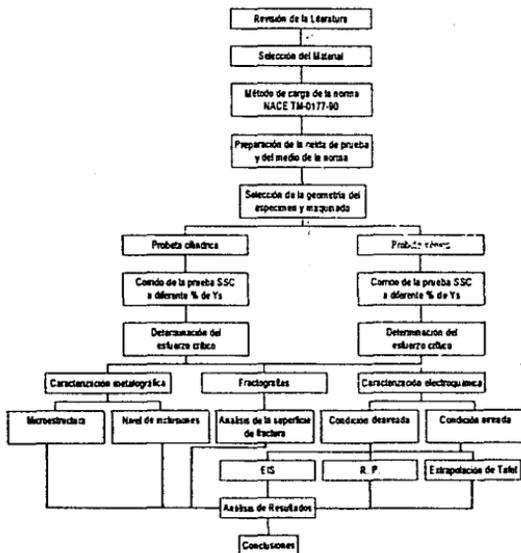
El material utilizado en el presente trabajo es de fabricación exclusiva de Tubos de Acero de México S.A. para su exportación y consumo nacional. Es empleado en la industria petrolera debido a su buena resistencia a la corrosión y elevadas propiedades mecánicas en ambientes en los cuales se presentan condiciones amargas de operación, tanto en el transporte de hidrocarburos como en la perforación de pozos.

Sin embargo, debido a que es un material de reciente fabricación en la planta, es necesario caracterizarlo a diferentes porcentajes del límite elástico al cual es sometido comúnmente en pruebas de laboratorio (85%). De ahí que en este trabajo se someta a condiciones de esfuerzo superiores a tal valor; esto es, prácticamente alcanzando el valor del límite elástico bajo condiciones de carga sostenida proporcionadas por el método de anillos de la norma NACE TM-0177-90 tanto en probetas cilíndricas como en la configuración cónica propuesta.

El material utilizado según la clasificación de TAMSA es:

- Acero: 953/TRC-110.
- Orden de Producción: 8784.
- Coladas: 97289, 97288.
- Tubería: Casing 244.47 mm (ϕ) x 13.84 mm (espesor).

2.1.2 Diagrama de Flujo del Método Experimental.



2.1.3 Secuencia de Trabajo.

Se probaron 10 especímenes cilíndricos en diferentes condiciones de esfuerzo en el medio de norma a 87, 90, 95 y 100% del esfuerzo de fluencia con el fin de determinar el esfuerzo crítico del material. De la misma forma, con el fin de comparar los resultados obtenidos con las probetas cilíndricas se probaron 5 probetas cónicas al 95 % del esfuerzo de fluencia en el diámetro más pequeño (D_0); para de esta forma tener una distribución de esfuerzos a lo largo de la sección de prueba y determinar el esfuerzo crítico y compararlo como se mencionó con el obtenido con la configuración cilíndrica.

2.1.4 Composición Química.

Se muestra a continuación la composición química del acero empleado en el presente trabajo:

COMPOSICION QUIMICA ACERO 953/TRC-110													
Colada No.	C	Mn	Si	P	S	Mo	Cr	V	Ni	Cu	Sn	Al	Ca
97288	0.22	0.43	0.27	0.007	0.001	0.65	1.02	0.02	0.05	0.13	0.007	0.019	0.002
97288	0.23	0.43	0.27	0.007	0.001	0.65	1.02	0.02	0.05	0.13	0.007	0.019	0.002
97288	0.22	0.43	0.27	0.007	0.001	0.65	1.03	0.03	0.05	0.13	0.007	0.019	0.0023
97289	0.22	0.41	0.25	0.006	0.001	0.65	1.01	0.02	0.05	0.11	0.006	0.02	0.0024
97289	0.22	0.41	0.26	0.006	0.001	0.65	1.00	0.02	0.05	0.11	0.006	0.02	0.0027
97289	0.22	0.40	0.24	0.006	0.001	0.65	1.02	0.02	0.05	0.1	0.006	0.02	0.0022
97289	0.22	0.41	0.23	0.006	0.001	0.64	1.00	0.02	0.04	0.1	0.006	0.02	0.0022
97289	0.22	0.41	0.23	0.006	0.001	0.65	1.01	0.02	0.05	0.1	0.006	0.019	0.0022
97288	0.23	0.43	0.27	0.007	0.001	0.68	1.03	0.02	0.05	0.13	0.007	0.019	0.0022

OP: 8784
Tubería: CAS 244.5 x 13.84 mm

2.1.5 Propiedades Mecánicas.

PROPIEDADES MECANICAS ACERO 953/TRC-110									
Colada	Probeta	OP	YS		TS	Elong. % 2"	Dureza (HRc)	Impacto*	
			Kg/mm ²					°C	Valor
97288	3673	8784	78.6	86.5	31	24	0	21.16	
97288	3674	8784	85.8	92.3	30	27	0	20.50	
97288	3675	8784	80.6	88.2	31	24	0	20.90	
97289	3981	8784	81.9	87.7	32	25	0	22.83	
97289	3982	8784	81.2	88.9	32	24	0	23.66	
97289	3985	8784	79.8	85.8	33	24	0	23.20	
97289	3987	8784	77.7	85	33	24	0	22.66	
97289	3989	8784	80.4	86.9	33	25	0	24.16	
97288	3991	8784	79.8	87.1	33	25	0	23.16	
Tubería de 244,5 x 13,84 mm * Valores longitudinales (Joules)									

2.1.6 Caracterización Metalográfica.

El análisis metalográfico del material se realizó en las probetas con número 3987, 3988, 3991, 2068, 3992, en dirección transversal y longitudinal siguiendo la metodología clásica:

- Corte y desbaste grueso.
- Desbaste fino.
- Pulido a espejo.
- Ataque Químico.
- Fotografía.

2.1.7 Caracterización Electroquímica.

La caracterización electroquímica del acero TRC-110 se realizó elaborando curvas de polarización, pruebas de impedancia electroquímica y resistencia a la polarización después de la primera hora de saturación con H_2S .

- **Curvas de Polarización.**

Fueron elaboradas en el medio de la norma NACE TM-0177-90 y en condiciones aireadas en la misma solución, ambas en condiciones sin carga; con el fin de reconocer la influencia del oxígeno en el sistema. Las curvas fueron realizadas con un potencióstato-galvanostato Vimar PG-2EV.

Se obtuvieron curvas de polarización completas con barrido anódico y catódico de +/- 800 mV respecto al potencial de reposo; para realizar la técnica de resistencia a la polarización se aplicó un sobrepotencial de 200 mV en sentido anódico y catódico respecto al potencial de corrosión. Con ayuda de las técnicas anteriores junto con la extrapolación de Tafel se determinó la velocidad de corrosión del acero así como su comportamiento electroquímico en ambas condiciones.

- **Impedancia Electroquímica.**

Se llevó a cabo en condiciones sin carga en el medio NACE TM-0177 en condiciones aireadas y deaireadas, con equipo ACM AUTO AC a un barrido de frecuencia de 10 kHz a 10 MHz y amplitud de 10 mV obteniendo los datos necesarios para construir los diagramas de Nyquist y Bode, con el fin de estudiar los mecanismos electroquímicos involucrados en el sistema.

2.2 Manufactura de Especímenes.

2.2.1 Consideraciones de la Norma NACE TM-0177-90.

La selección del espécimen de prueba está restringida por el tamaño y la forma del material disponible para la prueba. La orientación del espécimen respecto al material de muestreo puede afectar los resultados y debe reportarse.

La sección media del espécimen de tensión debe de ser de 0.250" de diámetro y de 1" de longitud (ASTM A-370). Un espécimen de dimensiones de 0.15" de diámetro y 1" de longitud puede también ser utilizado. Después del maquinado, los especímenes deben ser almacenados en un desecador o sumergidos en aceite hasta el momento en que se realice la prueba.

El radio de curvatura en los extremos de la sección media debe ser de por lo menos 0.25" para minimizar la concentración de esfuerzos y por lo tanto la falla del espécimen en dicha sección. Se han encontrado algunos métodos que son útiles para minimizar este tipo de fallas como: (1) eliminar los remanentes de material en esa sección y (2) maquinar la sección longitudinal del espécimen de tal forma que no se tengan secciones transversales heterogéneas.

Los extremos de los especímenes deben de ser lo suficientemente largos para que se ajusten a las mordazas del sistema de carga, así como también para sellar correctamente con la celda contenedora del medio corrosivo.

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

El maquinado de los especímenes debe de realizarse con cuidado tratando de evitar sobrecalentamiento, así como trabajo en frío del material utilizado. En la operación de maquinado, los dos últimos pasos deben de remover no más de 0.002" de material. El pulido es aceptado si el material no es endurecido por este procedimiento. El espécimen es terminado superficialmente con una rugosidad de 32 μ in o más fina.

Cuando el tamaño o la forma del material es insuficiente para obtener el tamaño estándar del espécimen, se debe utilizar uno de dimensiones alternativas descrito anteriormente. Debe recordarse que este tipo de especímenes pueden producir tiempos de falla menores a los obtenidos con la otra configuración de especímenes. Finalmente, el estencilado con estampado o por vibración se puede utilizar para identificar la muestra, siempre y cuando se realice fuera de la sección de prueba del espécimen. La figura 20 muestra el espécimen de prueba de la norma.

2.2.2 Diseño de Especímenes Cónicos.

La configuración geométrica utilizada en este trabajo permite tener una distribución de esfuerzo a lo largo de la sección de prueba del espécimen cónico con el fin de determinar el esfuerzo y tiempo críticos de falla del material utilizado comparándolo con el obtenido en las pruebas con probetas cilíndricas. Para lograr tener un espécimen con estas características, es necesario tener en consideración algunos puntos del maquinado de probetas cilíndricas de la norma NACE TM-0177-90.⁴³

En primer lugar, con el fin de obtener resultados comparables, es necesario que el tamaño de la probeta cónica sea el que especifica la norma, esto es, 4" de largo total incluyendo mordazas y 1" de sección de prueba, así como el mismo acabado

superficial . El ángulo de conicidad no debe de ser muy grande con el fin de evitar componentes elevadas de la carga tensil.⁴⁰

Es necesario garantizar tener el esfuerzo crítico dentro de la sección de prueba de las probetas cónicas por lo que con la siguiente ecuación se obtiene el ángulo de conicidad que da tal condición⁴⁰.

$$L \tan \theta > D_0/2 [\sqrt{(\sigma_{\max}/\sigma_i)-1}] \quad (2.1)$$

donde L es la longitud de la sección de prueba, D_0 el diámetro mínimo, θ es el semi-ángulo de conicidad, σ_{\max} el esfuerzo máximo en la sección más delgada y σ_i el esfuerzo de iniciación de grieta. La figura 21 muestra la configuración de las probetas cónicas propuestas.

Las condiciones de fabricación de las probetas cilíndricas fueron de $\theta = 2.1^\circ$, $D_0 = 0.450$ cm para un $\sigma_{\max} = 104500$ psi, $L = 2.54$ cm con un valor de esfuerzo para la aparición de grieta (σ_i) variable en cada probeta según los resultados obtenidos pero dentro de la sección de prueba.

2.3 Condiciones de Prueba.

2.3.1 Solución de Prueba.

La solución de prueba consiste de 5.0 % wt de NaCl y 0.5 % wt de ácido acético glacial en agua destilada saturada con H_2S .

2.3.2 Equipo de Prueba.

La prueba de tensión debe realizarse con aparatos de carga constante o de carga sostenida (anillos de tensión). Todos los dispositivos de carga deben de calibrarse para garantizar la aplicación adecuada de la carga al espécimen. El error de aplicación de carga no debe de exceder el 1% en el sistema de carga. El dispositivo de carga debe de ser construido de tal forma que se eviten los esfuerzos de torsión.

Para realizar las pruebas a carga sostenida llevadas a cabo con anillos de flexión se requiere:

- Previo a la calibración, los anillos de prueba deben ser precondicionados deflectándolos un mínimo de 10 veces al 110% de la carga máxima del anillo.
- Los anillos de prueba deben ser deflectados de tal forma que la deflexión exceda más de un 0.6% del diámetro del anillo.

Un decremento sustancial en la carga puede deberse a: (1) la iniciación y crecimiento de grietas en el espécimen, (2) fluencia del espécimen o (3) esfuerzos de relajación. Por tanto es necesario el monitoreo de la deflexión del anillo de prueba durante el desarrollo de la misma.

El espécimen de prueba debe de estar eléctricamente aislado de los metales del aparato de prueba en contacto con la solución de prueba. Los sellos alrededor del espécimen (O-rings) deben de estar también aislados eléctricamente así como también deben de proveer un sellado adecuado pero permitiendo que el movimiento libre del espécimen no sea interrumpido.

La celda de prueba debe de tener un volumen de $30 \pm 10 \text{ ml/cm}^2$ del área del espécimen de prueba. El material de fabricación de la celda debe de ser resistente al medio corrosivo, se sugiere utilizar acrílico o vidrio pyrex. La figura 22 muestra la celda de prueba con el espécimen de prueba.

Para contar con una adecuada deflexión de los anillos de prueba para proporcionar la carga deseada, es necesario contar con medidores de deflexión calibrados con el fin de garantizar que ésta sea la correcta.

Para determinar el tiempo de falla de los especímenes se cuenta con paneles de control de tiempo que registran la duración de la prueba (720 hrs) o la fractura del espécimen.

También se cuenta con instalaciones necesarias para el suministro de H_2S el cual provee el ambiente amargo al sistema así como también el suministro de N_2 para deairear la solución de prueba través de los dispositivos de entrada en la celda trabajo.

La celda de trabajo cuenta con una salida de gas hacia dos trampas de sosa con el fin de evitar emanaciones de H_2S peligrosas en el laboratorio.

La figura 23 muestra la celda y el anillo en las condiciones de prueba.

2.3.3 Cálculo del Esfuerzo.

- **Probetas Cilíndricas.**

En este caso el nivel de esfuerzo requerido se obtiene aplicando cierta carga la cual depende de la deformación aplicada al anillo de prueba; esto es, conforme el anillo es deformado éste proporciona la carga y por tanto el nivel de esfuerzo requerido al espécimen.

El procedimiento es el siguiente:

Area transversal de la probeta.

$$A = \pi (d^2/4) = \pi (0.250 \text{ in})^2/4 = 0.04908 \text{ in}^2 \quad (2.2)$$

Carga requerida para cierto nivel de esfuerzo. (En el desarrollo experimental propuesto se sometieron a diferente nivel de esfuerzo probetas cilíndricas con el fin de obtener el esfuerzo crítico del material en el medio de la norma NACE).

Para 95 % de SMYS.

$$\sigma = P/A \quad (2.3)$$

$$P = \sigma \times A \quad (2.4)$$

para $\sigma = (0.95)(110000 \text{ psi}) = 104500 \text{ psi}$;

de la ecuación 2.4

$$P = 104500 \text{ psi} \times 0.04908 \text{ in}^2$$

$$P = 5128.86 \text{ Lb.}$$

de esta forma se obtiene la carga necesaria para tener ese porcentaje del esfuerzo de fluencia en la probeta. Para poder obtener tal carga es necesario deflectar el anillo de prueba cierta cantidad, de ahí que se cuente con una curva de esfuerzo contra deformación para cada anillo de prueba de la cual se obtiene la deformación necesaria para garantizar la carga requerida. La figura 24 muestra la curva de calibración para una anillo de prueba construido por CORTEST No. 2382.

Para el caso anterior se tiene que para garantizar una carga de 5128.26 Lb se requiere aplicar una deflexión al anillo de 0.09335 in según la ecuación de regresión lineal de la gráfica.

- **Probetas Cónicas.**

En este caso la aplicación de la carga sigue un procedimiento parecido al realizado con las probetas cilíndricas; solo que a diferencia del anterior, se calcula el esfuerzo deseado en la sección transversal más pequeña (D_0) de tal forma que se pueda determinar el esfuerzo crítico en la sección de prueba de la probeta y compararlo con el obtenido en el sistema cilíndrico.

En el cálculo del esfuerzo se involucra la geometría de cada probeta; por ejemplo, en la probeta 3992 cónica probada en el anillo 3137 cargada al 95% del SMYS en la sección transversal más pequeña se tiene:

$$D_0 = 0.450 \text{ cm.}$$

sustituyendo en la ecuación 2.2

$$A = 0.024 \text{ in}^2$$

y con las ecuaciones 2.3 y 2.4 se tiene

$$P = 2576.10 \text{ Lb}$$

en el diámetro más pequeño de la probeta.

Finalmente utilizando la ecuación de regresión lineal para el anillo se obtiene una deformación de 0.04741 in. la cual es controlada con la ayuda del medidor de deflexión.

2.3.4 Metodología de las Pruebas.

La secuencia que a continuación se detalla fue la misma para ambas geometrías de probetas.

- Se mide el diámetro medio del espécimen un mínimo de tres veces para calcular el esfuerzo, como se describió anteriormente, según el tipo de geometría utilizado.
- Posteriormente se desengrasan las probetas de prueba con 1,1,1-tricloroetano y se enjuagan con acetona procurando no ensuciarlas con las manos.
- Una vez limpias se colocan en la celda de prueba (limpia y previamente armada) procurando que los sellos queden perfectamente colocados con el fin de evitar fugas de solución o entrada de aire a la celda durante el desarrollo de la prueba.

- La carga, previamente calculada para las condiciones de prueba, se aplica con la ayuda de una llave española apretando la tuerca que deflecta al anillo auxiliada de un balero para carga axial, verificando la deflexión producida con la ayuda de un dial medidor de desplazamiento graduado en milipulgadas.
- Si la deformación es excedida al valor requerido se deja correr la prueba con un nuevo valor de esfuerzo o si tal valor no interesa la prueba se descarta.
- Una vez cargado el anillo se llena la celda de prueba con la solución de trabajo, y se mide el pH inicial el cual debe de encontrarse entre 2.7 +/- 0.1.
- La celda se conecta al sistema de alimentación de $N_2 - H_2S$ y también se conecta el microswitch a un extremo del anillo para medir el tiempo en la prueba en el panel de control.
- Se deairea la solución con nitrógeno a un flujo de por lo menos 100 ml/min por litro de solución por lo menos una hora; lo anterior con el fin de asegurar que la solución se encuentre libre de oxígeno al inicio de la prueba. La evidencia de falta de aireación en la solución se tiene cuando al burbujear el H_2S ésta se vuelve turbia y lechosa, si esto llegara a ocurrir se desecha la solución, se limpia la probeta y se vuelve a llenar con solución nueva.
- Posteriormente la solución es saturada con H_2S a un flujo de 100 a 200 ml/min por litro de solución por 20 minutos (el volumen de la celda es de aproximadamente 500 ml).
- Después del burbujeo intenso de H_2S es necesario conservar un flujo pequeño y constante de gas con el fin de mantener una concentración constante durante el desarrollo de la prueba y de crear una presión positiva que impida la entrada de aire a la celda, lo anterior se logra con un flujo aproximado de 30 burbujas por minuto.
- La prueba es finalizada después de transcurridas 720 horas o cuando el material falle por ruptura total, lo que ocurra primero.

- Posteriormente se realiza la observación de la falla en la probeta con la ayuda de un microscopio de bajos aumentos; o si ésta no falló en el tiempo establecido, se aplica la técnica de líquidos penetrantes para obtener evidencia de grietas en el espécimen.

2.4 Evaluación Adicional a las Pruebas SSC.

2.4.1 Fractografías.

Después de haber realizado las pruebas SSC, en las superficies de las probetas falladas se llevó a cabo un análisis fractográfico en microscopio electrónico de barrido (SEM) JEOL JSM-35CF con el fin de observar las características superficiales de agrietamiento y fractura tanto en los especímenes cilíndricos como en los cónicos. Las probetas analizadas por esta técnica fueron las que presentaron falla y se enlistan a continuación.

Probetas cilíndricas: 2650, 3156, 3987, 2068.

Probetas cónicas: 3992A, 3992B, 3992C.

2.4.2 Análisis Semi-Cuantitativo.

Se realizó junto con el análisis en SEM una determinación semi-cuantitativa superficial de las fracturas con el fin de determinar los elementos y cantidades de éstos presentes en dichas superficies después de la prueba SSC. El análisis se realizó en las muestras 3992A, 3987, 3992C, 3156.

2.4.3 Análisis de Inclusiones.

Se realizó un análisis de inclusiones en el material 953/TRC-110 en la colada 97289 probeta 3988 en dirección longitudinal y transversal en aparato OMNIMET según normas ASTM E45 A y ASTM E45 D.

Capítulo 3

Resultados y Discusión

3.1 Metalografías.

A continuación se muestran las metalografías realizadas en dirección transversal y longitudinal de algunos especímenes de la colada 97289 OP. 8784.

Foto 1



Probeta 3987. Corte Longitudinal. 400X. Ataque: Nital 3.
Pulido: Alúmina. Martensita revenida.

Foto 2



Probeta 3987. Corte Transversal. 400X. Ataque: Nital 3.
Pulido: Alúmina. Martensita revenida.

Foto 3



Probeta 3091. Corte longitudinal. 400X. Ataque: Nital 3
Pulido: Alúmina. Martensita revenida.

Foto 4



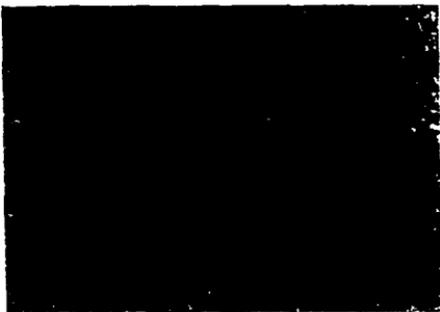
Probeta 3091. Corte Transversal. 400X. Ataque: Nital 3
Pulido: Alúmina. Martensita revenida.

Foto 5



Probeta 2068 Corte longitudinal 400X Ataque: Nital 3
Pulido: Alúmina Martensita revenida

Foto 6



Probeta 2068 Corte Transversal 400X Ataque: Nital 3
Pulido: Alúmina Martensita revenida

Foto 7



Probeta 3992A. Corte longitudinal, 400X. Ataque: Nital 3
Pulido: Alúmina - Martensita revenida.

Foto 8



Probeta 3992A. Corte Transversal, 400X. Ataque: Nital 3.
Pulido: Alúmina - Martensita revenida.

3.2 Inclusiones.

Las siguientes fotografías muestran el nivel de inclusiones de una muestra representativa de la OP 8784 del material TRC-110.

Foto 9



Nivel de inclusiones. Corte Longitudinal. 500X. Pulido a Espejo.

Foto 10



Nivel de inclusiones. Corte Longitudinal. 500X. Pulido a Espejo.

3.3 Fractografías.

Se presentan a continuación las fractografías tomadas en SEM de las superficies de falla para probetas cilíndricas y cónicas en medio NACE TM-0177.

- Probetas Cilíndricas.

Foto 11



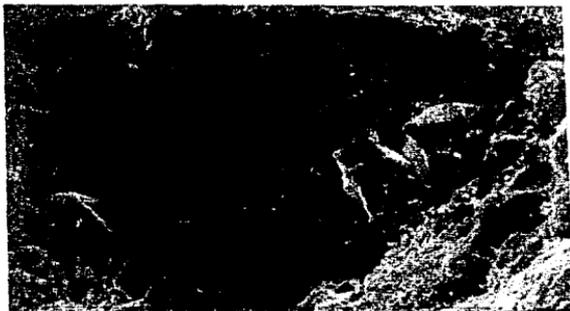
Probeta 2650. Ambos lados a 900X.
Microporos (10 μ m) y aspecto superficial dúctil.

Foto 12



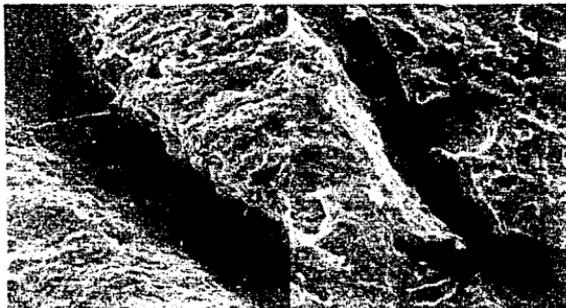
Probeta 2650. 75X
Grieta Superficial

Foto 13



Probeta 3987. 300X.
Presencia de impurezas en la superficie de fractura.

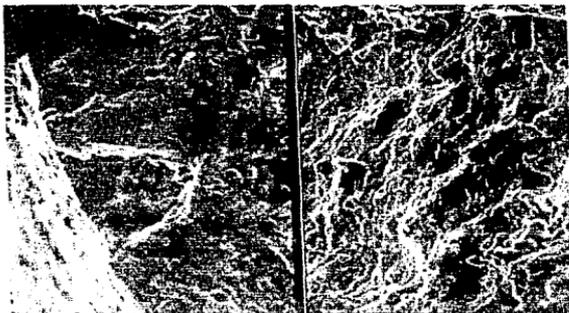
Foto 14



Probeta 2068. 300X.
Grieta superficial con remanentes de material.

• Probetas Cónicas.

Foto 15



Probeta 3992. 200X.

Derecha: Superficie dúctil con impurezas. Izquierda: Grieta creciendo desde la pared hacia el centro.

Foto 16



Probeta 3992. Izquierda:500X. Derecha: 30X.

Azúle ortorrómbica superficial, superficie esponjosa de fractura.

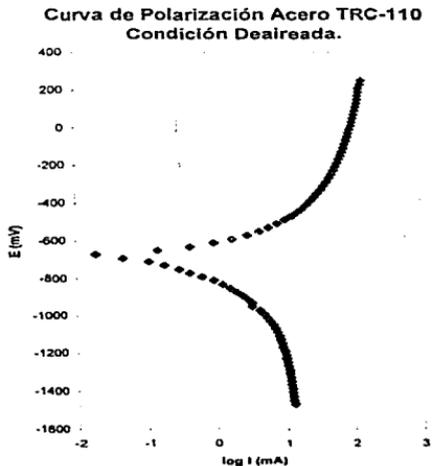
3.4 Análisis Semi-Cuantitativo Superficial en las Probetas Fracturadas.

ANÁLISIS QUÍMICO SEMI-CUANTITATIVO POR ELEMENTO EN SEM ACERO 953/TRC-110						
Probeta 3992 Cónica.						
Elemento	Línea	% en Peso	% Atómico Normalizado	Compuesto	% en peso Compuesto	Intensidad de Red
Al	K	5.07	9.71	-	-	115.61
Si	K	1.64	3.01	-	-	53.9
S	K	0.9	1.45	-	-	37.35
Cl	K	1.6	2.33	-	-	72.69
Cr	K	1.49	1.48	-	-	37.78
Fe	K	84.3	77.96	-	-	1323.33
Cu	K	5.01	4.07	-	-	42.45
Probeta 3992 Cónica.						
Elemento	Línea	% en Peso	% Atómico Normalizado	Compuesto	% en peso Compuesto	Intensidad de Red
Al	K	2.09	2.54	-	-	39.99
Si	K	2.37	2.76	-	-	55.17
S	K	84.64	86.6	-	-	1767.81
Cl	K	5.39	4.99	-	-	57.84
Cr	K	0.0	0.0	-	-	0.0
Mn	K	0.04	0.03	-	-	0.24
Fe	K	3.55	2.09	-	-	18.23
Cu	K	1.92	0.99	-	-	5.98
Probeta 3156 Cilíndrica.						
Elemento	Línea	% en Peso	% Atómico Normalizado	Compuesto	% en peso Compuesto	Intensidad de Red
Al	K	4.41	8.27	-	-	93.65
Si	K	1.27	2.29	-	-	38.99
S	K	3.86	6.09	-	-	148.56
Cl	K	3.4	4.85	-	-	138.77
Cr	K	2.95	2.87	-	-	65.36
Mn	K	1.17	1.08	-	-	18.64
Fe	K	77.79	70.46	-	-	1096.87
Cu	K	5.16	4.11	-	-	39.61
Probeta 2068 Cilíndrica						
Elemento	Línea	% en Peso	% Atómico Normalizado	Compuesto	% en peso Compuesto	Intensidad de Red
Al	K	1.50	4.19	-	-	25.57
Si	K	2.16	5.77	-	-	46.38
S	K	4.60	10.76	-	-	136.23
Cl	K	1.30	2.76	-	-	44.91
Cr	K	1.51	2.18	-	-	34.05
Mn	K	0.88	1.21	-	-	15.74
Fe	K	36.07	48.54	-	-	575.90
Cu	K	0.00	0.00	-	-	0.00

3.5 Resultados de las Pruebas Electroquímicas.

Se muestran a continuación los resultados de las pruebas electroquímicas realizadas en el material TRC-110 en el medio NACE TM-0177 en condición aireada y deaireada.

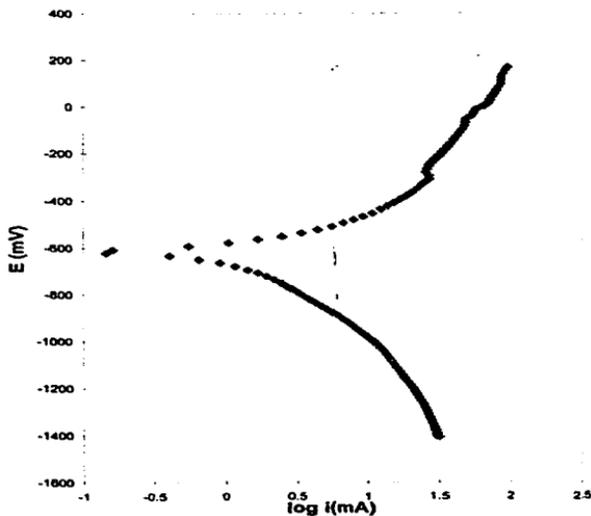
3.5.1 Curvas de Polarización.



Gráfica 3.1

$E_{cp} = -670$ mV (ECS); $pH_i = 2.76$; $pH_{sat} = 2.93$; $pH_f = 2.64$.

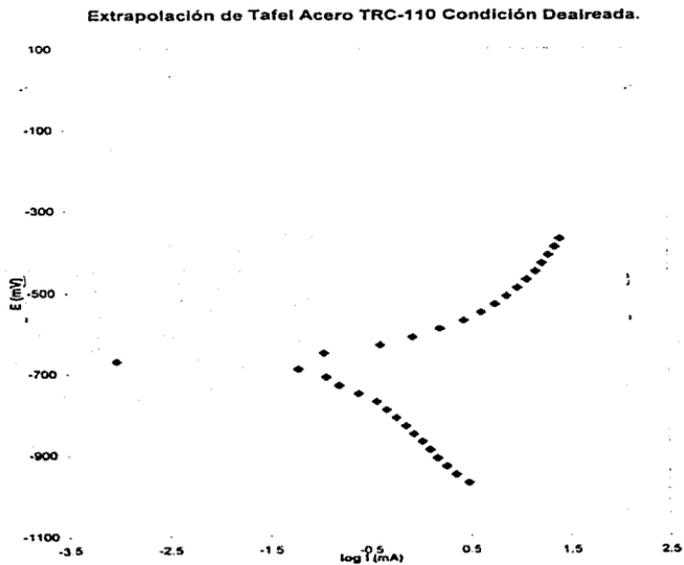
Curva de Polarización Acero TRC-110 Condición Aireada



Gráfica 3.2

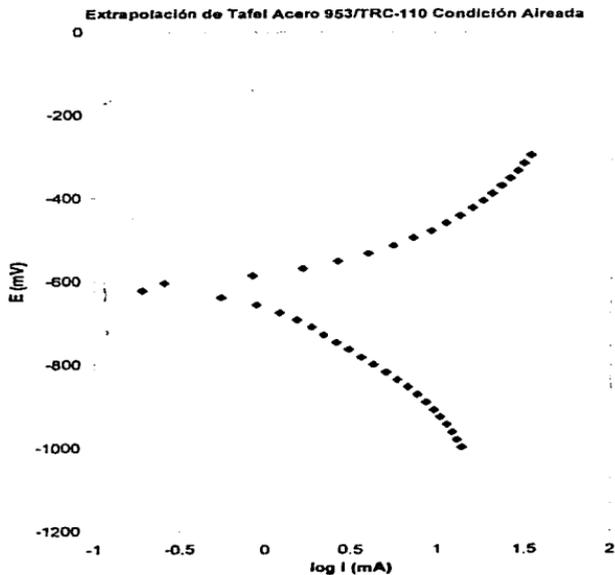
$E_{mp} = -600$ mV (ECS); $pI_i = 2.7$; $pI_{sat} = 2.95$; $pI_f = 2.54$.

3.5.2 Extrapolación de Tafel.



Gráfica 3.3

$E_{\text{emp}} = -670$ mV (ECS); $\text{pH}_i = 2.71$; $\text{pH}_f = 2.64$.



Gráfica 3.4

$E_{\text{cor}} = -623$ mV (ECS); $pH_i = 2.756$; $pH_f = 2.6$.

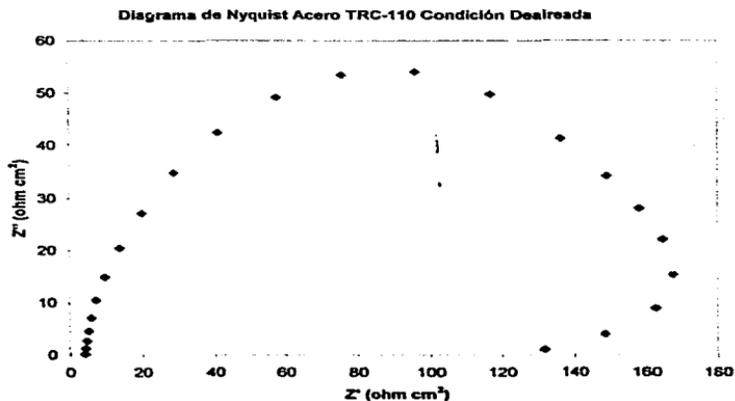
3.5.3 Resistencia a la Polarización.

Resistencia a la Polarización (1) Condición Desaireada.		
$E_{comp} = -669$ mV (ECS)		
Sobrepotencial	E (mV)	I (mA)
Catódico	-689	-0.063
Anódico	-649	0.168
Resistencia a la Polarización (2)		
$E_{comp} = -669$ mV (ECS)		
Sobrepotencial	E (mV)	I (mA)
Catódico	-689	-0.081
Anódico	-649	0.130

Resistencia a la Polarización (1) Condición Aireada.		
$E_{comp} = -816$ mV (ECS)		
Sobrepotencial	E (mV)	I (mA)
Catódico	-636	-0.020
Anódico	-596	0.017
Resistencia a la Polarización (2)		
$E_{comp} = -817$ mV (ECS)		
Sobrepotencial	E (mV)	I (mA)
Catódico	-637	-0.018
Anódico	-597	0.011

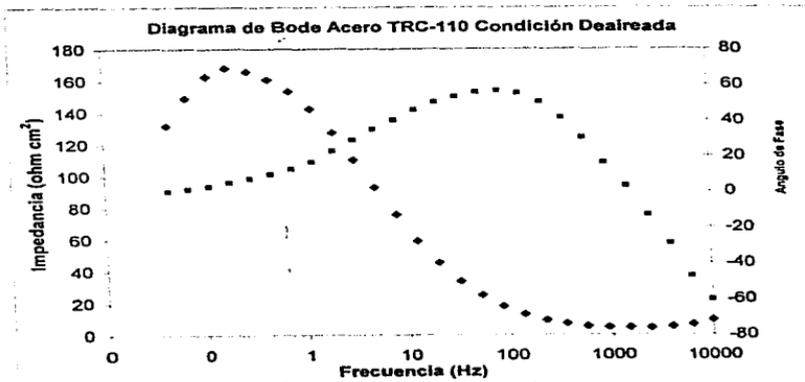
3.5.4 Impedancia Electroquímica.

Se muestran los diagramas de Nyquist y Bode para el sistema estudiado en condición con y sin oxígeno.



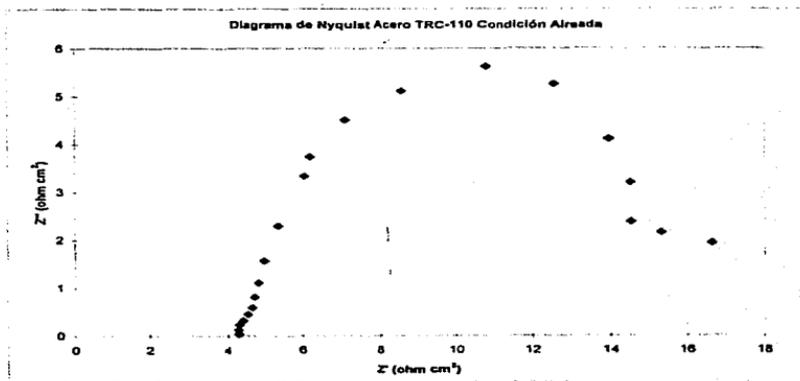
Gráfica 3.5

• La prueba se realizó a un valor de potencial $E_{\text{corr}} = -670$ mV (ECS).



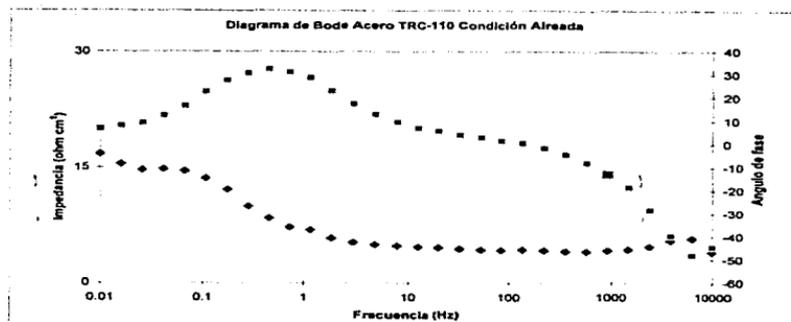
Gráfica 3.6

• La prueba se realizó a un valor de potencial $E_{\text{pot}} = -670$ mV (ECS).



Gráfica 3.7

• La prueba se realizó a un valor de potencial $E_{\text{cor}} = -616 \text{ mV (ECS)}$.



Gráfica 3.8

* La prueba se realizó a un valor de potencial $E_{satur} = -616$ mV (ECS).

3.5.5 Cálculo de la velocidad de Corrosión.

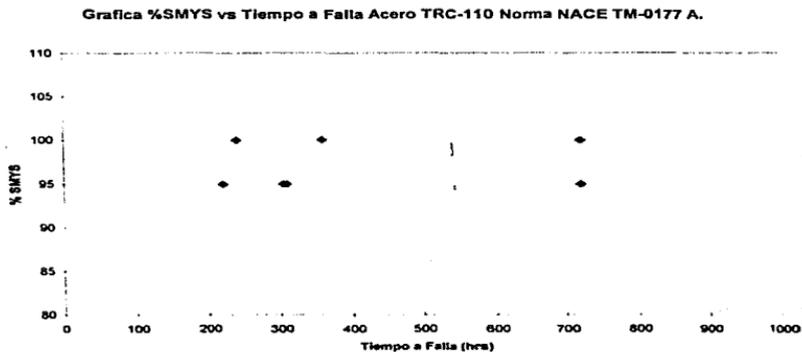
Velocidad de Corrosión. Acero 953/TRC-110	
Por Extrapolación de Tafel	
Condición Deaireada	Condición Aireada
$V_{corr} = 81.20 \text{ mpy}$	$V_{corr} = 500.7 \text{ mpy}$
$i_{corr} = 0.177 \text{ mA/cm}^2$	$i_{corr} = 1.0964 \text{ mA/cm}^2$
Por Resistencia a la Polarización	
Prueba 1	
Condición Deaireada	Condición Aireada
$V_{corr} = 160.45 \text{ mpy}$	$V_{corr} = 708.42 \text{ mpy}$
$bc = -278.9 \text{ mV/dec}$	$bc = -255.82 \text{ mV/dec}$
$ba = 211.4 \text{ mV/dec}$	$ba = 189.96 \text{ mV/dec}$
Prueba 2	
Condición Deaireada	Condición Aireada
$V_{corr} = 125.76 \text{ mpy}$	$V_{corr} = 545.7 \text{ mpy}$
$bc = -278.9 \text{ mV/dec}$	
$ba = 211.4 \text{ mV/dec}$	

3.6 Resultados de la Prueba SSC Norma NACE TM-0177-90.

RESULTADOS PRUEBA NACE TM-0177 ACERO 953/TRC-110							
Probeta No.	Colada	Anillo No.	% SMYS	Tiempo a Falla (hr)	pH		Geometría de Probeta.
					Inicial	Final	
2650	97289	3118	95	221	2.7	3.2	cilíndrica
3987	97289	3124	100	360	2.7	3.2	cilíndrica
3156	97289	3126	90	33	2.7	3.3	cilíndrica
2668	97289	3122	87	NF	2.7	3.9	cilíndrica
3088	97289	3132	90	NF	2.7	3.7	cilíndrica
3988	97289	3122	100	NF	2.7	8.9	cilíndrica
3991	97289	3132	95	NF	2.7	9.0	cilíndrica
3085	97289	3130	100	240	2.7	4.0	cilíndrica
2656	97289	3118	100	NF	2.7	4.2	cilíndrica
2068	97289	3124	95	305	2.7	3.9	cilíndrica
3992	97289	3125	95*	NF	2.7	3.8	cónica
3992	97289	3137	95*	131 al 91%ys	2.7	4.5	cónica
3992	97289	3115	95*	NF	2.7	4.2	cónica
3992	97289	3137	95*	153 al 93%ys	2.7	4.0	cónica
3992	97289	3128	95*	145 al 93%ys	2.7	3.9	cónica

* En el diámetro más pequeño

Tubería CAS 9 5/8" x 13.84
OP: 8784



Gráfica 3.9

3.7. DISCUSION.

Los resultados encontrados en el presente estudio, indican primeramente que, el material evaluado tiene una estructura homogénea de martensita revenida, característica del tratamiento térmico aplicado. La microestructura no presenta indicios de memoria de deformación y es igual en las direcciones longitudinal y transversal, lo cual aunado a la prácticamente nula presencia de inclusiones asegura una elevada calidad del producto.

Las propiedades mecánicas corroboran el punto anterior ya que el acero muestra un adecuado valor de esfuerzo de cedencia, una dureza dentro de los valores establecidos por TAMSA, así como excelentes valores de ductilidad, indicados por el buen % de alargamiento determinado y mas aún por los valores de energía absorbida durante la prueba de impacto, los cuales garantizan que aún a 0°C, el material se comporta de manera dúctil.

La resistencia al agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo, evaluada al 85% del SMYS, muestra que el material cumple ampliamente con los requerimientos de la normativa internacional; sin embargo cuando el material se probó a esfuerzos superiores se encontró una fuerte dispersión de resultados, la cual se puede atribuir a problemas de maquinado, ya que a estos elevados niveles de esfuerzo cualquier pequeña heterogeneidad actúa como concentrador de esfuerzos. Con las muestras cónicas este problema se elimina, habiéndose encontrado un valor umbral mas reproducible y de valor superior (92% del SMYS), lo que indica una mayor resistencia y un intervalo de utilización segura más amplio.

En cuanto a las características de las superficies de fractura se observó un patrón dúctil tanto en la configuración cilíndrica como cónica según se puede observar en las fotografías 11, 15 y 16. Se observaron también grietas superficiales creciendo desde las paredes del espécimen hacia el centro en dirección radial según se observa en las fotografías 12 y 15.

De la observación en el microscopio electrónico de barrido se encontraron cantidades importantes de azufre en las superficies fracturadas como se muestra en la foto 16. La presencia del azufre superficial se corrobora con el análisis semicuantitativo en donde se encontraron cantidades significativas del elemento en las muestras analizadas.

Desde el punto de vista electroquímico el sistema acero TRC-110 - medio NACE TM-0177 A presenta una tendencia anódica que refleja la falta de especies fuertemente oxidantes, teniéndose un comportamiento clásico de mecanismos de corrosión controlados por transferencia de carga o activación en tal zona; no se observa el comportamiento característico de los procesos de pasivación.

Para el caso de la polarización catódica del acero en condición de aireada, a sobrepotencial de -300 mV, se observa un comportamiento característico de los procesos controlados por transferencia de masa (corriente límite) debido a la reducción del hidrógeno sobre la superficie metálica siendo ésta la única especie responsable de la oxidación del acero debido a que no existe competencia de otras especies oxidantes en el sistema, lo anterior se puede observar claramente en la gráfica 3.1

El diagrama de Nyquist para la condición de aireada, gráfica 3.5, muestra un fenómeno de adsorción de especies sobre la superficie metálica a bajas frecuencias ya que presentó un comportamiento inductivo en el que se justifica la presencia de especies adsorbidas sobre el electrodo. Tal tendencia también se observa en el diagrama de Bode, gráfica 3.6, para la misma condición el cual presentó a altas frecuencias un comportamiento resistivo que cuantifica el efecto del electrolito, a frecuencias intermedias un comportamiento capacitivo-resistivo y a bajos valores de frecuencia un comportamiento inductivo.

De forma similar, en la condición aireada, el acero no presentó la formación de películas pasivas según lo observado en la curva de polarización para tal situación, gráfica 3.4. En tal curva a sobrepotenciales catódicos se observa que el proceso de reducción de O_2 no está controlado por procesos de transferencia de masa sino por procesos netamente activacionales.

Sin embargo, aunque no se encontró por la curva de polarización la presencia de películas pasivas, se observó por medio de los diagramas de impedancia, gráficas 3.7 y 3.8, la existencia de especies adsorbidas poco resistivas y porosas que permiten que el proceso sea controlado activacionalmente y no por transferencia de masa en la película; lo anterior indica que en condiciones reales el acero no presenta la formación de películas pasivas sino que forma la mencionada película que permite un control activacional y por tanto un aumento en la rapidez de degradación del material por la reducción del oxígeno en la superficie del metal.

Por otra parte, la velocidad de corrosión para el acero en condición de aireada calculada por la resistencia a la polarización presentó valores de 160.4 y 127.5 mpy a diferencia de la encontrada por extrapolación de Tafel (gráfica 3.3) cuyo valor fue de 81.20 mpy. Lo anterior se debe a que ambas técnicas difieren en los criterios para la determinación de la velocidad de corrosión uniforme.

Los valores de la velocidad de corrosión para la condición de aireada fueron menores que para la condición con oxígeno debido a la presencia de oxígeno como especie más oxidante que el hidrógeno en relación con el acero.

Lo anterior indica que en condiciones de operación reales, esto es, en condición amarga y con oxígeno disuelto, el material presenta una velocidad de corrosión uniforme elevada, lo cual no representa riesgo en cuanto a la posible aparición del proceso de corrosión bajo esfuerzo, al contrario, en condiciones sin oxígeno, el hidrógeno es la especie más habida de reducirse y por tanto presentar problemas de fragilización y por tanto de SSC.

Capítulo 4

Conclusionesy Recomendaciones

CONCLUSIONES.

Del estudio realizado en el acero TRC-110 en el presente trabajo se obtienen las siguientes conclusiones:

- El material 953/TRC-110 desde el punto de vista metalúrgico presenta en microestructura, composición química, propiedades mecánicas, distribución y tamaño de inclusiones una condición homogénea; lo cual sugiere que la poca reproducibilidad de los resultados de tiempo a falla en el medio de norma, para los especímenes cilíndricos, es el resultado de otros factores involucrados en la prueba como el maquinado o la falta de control en las condiciones de prueba.
- En cuanto a la geometría de las probetas cónicas respecto a las cilíndricas, debido a que se encontró una mayor reproducibilidad en los datos en las primeras respecto al tiempo a falla y al nivel de esfuerzo registrado en las segundas, se concluye que su uso puede ser más recomendable en tales condiciones aunque el presente estudio se encuentre limitado por el reducido número de pruebas realizadas.
- El azufre es una especie importante en la formación de películas superficiales promotoras de fenómeno de SSC junto con el hidrógeno presente en las condiciones de la norma, lo anterior se justifica por la aparición de películas poco estables, no adherentes y poco resistivas de sulfuros sobre la superficie metálica, encontradas en las pruebas electroquímicas, así como de patrones frágiles de fractura y de poros en las superficies de falla observadas en SEM.

- Desde el punto de vista electroquímico el fenómeno sugiere que para condiciones sin esfuerzo y sin oxígeno se da la competencia de dos mecanismos: la adsorción de compuestos formados durante la prueba (sulfuros) y la adsorción de hidrógeno, ambos en la superficie metálica. Lo anterior con base en los dos semicírculos observados en los diagramas de Nyquist para estas condiciones.
- Con la información aportada por las pruebas electroquímicas al material sin carga y en condición de aireada se puede decir que a pesar de que la curva de polarización no indica la formación de una película pasiva termodinámicamente estable, los datos de impedancia reflejan la adsorción de especies sobre la superficie del metal las cuales obviamente no se comportan como una película pasiva, esto es, permiten que el proceso sea controlado totalmente por procesos activacionales. De esta forma en estas condiciones se tiene que el hidrógeno es la única especie que, a pesar de la presencia de la capa adsorbida (muy probablemente sulfuros) se reduce sobre la superficie promoviendo la corrosión uniforme del material con el ataque consecuente del hidrógeno.
- Para la condición aireada, esto es la simulación de condiciones reales de trabajo del acero, se observó también la formación de una película adherente poco estable y con baja resistencia a la transferencia de carga; pero en esta ocasión debido a la presencia del oxígeno, una especie más oxidante que el hidrógeno, se presentó la reducción de éste en la superficie del metal presentándose por tal proceso un fenómeno de saturación de especies en la interfase metal-solución así como la probabilidad de tener procesos de ataque localizado en la superficie metálica promovido por la presencia de cloruros y del mismo hidrógeno aunque en menor grado comparado con el proceso de reducción del oxígeno.

RECOMENDACIONES.

- Para lograr tener un conjunto de resultados confiable, con el fin de proponer el uso de probetas cónicas en la evaluación de materiales bajo la norma NACE TM-0177, es necesario realizar un mayor número de ensayos con este tipo de probetas con el fin de obtener una buena reproducibilidad en los resultados.
- Como se mencionó, las pruebas electroquímicas se realizaron en condiciones en las cuales el material no estuvo sujeto a condiciones de carga, por lo cual es necesario, y se plantea la necesidad de llevar a cabo las pruebas en condiciones *in situ*, en las cuales se evalué el cambio de las condiciones electroquímicas con el tiempo durante toda la prueba, para poder realizar una comparación de los resultados en ambas condiciones de evaluación.

Bibliografía

BIBLIOGRAFIA

1. Andresen, P.L., Young, L.M. **Characterization of the Roles of Electrochemistry, Convection and Crack Chemistry in Stress Corrosion Cracking.** GE Corporate Research & Development. Schenectady, NY. pp. 1-10.
2. Brummer, S. Ford, P., Meletis, E., Gerberich, W. **Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking.** TMS Editions. USA 1992 pp. 3-40.
3. Craig, B. **Environmentally Induced Cracking.** ASM Handbook Vol. 13 Corrosion. ASM Editors. pp. 145-162.
4. Fontana, G.M. **Corrosion Engineering.** Mc Graw Hill Editions. Chapter 3. USA 1992. pp. 39-151.
5. Ford, D.F., Andresen, P. **Corrosion Assisted Cracking of Stainless Steel & Low Alloy Steels in LWR Environments.** EPRI Report NP 50645. 1987.
6. Ford, P. **Quantitative Prediction of Environmentally Assisted Cracking.** Corrosion Science Vol. 52, No. 5. 1996 NACE International. pp 375-395.
7. Galvele, J. **Surface Mobility Mechanism of Stress Corrosion Cracking.** Citado en ref. 26.
- 8.- Genescá J., Avila, J. **Más Allá de la Herrumbre.** Editorial La Ciencia desde México. México 1986.

- 9.- Genescá J., Avila, J. **Más Allá de la Herrumbre. La Lucha Contra la Corrosión.** Editorial La Ciencia desde México. México 1989.
10. Gibala, R., Helheman, R. **Hydrogen Embrittlement and Stress Corrosion Cracking.** ASM International. USA 1986. pp 315-316.
11. Jones, R.H. **Grain-Boundary Chemistry' Effects on the Intergranular Stress Corrosion of Iron Alloys in Sulfate and Nitrate Solutions.** *Corrosion* 47. 1991 pp. 542-554.
12. Kane,R. D. **The Acceptance of Slow Train Rate Testing Techniques for Environmentally Assisted Cracking.** ASTM Standarization News, May 1993. pp 34-39.
13. Krauschick, H., Grabke,J. **The effect of Phosphorous on the Mechanism of Intergranular Stress Corrosion Cracking of Mild Steels in Nitrate Solution.** *Corrosion Science*28. 1988. Pp.251-258.
14. Lea,C., Hondros,D. **Intergranular Microchemistry and Stress Corrosion Cracking.** *Proc. Roy. Soc.* 377A (1981) pp. 475-501.
15. Lichter,B., Flanagan,W. **A Theory of Transgranular Stress Corrosion Cracking.** *Acta Metall. M.* 39 1991. pp. 695-705.
16. Lynch,R., Milligan,W. **Effects of Environment on the Ductility of Iron Aluminides.** Citado en ref. 26.

17. Mc Evily Jr, A.J. **Atlas of Stress-Corrosion and Stress Fatigue Curves.** ASM International. USA 1990 pp 3-27.
18. McIntyre, D., Kane, R., Wilhelm, M. **Slow Strain Rate Testing for Materials Evaluation in High-Pressure H₂S Environments.** Corrosion Science Vol. 44, No. 12. 1988 NACE International. pp 920-925.
19. Meletis,E. **Microstructural Effects on the Environment Assisted Cracking Mechanism of Al-Li-Cu Alloys.** Citado en ref. 26.
20. Newman,R., Procter,R. **Stress Corrosion Cracking.** British Corrosion Journal. Vol. 47 1990.pp. 546-552.
21. Oriani,R. **Discussion of Surface Mobility Mechanism.** Citado en ref. 26.
22. Parkins, R.N., Blanchard Jr., W.K., Delanty, B. **Transgranular Stress Corrosion Cracking of High-Pressure Pipelines in Contact with Solutions of Near Neutral pH.** Corrosion Science Vol. 50, No. 5. 1994 NACE International. pp 394-408.
23. Parkins, R.N., Fessler, R. **Line Pipe Stress Corrosion Cracking-Mechanisms and Remedies.** Paper Number 320. NACE Publications 1986. pp 1-22.
24. Parkins, R.N. **Mechanistic Aspects of Stress Corrosion Cracking.** University of Newcastle upon Tyne. England 1991.
25. Parkins; R:N. **Mechanistic Aspects of Intergranular Stress Corrosion Cracking in Ferritic Steels.** Corrosion Science Vol. 52, No. 5. 1996,NACE International. pp. 363-374.

26. Parkins, R.N. **Current Understanding of Stress Corrosion Cracking**, Journal of Metals, December 1992, pp 12-19.
27. Parkins, R.N. **Predictive Approaches to Stress Corrosion Cracking Failure**, Pergamon Press Ltd, 1980, Corrosion Science, Vol. 20, pp 147-166.
28. Piażik, R., Gangloff, P. **Process Zone Modeling of Environmental fatigue**, Presented in the 1991 TMS Meeting, Cincinnati, Ohio, Oct. 1991.
29. Pickering, H. **Use of Scanning Tunnelling Microscopy Study Corrosion and Stress Corrosion Phenomenon**, Citado en ref. 26.
30. Pugh, E. **Progress Towards Understanding the Stress Corrosion Problem**, Corrosion 41, 1985, pp. 517-526.
31. Rebak, R., Xia, Z., Szklarska-Smialowska, Z. **Effect of Solution Composition and Electrochemical Potential on Stress Corrosion Cracking of X-52 Pipeline Steel**, Corrosion Science Vol. 52, No. 5, 1996 NACE International, pp 396-405.
32. Schutt, H.U. **Intergranular Wet Hydrogen Sulfide Cracking**, Materials Performance, November 1993, pp. 55-60.
33. Sedriks, J.A., Syrett, B.C. **Stress Corrosion Test Methods**, Chapter 1 Ed. National Association of Corrosion Engineers, USA, pp. 1-8, 1990.
- 34.- Sieradsky, K., Newman, R. **Brittle Behaviour of Ductile Metals During Stress Corrosion Cracking**, Phill. Magg. A51 1985, Pp. 95-132.

35. Sieradsky, K., Newman, R. **Stress Corrosion Cracking**. J.Phys. Chem. Solids. 48. 1987. Pp. 1101-1109.
36. Splichal, K., Ruscak, M., Otruba, J. **The Stress Corrosion Cracking and Corrosion Fatigue Assessment of Austenitic, Martensitic and Ferritic Steels Used in the WVER Primary Circuit Conditions**. Nuclear Research Institute. Rez, Czechoslovakia. 1989.
37. Sprowls, D.O. **Evaluation of Stress Corrosion Cracking**. ASM Handbook Vol. 13 Corrosion. ASM Editors. pp 245-270.
38. Swann, P. **Mechanism of Corrosion Tunnelling with Special Reference to Cu_3Au** . Corrosion 25. 1996. 147-150.
39. Szklarska-Smialowska, Z., Xia, Z., Rebak, R. **Stress Corrosion Cracking of X-52 Carbon Steel in Dilute Aqueous Solutions**. Corrosion Science Vol. 50, No. 5. 1994 NACE International. pp 334-338.
40. Yu, J., Xue, J., Zhao, J., Chi, X., Parkins, R. **Determination of Stress Corrosion Crack Initiation Stress and Crack Velocities Using Slowly Strained Tapered Specimens**. Shanghai Research Institute of Materials and Department of Metallurgy and Engineering Materials, University of Newcastle upon Tyne, England. March 1989. pp 481-493.
41. Zakaria, M.B., Davies, T.J. **Formation and Analysis of Stack Cracks in a Pipeline Steel**. Journal of Materials Science 28 1993. pp 3322-3328

42. ISO International Standard 7539-7. **Corrosion of Metals and Alloys- Stress Corrosion Testing.** Switzerland 1989.

43. NACE Standard TM0177-90. **Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking in H₂S Environments.** National Association of Corrosion Engineers. Houston Tx. Copyright 1990.

Anexo
Lista de Figuras

Figura No. 1

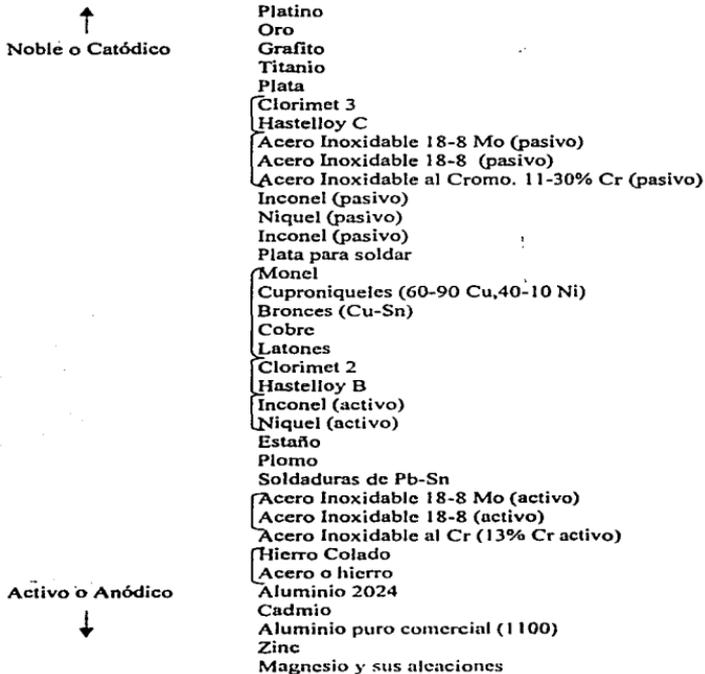
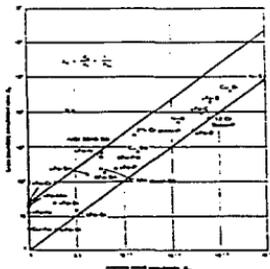
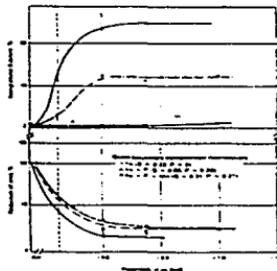
Serie Galvánica de Algunas Aleaciones y Metales Comerciales en Agua de Mar. Ref. 4.

Figura 2.



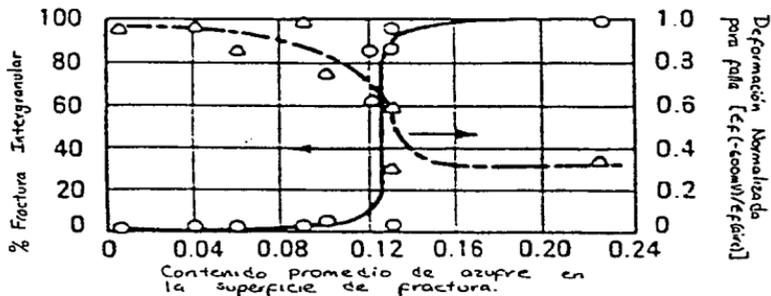
Correlación entre las relaciones de enriquecimiento de grano medidas, β , y la solubilidad sólida inversa, X_{co} . Los símbolos X_b y X_c representan la concentración actual de las especies b y c en el bulk. Ref 3.

Figura 3



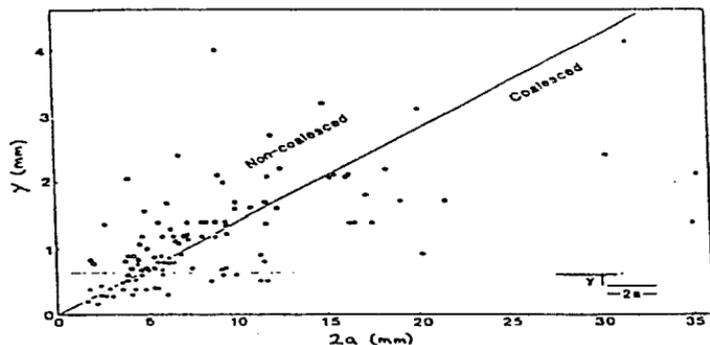
Porcentaje de fractura intergranular, reducción de área y deformación a falla de Fe y aleaciones de Fe + P + Mn probadas a varios potenciales catódicos. Ref. 3.

Figura 4



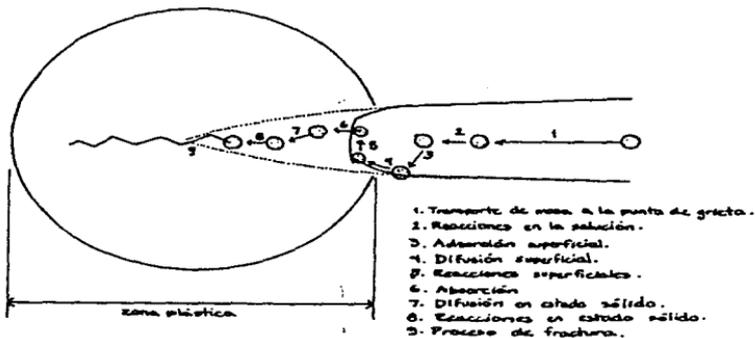
Porcentaje de fractura intergranular y de deformación normalizada a falla como una función del contenido de azufre en límite de grano para prueba de electrodo en deformación a potencial catódico de -600mV (ECS). Ref. 3.

Figura 5



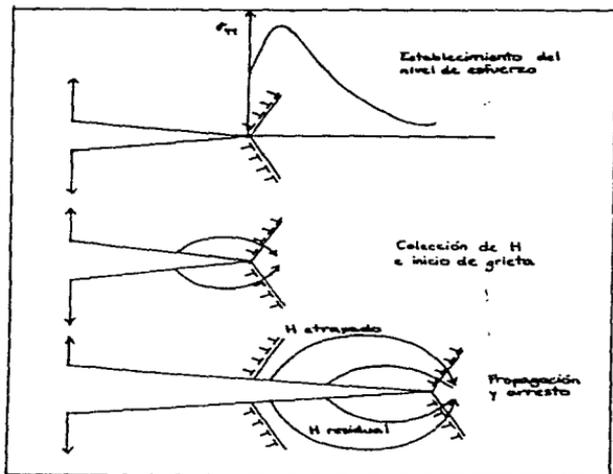
Características dimensionales y espaciales de grietas transgranulares adyacentes producidas en servicio de acuerdo a si éstas coalescen o no. Ref. 22.

Figura 6



Esquema de una punta de grieta en donde se aprecian las etapas participantes en el proceso de propagación de ésta en un fenómeno EAC. Ref. 3.

Figura 7



Esquema de un evento de fractura asistida por hidrógeno en un cristal de Fe-3Si. Ref. 26.

Figura 8

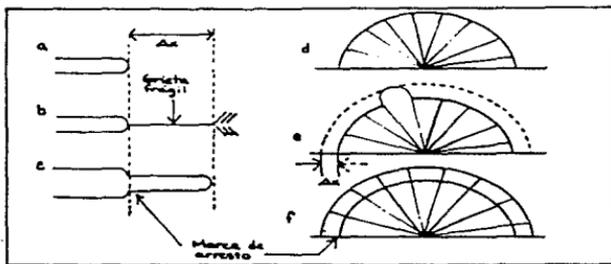
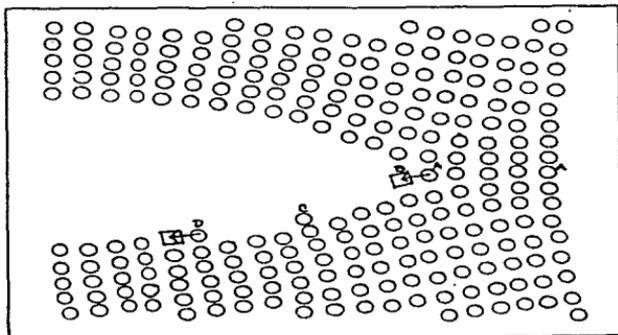


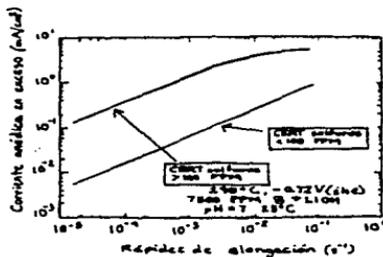
Ilustración de los eventos sucesivos durante la propagación de grietas transgranulares por corrosión bajo esfuerzo. Las figuras 2 a-2 c representan una sección de la punta de grieta en tanto que las 2d - 2f representan una vista en un plano de una grieta semicircular creciendo desde su sitio de inicio c y e representan el avance de grieta por evento. Ref. 26.

Figura 9



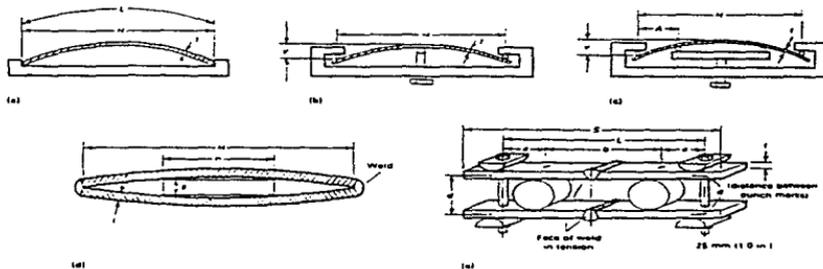
Esquema representativo del mecanismo de fractura por movilidad de superficies. El esfuerzo en la punta de grieta causan un movimiento de 1 átomo desde A hasta B introduciendo una vacancia en la punta de grieta provocando el avance de la grieta una distancia atómica. La etapa controlante es la velocidad de difusión de los átomos desde la punta a los sitios libres. Ref. 26.

Figura 10



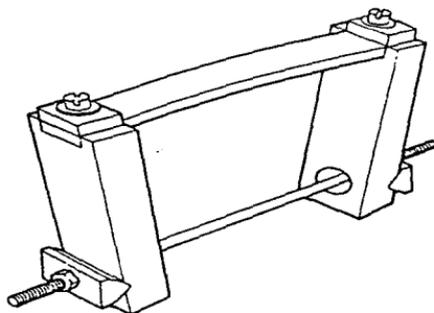
Los efectos de la concentración de sulfuros sobre el comportamiento de la densidad de corriente anódica en exceso y velocidad de deformación lenta de una aleación 600 mostrando un valor límite de ≈ 100 ppm de sulfuros. Ref. 1.

Figura 11



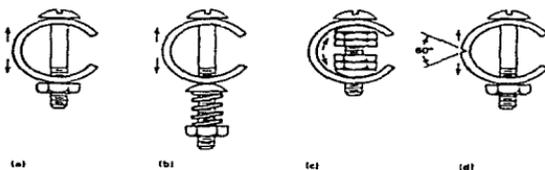
Esquema de configuraciones de especímenes y sistemas de carga para pruebas de viga doblada. a) carga en dos puntos, b) carga en 3 puntos, c) carga en 4 puntos, d) espécimen con soldadura y doble viga, e) doble viga cargada con cerrojo.

Figura 12



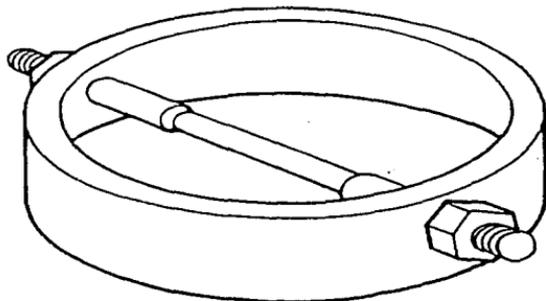
Viga doblada diseñada para producir un doblez puro.

Figura 13



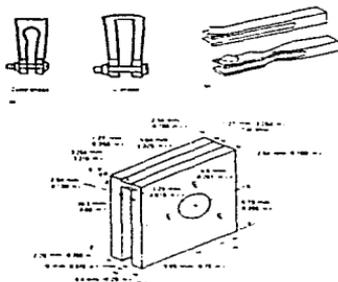
Métodos de carga para anillos en C. A) deformación constante, b) Carga constante, c) deformación constante, c) anillo en C muecado.

Figura 14



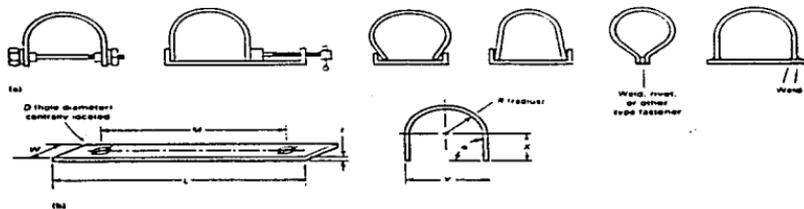
Especimen de tensión sometido a esfuerzo por medio de un anillo para pruebas de campo.

Figura 15



Especímenes de prueba tuning fork para SCC típicos.

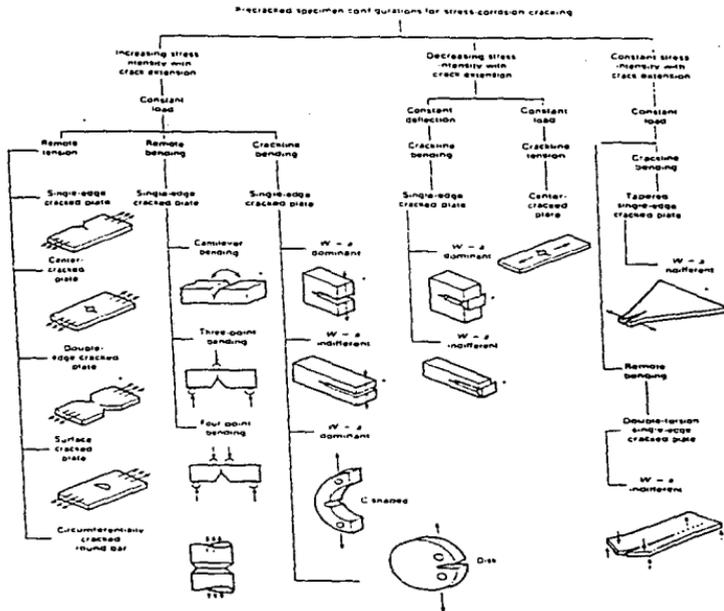
Figura 16



Material	Specimen	Type	No.	Specimen												
				mm	in.	mm										
C 30	U	1	1	200	8	100	4	100	4	100	4	100	4	100	4	100
			2	200	8	100	4	100	4	100	4	100	4	100	4	100
			3	200	8	100	4	100	4	100	4	100	4	100	4	100
			4	200	8	100	4	100	4	100	4	100	4	100	4	100
C 40	U	1	1	200	8	100	4	100	4	100	4	100	4	100	4	100
			2	200	8	100	4	100	4	100	4	100	4	100	4	100
			3	200	8	100	4	100	4	100	4	100	4	100	4	100
			4	200	8	100	4	100	4	100	4	100	4	100	4	100
C 50	U	1	1	200	8	100	4	100	4	100	4	100	4	100	4	100
			2	200	8	100	4	100	4	100	4	100	4	100	4	100
			3	200	8	100	4	100	4	100	4	100	4	100	4	100
			4	200	8	100	4	100	4	100	4	100	4	100	4	100

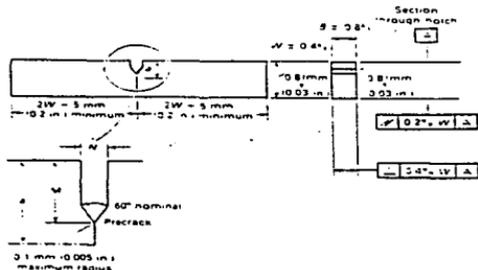
Especímenes típicos para evaluación de SCC tipo doble en U, a) Varios métodos de prueba con esta configuración, b) Dimensiones más comunes de esta configuración.

Figura 17



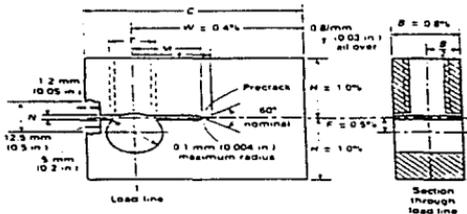
Clasificación de especímenes preagrietados para pruebas SCC. Los asteriscos denotan las configuraciones más comunes.

Figura 18 A



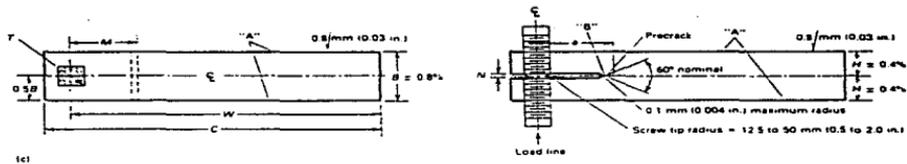
Dimensiones y tolerancias proporcionales para especímenes de prueba con doblez en cantilever.

Figura 18 B



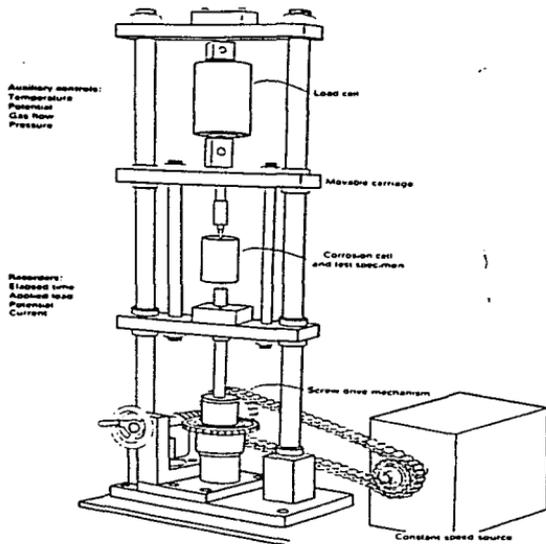
Dimensiones y tolerancias proporcionales para especímenes modificados compactos.

Figura 18 C



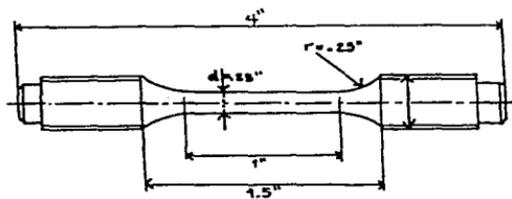
Dimensiones y tolerancias proporcionales para especímenes con doble viga.

Figura 19



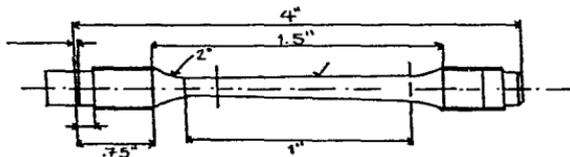
Aparato típico para realizar pruebas a velocidad de deformación lenta (SSRT).

Figura 20



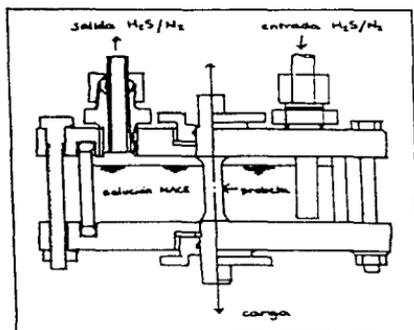
Especimen de prueba tipo cilíndrico NACE TM-0177-90 A. Ref. 43

Figura 21



Especimen de prueba tipo cónico para la prueba NACE TM-0177-90 A.

Figura 22



Esquema de la celda de prueba de la norma NACE TM-0177-90. Ref. 43.

Figura 23

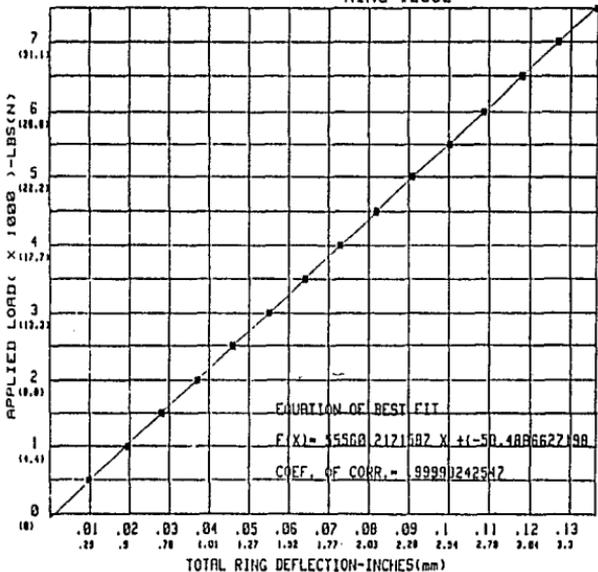


Anillo de prueba CORTEST armado con celda de prueba y espécimen NACE en operación.

Figura 24

CORTEST
INCORPORATED

PROOF RING CALIBRATION
RING #2382



Curva de calibración del anillo CORTEST No. 2382 para deflexión y cálculo de carga aplicada.