



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN INGENIERIA

FACULTAD DE QUÍMICA

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

**EVALUACIÓN DEL AGRIETAMIENTO POR CORROSIÓN  
BAJO ESFUERZO EN AMBIENTES DE REACTORES  
NUCLEARES TIPO BWR**

**T E S I S**

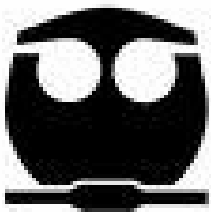
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:  
**DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS (INGENIERIA QUIMICA).**

P R E S E N T A :

**CARLOS ROSENDO ARGANIS JUAREZ.**

TUTOR.

**DR. JOSÉ MARÍA MALO TAMAYO**



MÉXICO, DF.

2010



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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: Dr. Jorge Uruchurtu Chavarín (UAEMor.)

Vocal: Dr. Enrique Augusto Martínez Martínez (U. Ver.)

Secretario: Dr. Bernardo Fabián Campillo Illanes (FQ)

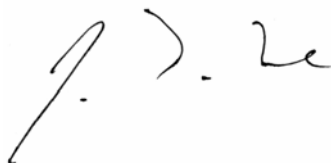
1<sup>er</sup> Suplente: Dr. Jorge Antonio González Sánchez (UA Camp.)

2<sup>o</sup> Suplente: Dr. José María Malo Tamayo (IIE)

Sitio donde se desarrolla el tema: Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Departamento de Tecnología de Materiales.

## **TUTOR DE TESIS.**

Dr. José María Malo Tamayo



---

FIRMA

## AGRADECIMIENTOS

*A mi casa de estudios la **Universidad Nacional Autónoma de México**, en especial a la **Facultad de Química** por ser en los tiempos de estudiante mi segunda casa y en la vida laboral una fuente de inspiración y orgullo.*

*Al **Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ)** y a todo el personal de **Materiales** por su apoyo y colaboración en la realización de este trabajo.*

*Al IQM Miguel E. Gachúz Méndez, por las valiosas discusiones, siempre un colega dispuesto a escuchar. ¡Gracias Mike!*

*Agradezco con respeto al IQM. Juan Andrés Aguilar Torres, compañero y amigo, por su apoyo, en el manejo de las autoclaves.*

*Al OIEA por el apoyo en el proyecto de colaboración técnica, contratos de investigación y por los expertos internacionales y oficiales técnicos con los cuales logramos hacer amistad más allá de lo profesional.*

*Al CONACYT por el apoyo económico durante el doctorado, y por el fondo CFE-2006-CO11-48109*



## DEDICATORIAS

*A mis padres Dr. Horacio Elías Arganis Díaz-Leal y Dra. María Amparo Juárez Castillo, ya que mi deuda con ellos es infinita. Gracias*

*A Andrea, mi cómplice y confidente. Gracias por todo el apoyo en esta larga senda.*

*A Carlos Andrés, con todo mi cariño.*

*A Francisco Alejandro, con igual cariño.*

*A mis hermanas Elia, Áurea, Esther y Maritza y a mi Hermano Horacio.*

*“Caminante no hay camino, se hace camino al andar.  
Y al andar se hace camino y al volver la vista atrás,  
Se ve la senda que nunca se ha de volver a pisar.  
Caminante no hay camino, si no estelas en la mar.”  
Antonio Machado.*

## ÍNDICE.

	Página
Índice	i
Resumen	iv
Abstrac	v
1.0 Justificación	1
1.2 Objetivo	3
2.0 Revisión Bibliográfica	4
2.1 Agrietamiento Asistido por el Ambiente.	4
2.1.2 Modelo de deslizamiento-disolución	4
2.1.3 Arresto de grieta	7
2.1.4 Clivaje inducido por iniciación de grieta en película superficial.	8
2.1.5 Fragilización por hidrógeno	9
2.1.6 Agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo asistido por irradiación	10
<i>IASCC.</i>	
2.2 Reactores de agua en ebullición <i>BWR.</i>	11
2.2.1 Historia de <i>SCC</i> en los reactores <i>BWR.</i>	13
2.2.2 Materiales	15
2.2.3 Esfuerzos	17
2.2.4 Ambiente	17
2.2.5 Conductividad	18
2.2.6 Especies químicas	18
2.2.7 Control de la química del agua normal <i>NWC.</i>	22
2.3 Química del Agua con Hidrógeno <i>HWC.</i>	22
2.3.1 Adición química de metales nobles <i>NMCA</i>	25
2.4 Modelo predictivos del <i>SCC</i>	29
2.4.1 Modelo de deslizamiento- disolución	30
2.4.2 Modelo predictivo de clivaje inducido por iniciación de grieta en película superficial	33
2.4.3 Modelo predictivo de fragilización por hidrógeno.	33
2.4.4 Otras aproximaciones.	34
2.4.5 Extensión de los modelos predictivos del <i>IGSCC</i> al <i>IASCC.</i>	34
2.5 Aplicación de metodología de predicción a componentes de plantas.	35
2.6 El caso de la envolvente del núcleo de los reactores <i>BWR.</i>	36
2.6.2 Selección de una soldadura de la envolvente del núcleo para el estudio.	41
2.6.3 Material.	41
2.6.4 Esfuerzos en la soldadura H4.	42
2.6.5 Ambiente y ECP.	45
2.6.6 Efecto de la fluencia neutrónica en los materiales.	46
3.0 Técnicas	49
3.1 Ruido Electroquímico.	40
3.1.1 Análisis.	50
3.1.2 Corrosión Uniforme.	50
3.1.3 Fenómenos localizados.	50
3.1.4 Estadística.	51
3.1.5 Análisis de corrosión localizada.	54
3.1.6 Métodos en el dominio de la frecuencia.	56
3.1.7 Métodos para estimar el espectro de potencia.	58
3.1. 8 Ventajas de la técnica de ruido electroquímico.	59

3.1.9 Aplicación de <i>RE</i> en <i>IGSCC</i> de aceros Inoxidables.	61
3.1.10 Aplicación de <i>RE</i> a <i>TGSCC</i> .	62
3.1.11 Aplicación de <i>RE</i> en condiciones de <i>BWR</i> .	66
3.2 Metalografía con ácido oxálico. ASTM A-262	66
3.3 Reactivación electrocinética Potenciostática ( <i>EPR</i> )	67
3.3.1 <i>EPR</i> de laso simple <i>EPR-SL</i> . (ASTM G-108)	68
3.3.2 <i>EPR</i> de doble laso <i>EPR-DL</i> .	70
3.4 Pruebas fractomecánicas.	71
3.5 Aplicación de Mecánica de Fractura a la <i>SCC</i> .	76
3.6 Pruebas a Velocidad de Deformación lenta ( <i>SSRT</i> ).	77
3.6.1 Equipo necesario.	78
3.6.2 Procedimiento de prueba.	78
3.6.3 Evaluación de las pruebas <i>SSRT</i> .	79
3.6.4 Efecto de la velocidad de deformación.	82
3.7 Pruebas con especímenes de tensión cargados uniaxialmente	83
3.7.1 Espécimen ( <i>ULTS</i> ).	83
3.7.2 Dispositivos para aplicar el esfuerzo.	83
3.7.3 Procedimiento de prueba.	84
3.7.4 Limitaciones de las Pruebas con especímenes de tensión cargados uniaxialmente.	85
4.0 Desarrollo Experimental	85
4.1 Materiales.	85
4.2 Probetas de ensayo.	87
4.3 Ensayos a Velocidad de deformación lenta <i>SSRT</i> .	87
4.3.1 Pruebas <i>SSRT</i> preliminares.	90
4.3.2 Pruebas <i>SSRT</i> instrumentadas con ruido electroquímico.	90
4.3.3 Fractografía.	90
4.4 Ruido electroquímico e instrumentación.	92
4.5. Pruebas de especímenes de tensión cargadas uniaxialmente. <i>ULTST</i> . (Uniaxially Loaded Tensile Specimen Test).	92
4.6 Determinación del grado de sensibilización.	94
4.7 Análisis Metalográfico.	94
5.0 Resultados y Discusión.	95
5.1 Microestructura de los materiales utilizados	95
5.1.1 Acero 304	95
5.1.2 Acero 304L.	98
5.2 Condiciones ambientales simuladas de la soldadura H4 de la envolvente del Núcleo de reactores <i>BWR</i>	102
5.3 Resultados de las pruebas <i>SSRT</i> preliminares.	103
5.3.1 Fractografía.	104
5.3.2 Susceptibilidad al Agrietamiento.	107
5.3.3 Mecanismos de agrietamiento <i>IGSCC</i> o <i>TGSCC</i>	108
5.4 Resultados con el arreglo para ruido electroquímico en pruebas	113

## *SSRT*

5.4.1. Acero 304 solubilizado (velocidad de deformación de $1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ).	113
5.4.2 Acero 304 Sensibilizado (velocidad de deformación de $1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ).	119
5.4.3 Acero 304 Sensibilizado (velocidad de deformación $1.5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ ).	126
5.4.4 acero 304 sensibilizado detenida a 0.446 mm, velocidad de deformación $1.5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$	132
5.4.4 Acero 304L Soldado y con T.T. de simulación de RIS.	136
5.5 Diferencia de Potencial con respecto al Pt.	144
5.6 Señales de ruido electroquímico en densidad de corriente.	146
5.7 Velocidad de decaimiento.	146
5.7.1 Acero 304 solubilizado ensayado a $1 \text{E}-6 \text{ s}^{-1}$ .	147
5.7.2 Acero 304 sensibilizado ensayado a $1 \text{E}-6 \text{ s}^{-1}$ .	149
5.7.3 Acero 304 sensibilizado ensayado a $1.5 \text{E}-7 \text{ s}^{-1}$ y detenido a 0.4mm.	152
5.7. 4 Acero 304 sensibilizado ensayado a $1.5 \text{E}-7 \text{ s}^{-1}$	153
5.7.5 Acero 304L soldado y con tratamiento térmico de simulación de RIS.	155
5.8 Análisis de Densidad de Potencia Espectral PSD y métodos estadísticos.	158
5.8.1 Sensibilidad de los parámetros estadísticos con intervalos de tiempo mayores.	168
5.9 Discusión del ruido electroquímico y agrietamiento.	169
5.10 Microestructura y agrietamiento.	172
5.11 Pruebas de especímenes de tensión con carga uniaxial. ( <i>ULTST</i> ).	173
5.11.1 Pruebas <i>ULTS</i> vs. <i>SSRT</i> .	174
6.0 conclusiones.	178
7.0 Bibliografía.	180

## RESUMEN.

*La susceptibilidad al agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo (SCC) fue estudiada en acero 304 en condición sensibilizada y solubilizada, así como en acero 304L con soldadura y con un tratamiento térmico que simula la segregación inducida por radiación (RIS), mediante la técnica de pruebas a velocidad de deformación lenta (SSRT) en medios similares a los encontrados en un reactor de agua en ebullición (BWR): 288°C, 8 Mpa, baja conductividad y un potencial electroquímico de corrosión alrededor de 200 mV vs. electrodo estándar de hidrógeno (EEH).*

*La técnica de ruido electroquímico fue utilizada para la detección del inicio y propagación del agrietamiento. Los aceros fueron caracterizados mediante metalografía óptica y con microscopio electrónico de barrido (SEM) y mediante las técnicas de reactivación potencioquinética electroquímica (EPR) de lazo simple (SL) y de doble lazo (DL), presentando en todos los casos presencia de ferrita delta.*

*Las pruebas de SSRT demostraron que el acero 304 en su condición solubilizada es susceptible al agrietamiento transgranular por corrosión bajo esfuerzo (TGSCC), mientras en una condición de normalizado se presenta una TGSCC granulada y en la condición sensibilizada se presenta el agrietamiento intergranular por corrosión bajo esfuerzo IGSCC, seguida de una transición a TGSCC.*

*Las series de tiempo en ruido electroquímico demostraron que es posible asociar diferentes secuencias a diferentes tipos de agrietamiento y que es posible detectar eventos de agrietamiento secuenciales, es decir, uno después de otro, apoyados por la fractografía mediante el SEM. El parámetro que diferencia los diferentes tipos de agrietamiento es la velocidad de repasivación obtenida por el parámetro de decaimiento de corriente “n” en los transitorios. Esto debido a que la velocidad de repasivación depende de la microestructura y de la sensibilización. Los otros parámetros estadísticos como índices de localización (LI), curtosis y sesgo, dan como resultado corrosión mixta.*

## ABSTRAC.

*The stress corrosion cracking (SCC) susceptibility was studied in sensitized, solution annealed 304 steel, and in 304L welded with a heat treatment that simulated the radiation induced segregation (RIS), by the Slow Strain rate Test SSRT technique, in a similar environment of a boiling water reactor (BWR), 288°C, 8 MPa, low conductivity and an electrochemical corrosion potential near 200 mV. vs. Standard Hydrogen electrode SHE.*

*The electrochemical noise technique was used for the detection of the initiation and propagation of the cracking. The steels were characterized by metallographic studies with optical and scanning electronic microscopes (SEM) and by the electrochemical potentiodynamic reactivation (EPR) of single loop (SL) and double loop (DL). In all the cases, the steels present delta ferrite.*

*The slow strain rate tests showed that the 304 Steel in the solution annealed condition is susceptible to transgranular stress corrosion cracking (TGSCC), such as in a normalized condition showed granulated TGSCC. In the sensitized condition the steel showed intergranular stress corrosion cracking (IGSCC), followed by a transition to TGSCC.*

*The electrochemical noise time series showed that it is possible to associate different time sequences to different modes of cracking and that it is possible to detect sequentially cracking events, one after another, supported by the fractographic studies by SEM. The parameter that can distinguish between the different modes of cracking is the repassivation rate, obtained by the current decay rate “n” in the current transients. This is due to the fact that the repassivation rate is a function of the microstructure and the sensitization. Other statistical parameters like the Localized Index (LI), Kurtosis, Skew, produce results that are related to mixed corrosion.*

# **CAPITULO 1.0 JUSTIFICACIÓN.**

## Capítulo 1. Justificación.

### 1.0 JUSTIFICACION.

Hasta la década de los ochentas, mucha de la problemática de los reactores de agua en ebullición *BWR* y de los reactores de agua presurizada *PWR*, fue al agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo (*SCC*) por sus siglas en inglés. Un estudio estadístico realizado por Martínez *et al.*<sup>1</sup>, basado en datos del Organismo Internacional de Energía Atómica, demostró que hasta 1993, la *SCC* correspondía a más de un 45 % de los problemas de corrosión reportados en reactores tipo *BWR*.

Mucho de la problemática se debió al uso de acero 304, el cual al ser sometido a procesos térmicos como soldaduras o procesos de manufactura, precipita en sus límites de grano carburos de cromo del tipo  $M_{23}C_6$ , los cuales empobrecen de cromo la zona adyacente al límite de grano<sup>2</sup>, produciéndose entonces la disolución preferencial y en conjunto con los esfuerzos e impurezas en el agua, producen *SCC* o más específicamente agrietamiento intergranular por corrosión bajo esfuerzo *IGSCC* por sus siglas en Inglés. La presencia de carburos en límite de grano, entonces se designa como "sensibilización" ya que hace susceptible a estos materiales a la *IGSCC*.

Esta problemática se mitigó en parte por el uso de acero inoxidable austenítico 304L de bajo carbono en las plantas nucleares de construcción más reciente. Este acero debido a su bajo contenido de carbono no es propenso a formar precipitados de carburo de cromo. Se realizaron también acciones tendientes a disminuir la precipitación de carburos de cromo en el límite de grano en el acero 304, como la aplicación de tratamientos térmicos de disolución de carburos y mejoras en las técnicas de soldadura entre otras.

Otra de las medidas fue el control más riguroso de la química del agua de alimentación a conductividades menores a  $0.15 \mu\text{Siemens/cm}^3$ , las cuales producen una disminución de la concentración de cloruros y sulfatos a valores menores de 200 ppb, umbral por abajo del cual no se produce la *IGSCC* o es poco probable.

Algunas otras plantas optaron por implementar la química del agua de hidrógeno *HWC* (por sus siglas en Inglés), en la cual se reduce el potencial electroquímico del acero a un valor menor a  $-0.230 \text{ mV Vs. EEH}$  (Electrodo Estándar de Hidrógeno), valores en los cuales la *IGSCC* se detiene o mitiga<sup>4</sup>.

Una estudio posterior realizado en 1999<sup>5</sup> demostró sin embargo que a pesar de todas las medidas utilizadas, el porcentaje de incidentes debido al agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos y sus nuevas formas de ocurrencia fue de 22% en los reactores *BWR*.

En la década de los 90, se empezaron a detectar problemas de agrietamiento en las envolventes del núcleo de plantas nucleares tipo *BWR* y en los componentes internos de la vasija<sup>6</sup>.

Aún en el caso de plantas cuyas envolventes del núcleo están construidas con acero 304L, este componente está sometido a flujo neutrónico. Cuando neutrones rápidos y con energías mayores a 1 Mega electrón Volt (*MeV*) inciden en este material, producen segregación inducida por



## Capítulo 1. Justificación.

radiación (*RIS*), la cual produce un empobrecimiento en el límite de grano de Cr, Fe, Mo y Ti y un enriquecimiento de Si, P, y N.<sup>7</sup>

En cuanto al ambiente, aún con químicas de agua de alimentación muy limpias, el agua dentro del reactor, sufre de radiólisis y forma radicales libres muy oxidantes como el peróxido de hidrógeno, que hacen que el potencial electroquímico se incremente en un valor de alrededor de 200 mV. vs. el electrodo estándar de hidrógeno (*EEH*). Aún el uso de químicas de Hidrógeno (*HWC*) no es capaz de proteger las estructuras internas del núcleo, además de incrementar la actividad en las líneas de vapor.

Todos estos factores inducen al agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo, el cual por estar acrecentado por el efecto de la irradiación tanto en el medio ambiente como en el acero mismo, se denomina agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo asistido por irradiación *IASCC*<sup>7</sup>.

No obstante que existen algunos modelos predictivos de crecimiento de grietas, basados en estudios de laboratorio, existen pocos datos de plantas. De hecho muchos de los estudios se basan exclusivamente en datos de acero con cierta medida de sensibilización, dada por la técnica electroquímica de reactivación potenciocinética de barrido simple (*EPR-SL*), la cual cuantifica la medida de la precipitación de Carburos de cromo en límite de grano y otros elementos en límite de grano, como una carga eléctrica normalizada asociada a su disolución. ("*EPR*" o "*Pa*")<sup>8</sup>

Un valor de 15 Columbios/cm<sup>2</sup>, es usado por ejemplo, para algunos modelos conservativos y otros incluyen el valor de *EPR* en sus ecuaciones predictivas<sup>8</sup>.

Debido a que el *RIS*, produce a fin de cuentas un empobrecimiento en el límite de grano y los procesos térmicos también producen este empobrecimiento, se proponen ecuaciones que puedan correlacionar ambos fenómenos en una sensibilización "*EPR*" equivalente. Se busca que la medición de *EPR* ajuste los modelos con materiales sensibilizados térmicamente a la velocidad de agrietamiento obtenida con materiales irradiados, por tal motivo, el estudio de materiales sensibilizados térmicamente es todavía una herramienta que puede permitir obtener comportamientos predictivos<sup>8</sup>.

Otra de las tendencias es el uso del seguimiento del agrietamiento mediante técnicas electroquímicas de grietas en ambiente similares al que se encuentra en la envoltura del núcleo. Esto está enfocado a desarrollar la instrumentación y las herramientas de análisis necesarias para poder en un futuro cercano, desarrollar sistemas "inteligentes"<sup>8</sup> que permitan el monitoreo en tiempo real del fenómeno de agrietamiento a fin de tomar medidas correctivas en forma temprana.

El problema del agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo en componentes internos de la vasija del reactor, continúa sin resolverse. Se han realizado reparaciones, o como en algunas plantas japonesas<sup>9</sup>, la sustitución de componentes como la envoltura del núcleo o las bombas de chorro. Se ha emitido normativa para inspeccionar los componentes y actualmente el uso de estudios de integridad estructural y evaluación de fallas ha permitido a muchas plantas seguir operando con indicaciones que no alcanzan los valores críticos. Finalmente debido a la tendencia actual de llevar a las plantas más allá de su vida de licencia que es de 40 años, mediante procesos de renovación de licencia por 20 años más, se han implementado los llamados programas de gestión

## Capítulo 1. Justificación.

o manejo de envejecimiento (*AMP*). Así mismo se realizan procesos de gestión o manejo de vida de planta<sup>10</sup> (*PLIM* por sus siglas en inglés), con lo cual todo el mantenimiento y las inspecciones se vuelven predictivas a fin de mantener la seguridad de las plantas y evitar paros no programados, usándose incluso paquetes computacionales expertos de gestión de vida de planta.

### 1.2 Objetivo

El objetivo del presente trabajo es estudiar el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo, mediante la técnica de Ruido Electroquímico, en aceros inoxidable austeníticos en condiciones simuladas de un reactor *BWR* (288°C, 8 Mpa. y 200 mV. vs. *EEH*), utilizando pruebas a velocidad de deformación lenta *SSRT*.

Aunque existen trabajos utilizando ruido electroquímico a alta temperatura<sup>11,12,13</sup> para determinar agrietamiento, son pocos los trabajos que utilizan ruido en corriente y en potencial simultáneamente.

El uso de electrodos disímiles, como es el caso de este trabajo, presenta una innovación, ya que se utiliza una punta de platino con un área pequeña para no polarizar a la probeta de trabajo, como electrodo sensor del ruido en corriente y otro electrodo de platino como electrodo de pseudo referencia, logrando obtenerse ambas señales y logrando detectar la aparición de agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo.

# **CAPÍTULO 2.0**

## **REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA**

## 2.0 REVISIÓN BILIOGRAFICA.

### 2.1 Agrietamiento Asistido por el Ambiente.

El agrietamiento asistido por el ambiente (*EAC* por sus siglas en inglés) es un término general que incluye a todos los procesos donde se genera agrietamiento, asociados con esfuerzos, materiales y medios específicos. Si los esfuerzos son de naturaleza cíclica, entonces se designa agrietamiento por corrosión fatiga (*CFC* por sus siglas en inglés). Cuando los esfuerzos son estáticos, se puede hablar de agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo, (*SCC* por sus siglas en inglés) y aun cuando persiste la creencia general que los esfuerzos de compresión no generan grietas, los esfuerzos de compresión pueden romper también capas pasivas, pero los casos de esfuerzos de compresión son poco frecuentes. Cuando los esfuerzos son de tensión, se puede llamar agrietamiento por corrosión bajo tensión, la cual se tomaría como equivalente al *SCC*, y dependiendo si el mecanismo es intergranular o transgranular se puede hablar de agrietamiento intergranular por corrosión bajo esfuerzo (*IGSCC* por sus siglas en inglés) y agrietamiento transgranular por corrosión bajo esfuerzo (*TGSCC*). Dentro del *EAC* se consideran también los mecanismos de fragilización por hidrógeno (*HE* por sus siglas en Inglés), como el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo por sulfuros (*SSCC Por sus siglas en Inglés*) y el agrietamiento inducido por hidrógeno (*HIC* por sus siglas en Inglés). La fragilización por metal líquido (*LME* por sus siglas en Inglés), también es considerada como un proceso de *EAC*.

El *EAC* ha sido un problema mayor en la industria nuclear desde hace varias décadas, causando fallas de componentes y materiales estructurales. Los componentes afectados incluyen el recubrimiento de la vasija de presión e internos, los conectores de las boquillas (conocidos como “safe ends”), las barras de control, válvulas de tubería, el encamisado del combustible, generadores de vapor, turbinas, accesorios de sujeción, e intercambiadores de vapor. Estas fallas retrasan el arranques de plantas causando excesivas pérdida de tiempo y pérdidas económicas a la industria nuclear como resultado reparación de equipo, costos de reemplazos y costos por pérdida de potencia. Las fallas por *EAC* han resultado en la pérdida de integridad estructural de componentes y se ha puesto en duda la efectividad de los códigos actuales de evaluación de seguridad usados para predecir la vida de los componentes.<sup>14</sup>

La iniciación y propagación subcrítica de grietas en materiales estructurales resultan de la acción conjunta de esfuerzos aplicados y/o residuales, la microestructura del material y el ambiente. El transporte de especies hacia y desde la punta de la grieta, las reacciones de oxidación y reducción en la punta de la grieta y el proceso de deformación dinámica en la punta de la grieta, son parámetros que definen la velocidad de crecimiento. Estos parámetros están relacionados con el campo esfuerzos, material y ambiente que actúan conjuntamente para que se de el agrietamiento asistido por el ambiente, como puede observarse en la figura. 2.1<sup>8</sup>

La premisa básica en todos los mecanismos de propagación de grietas propuestos para aleaciones dúctiles en soluciones acuosas es que la grieta debe propagarse más rápido que la velocidad de corrosión de los lados no deformados de las paredes, de tal forma que la grieta no degrade en una muesca redonda o roma. Esto requiere que la velocidad de disolución en la punta de la grieta deformada sea significativamente más grande que la de los lados de la grieta, para formar un “cuchillo electroquímico” para que la grieta se propage<sup>8</sup>.

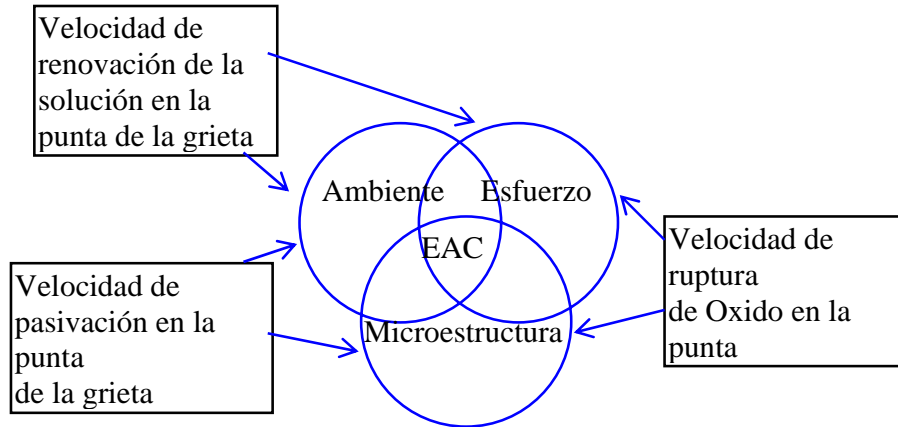


Fig. 2.1 Interrelaciones entre los aspectos controlantes fundamentales (transporte de masa, pasivación y ruptura de óxidos) en el modelo de deslizamiento-disolución y los parámetros fenomenológicos (Esfuerzos, ambiente y microestructura). [Ref.8].

Se han propuesto muchas hipótesis de mecanismos para explicar el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo. La disolución preferencial en la punta de la grieta ha sido atribuida a la formación de caminos activos en el material, a esfuerzos en la punta de la grieta y a interacciones electroquímicas-mecánicas. Sin embargo, con el aumento de capacidades analíticas y experimentales, los mecanismos candidatos para la propagación de grietas asistidas por el ambiente se han reducido a disolución asistida por deslizamiento, clivaje inducido en la película pasiva y fragilización por hidrógeno<sup>15</sup>.

### 2.1.2 Modelo de deslizamiento-disolución.

Este modelo asume que el esfuerzo actúa para abrir la grieta y la ruptura de la película protectora de la superficie. Se ha postulado que la deformación plástica localizada en la punta de la grieta rompe la película pasiva exponiendo el metal descubierto. Este metal descubierto se disuelve rápidamente, resultando en una extensión de la grieta. Algunos investigadores proponen que una vez que la propagación empieza, la punta de la grieta permanece activa debido a que la velocidad de la ruptura de la película en la punta de la grieta es más grande que la velocidad de pasivación. Otros asumen que la punta de la grieta se repasa completamente y esta película es rota periódicamente por la emergencia de planos o escalones de deslizamiento<sup>15</sup>. Figura 2.2.

El modelo actual de deslizamiento, relaciona la propagación de grietas con la oxidación que ocurre cuando la película protectora en la punta de la grieta se rompe. Diferentes tipos de películas protectoras han sido propuestas, incluyendo óxidos, mezclas de óxidos, sales o metales nobles depositados en la superficie después de la disolución selectiva de un componente más activo de la aleación<sup>16</sup>

## Capítulo 2. Revisión Bibliográfica

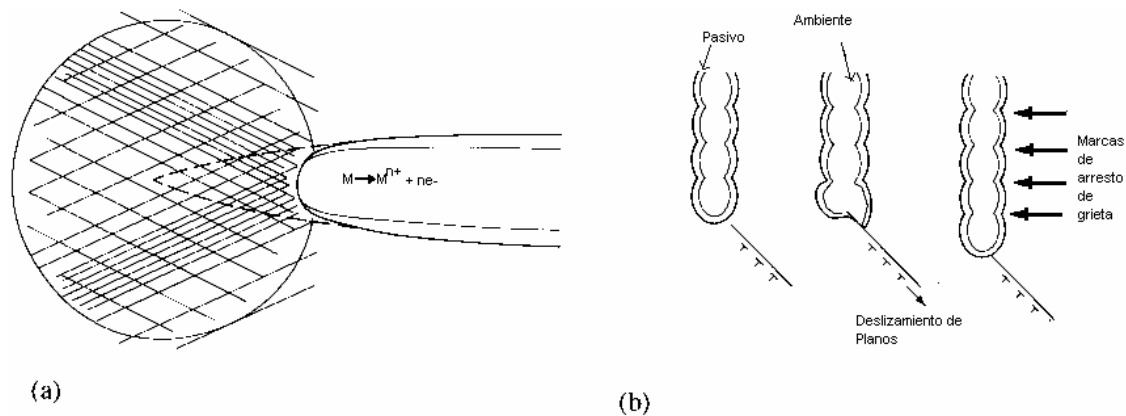


Figura 2.2 Mecanismo de deslizamiento-disolución. (a) Cuando la grieta permanece activa todo el tiempo b) Cuando la grieta se pasiva y la capa pasiva es rota por el deslizamiento de nuevos planos. [Ref.15].

El cambio en la densidad de carga de oxidación con el tiempo siguiendo la ruptura de una película protectora en la punta de la grieta es esquemáticamente mostrado en la figura 2.3 Inicialmente la velocidad de oxidación y por lo tanto la velocidad de avance de la grieta será rápida y controlada típicamente por cinéticas de activación o difusión como la disolución de los metales expuestos. La viabilidad del balance de la corriente catódica es también necesaria. De cualquier modo en la mayoría de los sistemas de agrietamiento en reactores de agua ligera (*LWR* por sus siglas en inglés), un óxido protector se reforma sobre la superficie del metal expuesto y la velocidad de oxidación total (y el avance en la punta de la grieta) decrece con el tiempo. Así el avance de la grieta puede ser mantenido sólo si el proceso de ruptura de película es repetitivo. Por lo tanto, para un ambiente dado, el agrietamiento en la punta de la grieta dependerá de la corriente, del potencial y condición del material y la velocidad de propagación de grieta será controlada por la carga de oxidación en el tiempo y la frecuencia de ruptura de la película a la deformación en la punta de la grieta.<sup>16</sup>

Numerosos trabajos de investigación se han llevada a cabo para entender el mecanismo del agrietamiento intergranular por corrosión bajo esfuerzo de las tuberías de acero inoxidable 304 y se han desarrollados modelos cuantitativos predictivos<sup>16</sup>. Los modelos están basados en el mecanismo de deslizamiento-disolución /ruptura de película y relacionan al avance de la grieta a la reacción de oxidación que está ocurriendo en la punta de la grieta, donde un óxido termodinámicamente estable (o capa protectora) se rompe por un incremento en la deformación en la matriz adyacente subsuperficial. La medida de la propagación de grieta subsecuente se puede relacionar, vía la ley de Faraday con la disolución y con el crecimiento del óxido en la superficie expuesta, como avance de grieta controlado por el ambiente. Este modelo predice exitosamente con un factor de dispersión de 2 la velocidad de propagación de grietas controladas ambientalmente para aceros inoxidables en agua a 288°C y se usa en la industria nuclear como una herramienta de predicción en la propagación de grietas<sup>16</sup>

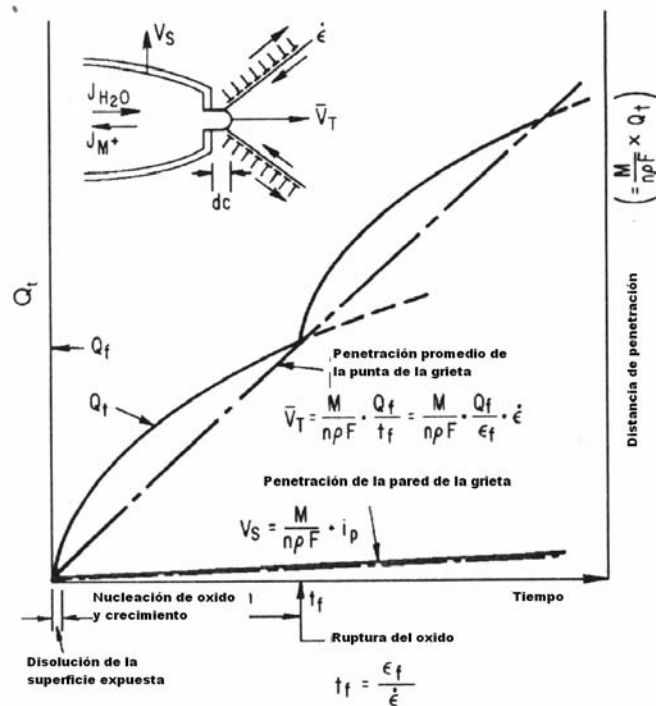


Fig. 2.3 Relaciones esquemáticas de  $Q_t$  contra tiempo para una punta de grieta deformada y las paredes de grietas no deformadas. [Ref.16].

Se han reportado evidencias claras que soportan estos modelos mecánicos con la corrosión intergranular considerada como el caso límite por los bajos niveles de esfuerzos en el mecanismo<sup>16</sup>. Por lo tanto, la observación de agrietamiento discontinuo y marcas de arresto de grietas es una indicación que el proceso de propagación de grietas puede ser y es frecuentemente discontinuo. También las superficies del agrietamiento transgranular son planas, cristalográficamente orientadas y coincidentes precisamente con el lado opuesto de la superficie de fractura, indicando una disolución muy pequeña durante el avance de grieta. La ruptura de la película y la disolución son aceptables como base del mecanismo viable del agrietamiento intergranular por corrosión bajo esfuerzo en muchos sistemas, pero no es aceptado generalmente como un mecanismo para el agrietamiento transgranular bajo esfuerzo<sup>16</sup>.

### 2.1.3 Arresto de grieta.

Algunas veces, la superficie de fractura muestra evidencia de avance escalonado o discontinuo, especialmente en el agrietamiento transgranular bajo esfuerzo. Es posible producir grietas con marcas similares con periodos de sobrecarga y descarga y mostrar que las marcas de arresto natural presentes, en efecto corresponden a posiciones secuenciales del frente de grieta. La orientación promedio de las grietas transgranulares es específica, por ejemplo el plano {100} del latón alfa, pero tales superficies algunas veces están compuestas por microfacetas alternantes {111}, muy finas. La fractura de ligamentos entre las facetas {110} de la grieta, produce líneas de río en la superficie de la fractura, es usualmente un proceso dúctil como la formación de cuello (en el Cu puro) o por corte cristalográfico (en latón alfa). Lo último favorece la propagación de

## Capítulo 2. Revisión Bibliográfica

grietas a bajos niveles de esfuerzos con pequeños desplazamientos involucrados. La fractura de ligamentos o su ausencia pueden jugar un papel en la formación de las marcas de arresto de grieta mostradas en la figura 2.4<sup>17</sup>

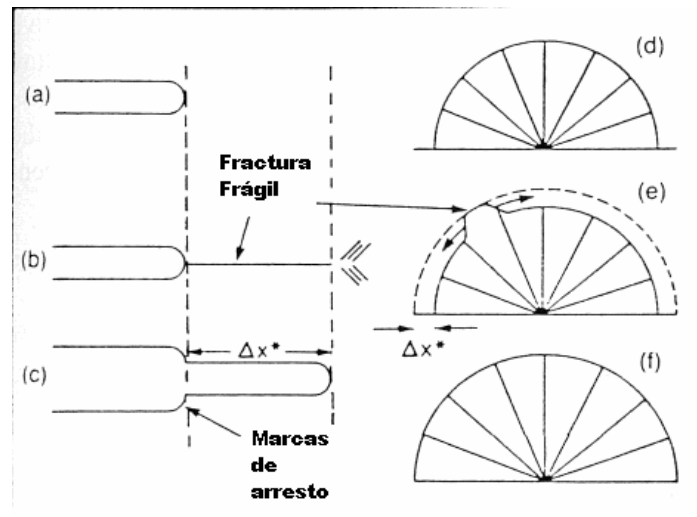


Figura 2.4 mecanismo de arresto de grietas que produce estrías, y patrones de río típicos de agrietamiento transgranular en latones alfa (morfología de abanico). [Ref.17].

### 2.1.4 Clivaje inducido por iniciación de grieta en película superficial.

Este modelo fue desarrollado en base a la hipótesis que una película superficial puede inducir fractura por clivaje. Este modelo asume que:

- Una película superficial delgada o capas se forman sobre la superficie.
- Una fractura frágil inicia en estas capas.
- La fractura frágil cruza la interfase película/matriz con una pequeña pérdida de velocidad.
- Una vez en la matriz dúctil, la fractura frágil continuará propagándose.
- Esta grieta eventualmente se redondea y arresta, después de lo cual el proceso entero se repite a si mismo<sup>15</sup>.

Con este modelo se tiene la capacidad única de explicar las marcas de arresto de grieta, las facetas como clivaje en las superficies de fractura y la naturaleza discontinua de la propagación. Ver figura 2.5<sup>15</sup>

La hipótesis que una fractura frágil pueda continuar y propagar después de que ella haya entrado dentro de la matriz normalmente dúctil es un punto crítico. Esto permitiría que una película superficial delgada induzca una propagación de grieta frágil sobre distancias mucho más grandes que el espesor de la película. La examinación crítica de esta hipótesis lleva a la conclusión que una grieta frágil puede propagar en una matriz dúctil si la grieta es aguda y está propagando a



## Capítulo 2. Revisión Bibliográfica

altas velocidad antes de entrar en la matriz dúctil. Un modelo de computadora fue desarrollado para este proceso y se concluyó que una capa superficial puede iniciar una fractura dúctil aun si la capa es dúctil. Más investigación en películas superficiales y fractura dúctil es requerida antes de que este modelo sea evaluado completamente <sup>15</sup>.

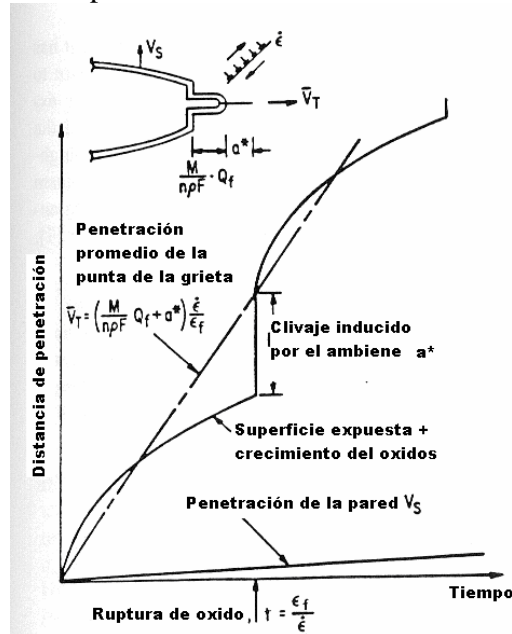


Figura 2.5 Modelo de Clivaje inducido por iniciación de grieta en película superficial. [Ref.15].

### 2.1.5 Fragilización por hidrógeno.

El agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo en algunas combinaciones material/ambiente es el resultado del crecimiento de grietas subcríticas inducidas por hidrógeno. Debido a que la reacción anódica tiene una correspondiente reacción catódica y debido a que la reducción de hidrógeno es frecuentemente la reacción catódica; el crecimiento de grietas sub-crítico inducido por hidrógeno puede ser responsable del crecimiento sub-crítico de grietas en ambientes corrosivos (SCC). Muchas características del crecimiento sub-crítico de grietas inducido por hidrógeno catódico son muy similares a las producidas por hidrógeno gaseoso o interno.

La velocidad de propagación de grietas debido a la fragilización por hidrógeno en ambientes acuosos depende de una secuencia de eventos.

- 1) Difusión de una especie conteniendo hidrógeno reducible, por ejemplo  $H_3O^+$  a la región de la punta de la grieta.
- 2) Reducción de iones conteniendo hidrógeno para formar átomos de hidrógeno adsorbidos.
- 3) Adsorción de átomos de hidrógeno, seguidos de la difusión intersticial de esos átomos de hidrógeno a una "Zona de proceso" hasta alcanzar un nivel crítico  $C_{crit}$  sobre un volumen crítico  $d_{crit}$  que localiza la iniciación de la grieta.
- 4) Se produce la rápida propagación de la punta de la grieta principal, "atrás" de esta zona de proceso.

Las principales teorías de fractura localizada en la zona de proceso, están relacionadas con



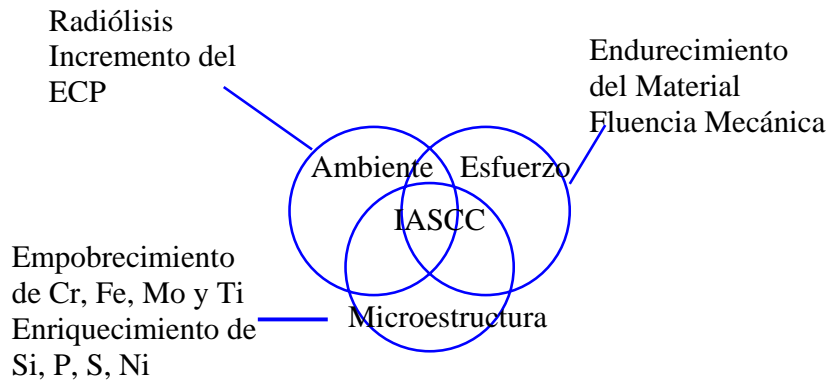


Figura 2.7 Nuevos componentes que afectan al IASCC en los internos de la Vasija del reactor.[Ref. 7].

## 2.2 Reactores de agua en ebullición BWR.

Los reactores de agua en Ebullición, trabajan de acuerdo al esquema mostrado en la figura 2.8<sup>18</sup> En la vasija del reactor, se producen las reacciones nucleares en los combustibles a base de oxido de uranio enriquecido, que producen el calentamiento del agua, la cual se encuentra presurizada. Al calentarse esta, en la parte superior se transforma en Vapor y sale por la línea principal de vapor hacia las turbinas generadoras de energía. Este vapor se condensa en el condensador, el cual esta enfriado por agua de servicio la cual puede ser agua de mar como en el caso de la Central Laguna Verde en México o agua dulce, como es el caso de otras plantas. Una vez enfriada, el agua retorna al reactor para volverse a utilizar, después de pasar por sistemas de tratamiento y limpieza mediante resinas.

Todos los componentes que se encuentran dentro de la vasija de presión del reactor se denominan componentes “internos” y es común que se mencionen como los “internos de la vasija”. La figura 2.9 muestra estos componentes

La figura 2.10 muestra las zonas en las cuales se han dividido el interior de la vasija del reactor. Esta división de zonas es importante, ya que esta terminología se utiliza en los datos de química del agua de los reactores y en los modelos predictivos del potencial electroquímico de corrosión<sup>(19)</sup>.

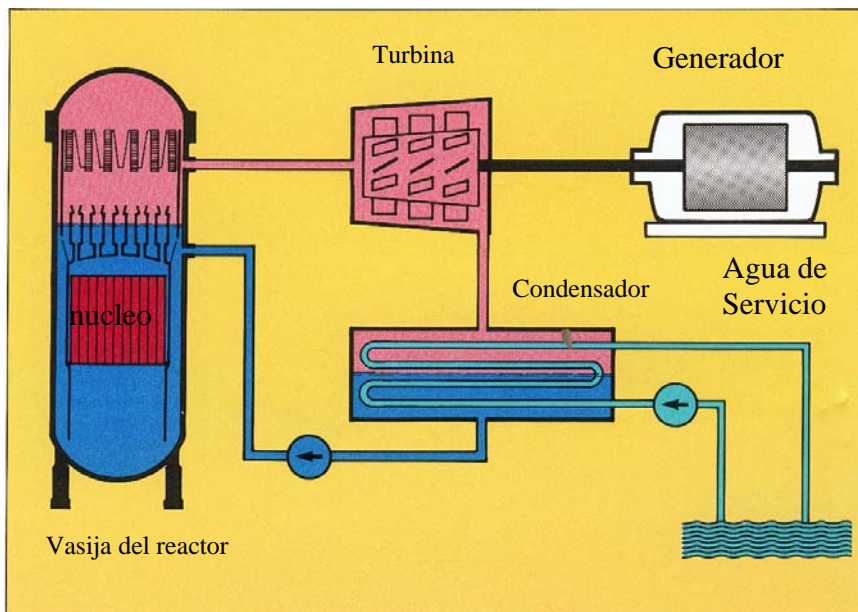


Figura 2.8. Diagrama del funcionamiento de un reactor BWR, mostrando la vasija de presión, el sistema de generación de energía y el sistema de agua de servicio. Ref. [18].

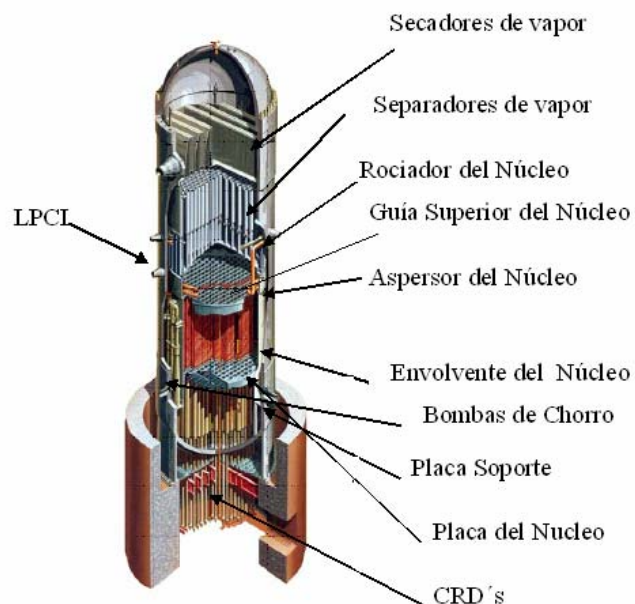


Figura 2.9 Principales componentes internos de la vasija de un reactor BWR. CRD= Actuadores de las barras de control. LPCI= Sistema de inyección de refrigerante de baja presión.

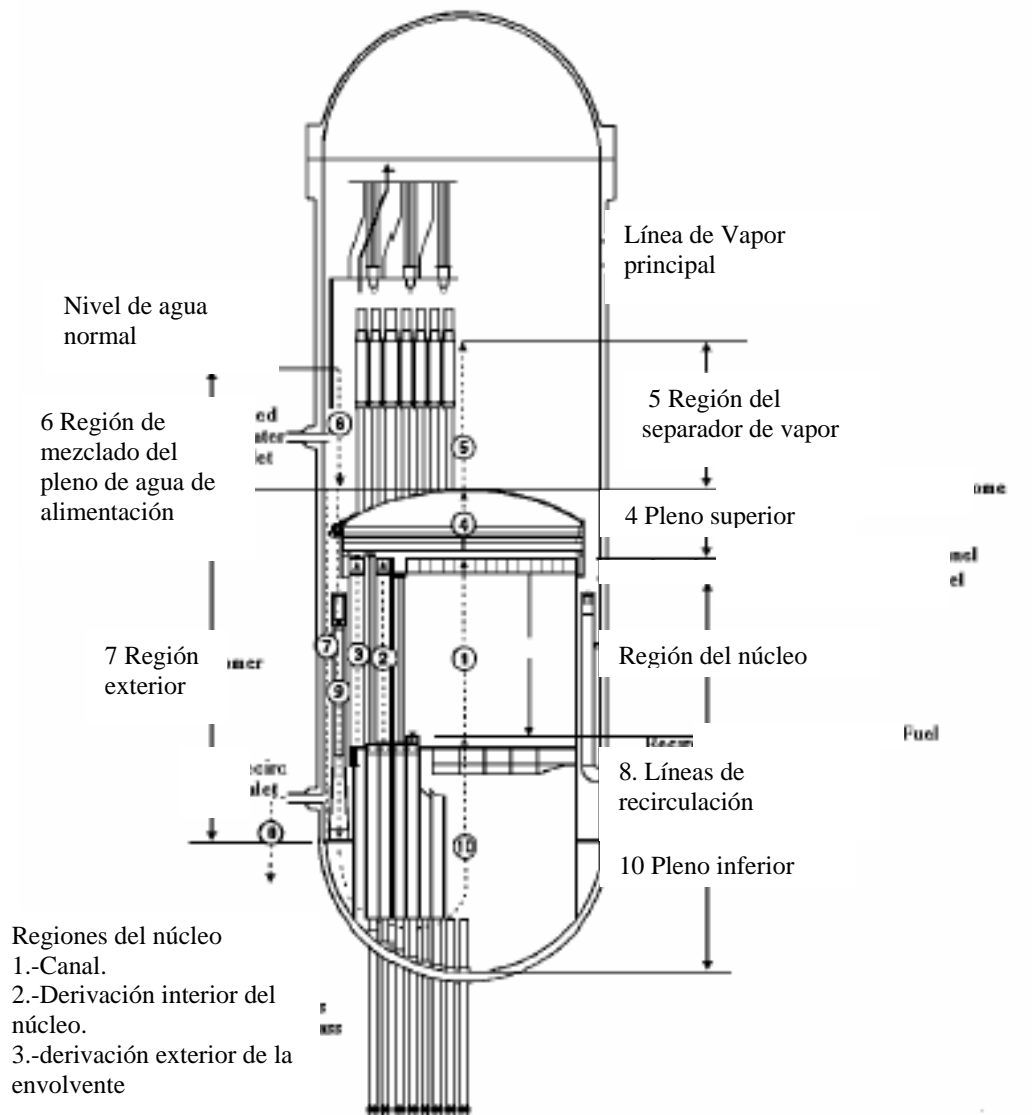


Figura 2.9 Diferentes zonas en la que se divide el interior del reactor. [Ref.19].

### 2.2.1 Historia de SCC en los reactores BWR.

En la historia de la *IGSCC* en los reactores *BWR*, es claro que los materiales de construcción austeníticos son susceptibles a la *IGSCC*. Esto es cierto para componentes construidos de aceros inoxidable de bajo carbono, aceros inoxidable estabilizados e inconeles y aleaciones de alto níquel así como en los grados 304 y 316 estándar.

La tabla 2.1, presenta los eventos de *IGSCC* que se han presentado históricamente en los reactores *BWR*<sup>3,6</sup>.

Capítulo 2. Revisión Bibliográfica

*Tabla 2.1 Evolución del Agrietamiento por Corrosión bajo esfuerzo en los reactores BWR<sup>(3,6)</sup>*

Evento	Tiempo de Detección.
IGSCC en cladding de acero Inox. de combustibles	Después de los 50's y antes de los 60's.
IGSCC en acero Inox. Tipo 304 durante la construcción.	Después de los 60's.
IGSCC en Inox. Tipo 304 sensibilizado térmicamente durante la operación.	1969. Mitad de los 70's
IGSCC de tubería de diámetro pequeño soldado de acero inoxidable	Después de los 70's.
IGSCC en tubería de diámetro grande de acero tipo 304.	Después de los 70's.
IGSCC de aleación X750 de bombas de chorro.	A principios de los 70's.
IGSCC de aleación 182/600 en boquillas.	A mediados de los 80's.
Agrietamiento Inducido por hendiduras en acero tipo 304L/316 L.	En los 80's.
Inicio de IGSCC en trabajo en frío localizado en materiales resistentes.	A finales de los 90's
Ocurrencia acelerada de IGSCC en los internos de BWR. (Rociadores del núcleo) Tornillos de la tapa de la envolvente (aleación 600). Tapas de los agujeros de acceso aleaciones 182/600) (Inconeles) Soldaduras en Boquillas. Barras de control Agrietamientos en tubos. Pernos de las vigas de las bombas de chorro)	Después de los 80's a la Época Actual.
Agrietamiento de acero inox. Bajo carbono 304L y 316L aceros inoxidables estabilizados 347 , 321 y 348 en locaciones de la vasija. Hendiduras en Boquillas y "safe ends" Envolventes (304L and 347) Guía Superior (304, 304L, 347) Placa soporte del núcleo (347) Agrietamiento en la envolvente del núcleo del reactor y el rociador	Desde 1990 a la Época actual

Como puede observarse en esta tabla 2.1, los primeros problemas estaban relacionados con las tuberías de acero inoxidable, sensibilizadas térmicamente. Conforme el tiempo ha envejecido a

## Capítulo 2. Revisión Bibliográfica

las plantas, han aparecido nuevos mecanismos en los materiales que inicialmente no presentaron estos problemas.

### 2.2.2 Materiales.

De acuerdo a Hall y Briand<sup>2</sup>, el término sensibilización se refiere a la pérdida de resistencia a la corrosión la cual puede ocurrir si un acero inoxidable austenítico no estabilizado es enfriado lentamente de una temperatura de recocido de solubilización (alrededor de 1100°C) o es recalentado a una temperatura en el intervalo de 600 a 750°C. En este estado, los aceros son susceptibles a ataque por corrosión intergranular IGA (Por sus siglas en Inglés) y esto se puede asociar con la precipitación de carburos ricos en cromo del tipo  $M_{23}C_6$  a lo largo de las fronteras de grano durante estos tratamientos térmicos. Los átomos intersticiales de carbono difunden a las fronteras de grano muy rápidamente y la subsecuente precipitación empobrece la matriz y las regiones en los bordes de grano que rodean los carburos de cromo. El cromo difunde mucho más lentamente y ya que el cromo es el elemento esencial en la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidables, estas regiones empobrecidas de cromo son susceptibles al ataque y por esto la corrosión procede intergranularmente.

La teoría del empobrecimiento de Cromo es aceptada y provee la principal explicación para la sensibilización. No obstante se han encontrado otros factores que afectan la respuesta de sensibilización en los aceros inoxidables, y otros elementos además del cromo parecen jugar un papel importante en esta respuesta, incluyendo Mo, N, Mn y P.<sup>2</sup>

La distribución de cromo en la vecindad de un carburo en los aceros inoxidables ha sido estudiada extensivamente usando modelos termodinámicos por muchos autores<sup>2</sup>

La figura 2.11 muestra los perfiles de Cr en la vecindad del límite de grano de un acero 316LN con diferentes tratamientos térmicos. De hecho se ha propuesto que el acero será susceptible a la corrosión solo cuando exista una zona de no menos de 23% en peso de Cr y con una amplitud más grande que 20 nm. en las fronteras de grano.<sup>2</sup>

Aun cuando se han utilizado materiales de bajo carbono como los tipo L de la serie 300, bajo el argumento que estos aceros no se sensibilizan tan fácilmente como el tipo de contenido de carbono normal, estos también precipitan carburos de cromo en límite de grano, sólo que requieren tiempos mayores<sup>20</sup>. La figura 2.12 muestra el diagrama temperatura-tiempo-precipitación para acero inoxidable 304 con diferentes concentraciones de carbono<sup>20</sup>.



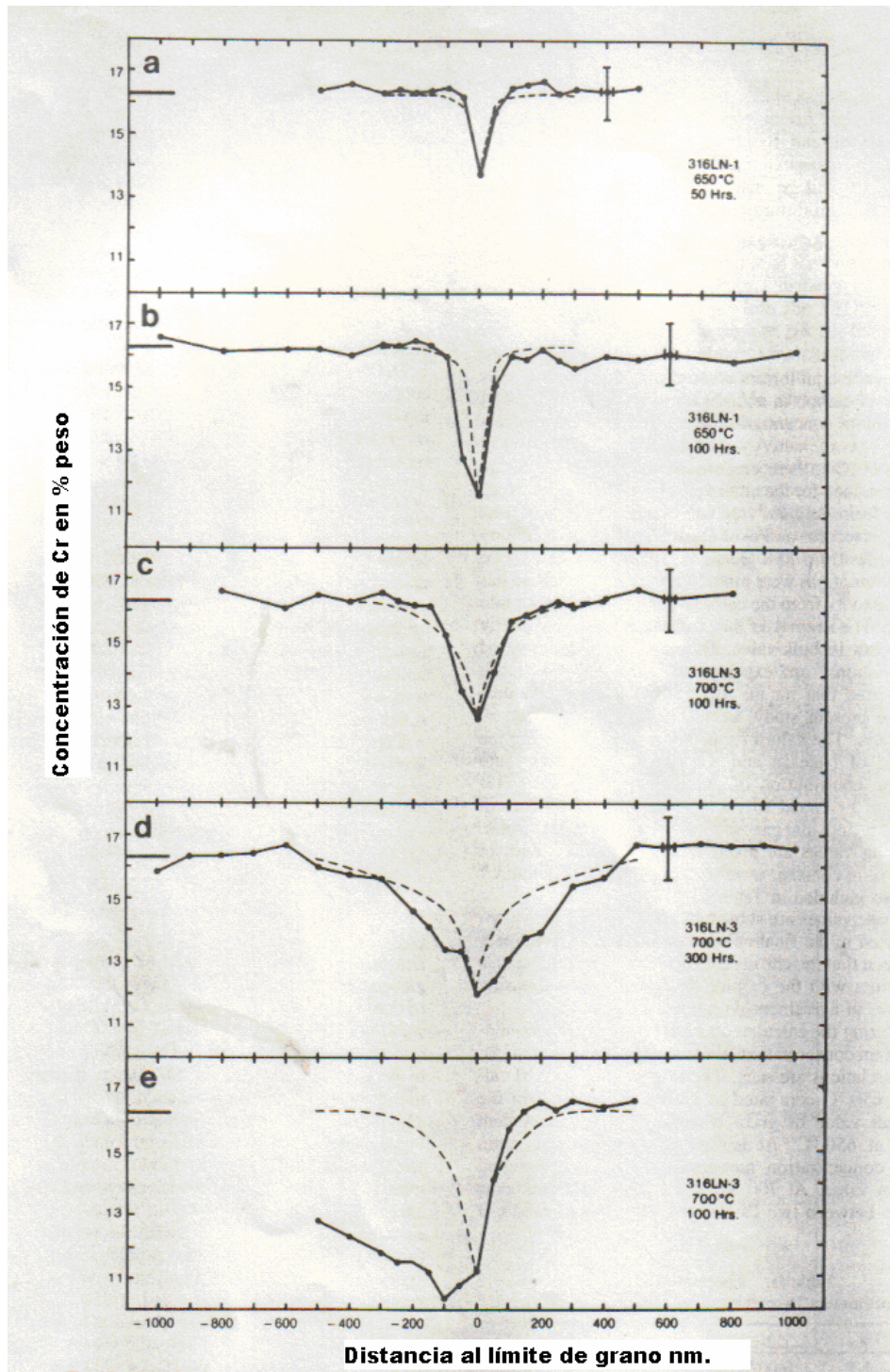


Figura 2.11 Perfiles de composición de Cr en los límites de grano en la vecindad de carburos  $M_{23}C_6$ , para muestras de acero 316LN, envejecidas a diferentes tratamientos térmicos (Después de Hall y Briant ref. 2.)



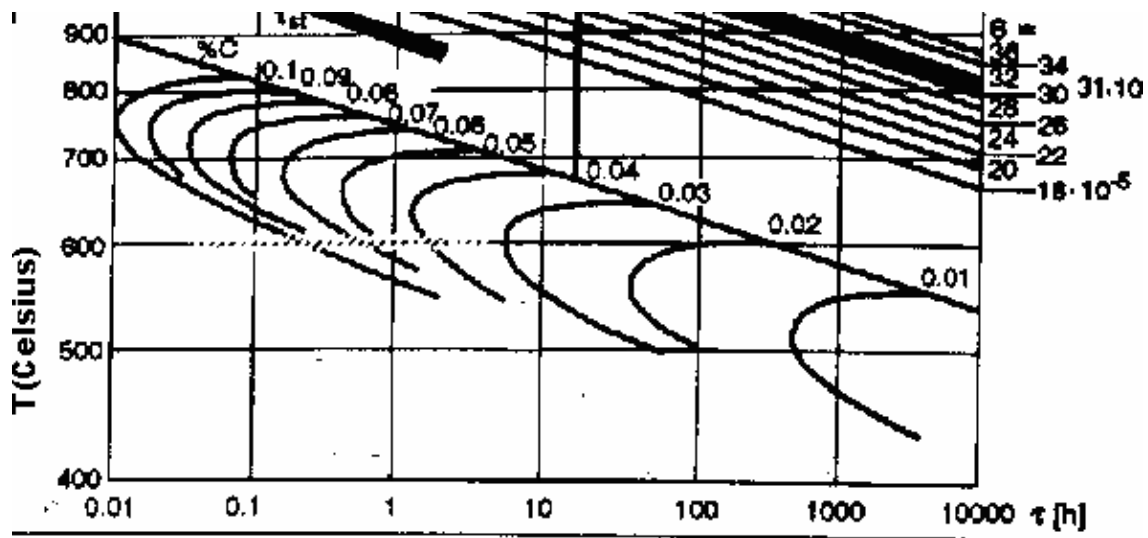


Figura 2.12 Curvas Temperatura-Tiempo Precipitación de Carburos en un acero 304 a diferentes concentraciones de carbono. [Ref.20].

### 2.2.3 Esfuerzos.

El estado de esfuerzos de un material incluye los esfuerzos aplicados y los esfuerzos residuales y es aceptado generalmente que la combinación de estos esfuerzos puede estar cerca del límite de cedencia en la temperatura donde el IGSCC puede ocurrir. Los esfuerzos residuales incluyen esfuerzos de fabricación como los de maquinado, esmerilados y esfuerzos por soldadura y ensamblado asociado con la instalación del componente.

### 2.2.4 Ambiente.

Aun cuando pudiera pensarse que en los reactores BWR por utilizar agua desmineralizada de alta pureza, el ambiente es bastante inerte, en las condiciones de operación BWR de 288°C y 80 Kg/cm<sup>2</sup> de presión, el ambiente puede producir el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo. Las primeras medidas de química del agua en los reactores BWR<sup>3</sup>, se caracterizan por tener cerca de 200 ppb de O<sub>2</sub>, asociada al hidrógeno estequiométrico debido a la radiólisis del agua en la región del núcleo. Sin embargo el ambiente dentro de la vasija es muy diferente al observado en las primeras medidas realizadas en las líneas de recirculación. Los modelos de radiólisis predicen que el peróxido de hidrógeno es el mayor constituyente oxidante formado en la vasija y los cálculos predicen concentraciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> del orden de 200 a 400 ppb. Las medidas de laboratorio muestran que el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> es mucho más oxidante que el O<sub>2</sub>, reflejado en el potencial electroquímico de corrosión ECP. Estudios han demostrado que el ECP en aceros inoxidable es 200 mV más alto, para 400 ppb. de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> que en agua con las mismas concentraciones de O<sub>2</sub><sup>3</sup>. Medidas de ECP hechas dentro de la vasija, confirman los altos potenciales oxidantes que se pueden encontrar solo con la presencia de altas concentraciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. De hecho el ECP es la fuerza motriz para el IGSCC. El alto y por lo tanto más positivo valor del ECP, significa la mayor probabilidad de iniciación y crecimiento de agrietamiento en materiales susceptibles<sup>3</sup>.

### 2.2.5 Conductividad.

Análisis estadísticos de tendencia de agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo *IGSCC* han mostrado que la historia de la conductividad del agua de un reactor en un reactor dado, es un indicador muy útil de la probabilidad relativa del tiempo de detección de agrietamiento en un componente cuando se compara con un componente similar en otro reactor<sup>21</sup>. Los estudios de laboratorio han comprobado también que ciertas impurezas en el agua, tales como los sulfatos y cloruros pueden acelerar la iniciación del *IGSCC* y promover grandes velocidades de agrietamiento<sup>22,23</sup>.

La figura 2.13 presenta el efecto de la conductividad sobre el *IGSCC* en datos de autoclave conectada a la línea de recirculación.

La pureza del agua no provee inmunidad al *IGSCC* en los reactores *BWR*. La pureza del agua retarda la iniciación del *IGSCC*, pero en muchos componentes continua ocurriendo, sobre todo en los internos de la vasija como se tratará posteriormente.

### 2.2.6 Especies químicas.

Se han realizado gran cantidad de trabajos relacionados con el efecto de las diferentes especies químicas sobre el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo<sup>24-30</sup>. La tabla 2.2 muestra un resumen de los efectos de las especies químicas sobre el *SCC*

Por ejemplo, la figura 2.14 ilustra el efecto acelerante de los sulfatos relativo a la iniciación del *IGSCC* como es determinado por pruebas a velocidad de extensión constante *CERT*<sup>22</sup> y una revisión de la influencia de los cloruros y oxígeno sobre la *IGSCC* y la *TGSCC* de aceros inoxidables en agua a alta temperatura se presenta en la figura 2.15<sup>23</sup>

## Capítulo 2. Revisión Bibliográfica

Tabla 2.2. Efecto de las diferentes especies químicas en el agrietamiento de aceros inoxidables austeníticos en ambiente de reactores de agua en ebullición<sup>22-30</sup>.

Especie química	Comentarios
Sulfatos	Proceden de infiltraciones en el agua de enfriamiento, por ingreso de resinas o descomposición de las mismas. Mayores contribuyentes al daño. Acelera la iniciación del IGSCC
Cloruros	Proceden de ingreso de condensados Son un potente promotor del IGSCC. Con pocos ppb a 200 ppb. >200 ppb. promueven el TGSCC en aceros solubilizados.
Sílica	Principal impureza del refrigerante. De 20 a 100 veces mayor a otras impurezas. No tiene efectos en la cinética del agrietamiento. <500 ppb tiene efectos insignificantes.
Nitratos.	<500 ppb No hay efectos. >10 000 ppb Incrementos en la velocidad de agrietamiento a altos niveles.
Zn	3-100 ppb es benéfico en químicas de agua normal y en química del agua con hidrógeno. Atenúa la velocidad de propagación de grietas.
Cromatos	Contribuyen significativamente a la conductividad. <25 a 50 ppb producen mínimo IGSCC >25 ppb. Influencia Marginal

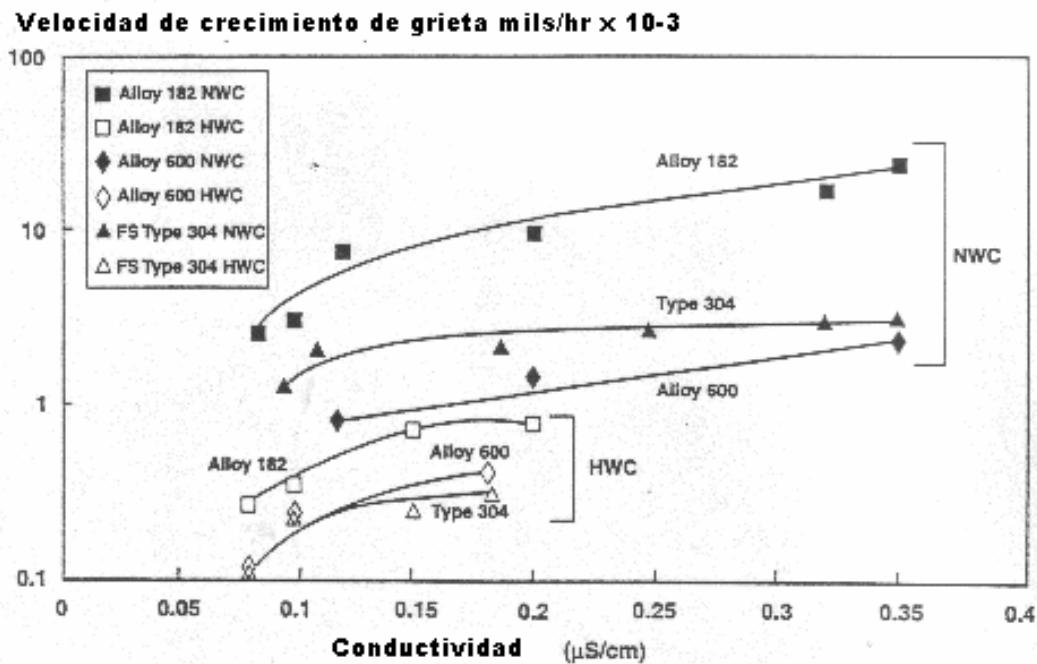


Figura 2.13 Efecto de la conductividad sobre la IGSCC en datos de autoclave conectada a la línea de recirculación. [Ref.21].

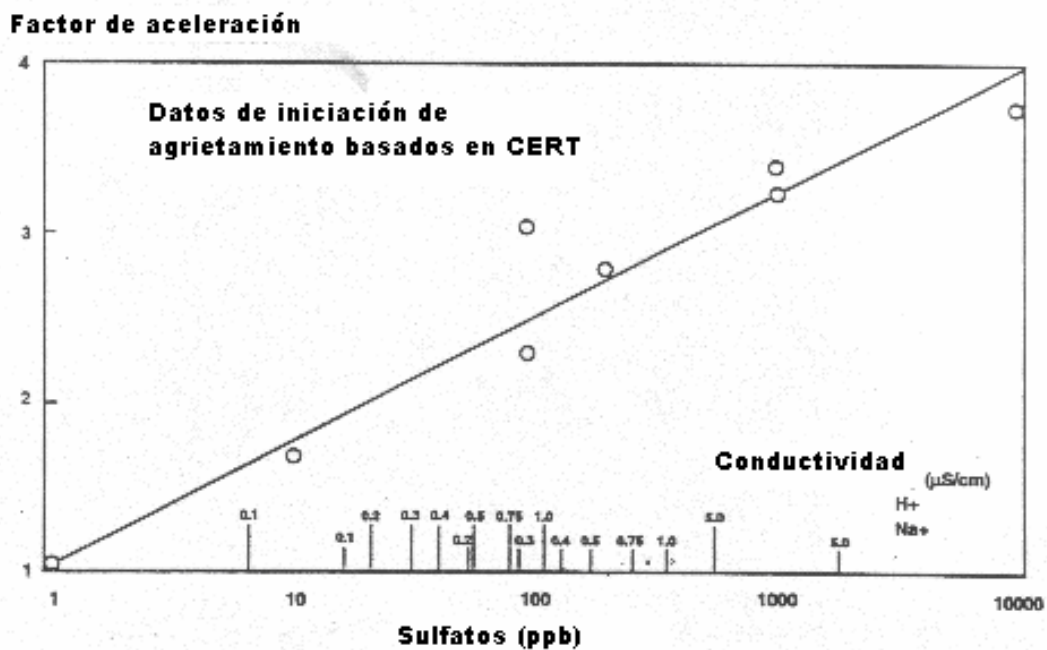


Figura 2.14 Aceleración del daño por Agrietamiento por corrosión bajo Esfuerzo en acero inoxidable 304 sensibilizado, debido a sulfatos. [Ref.22].

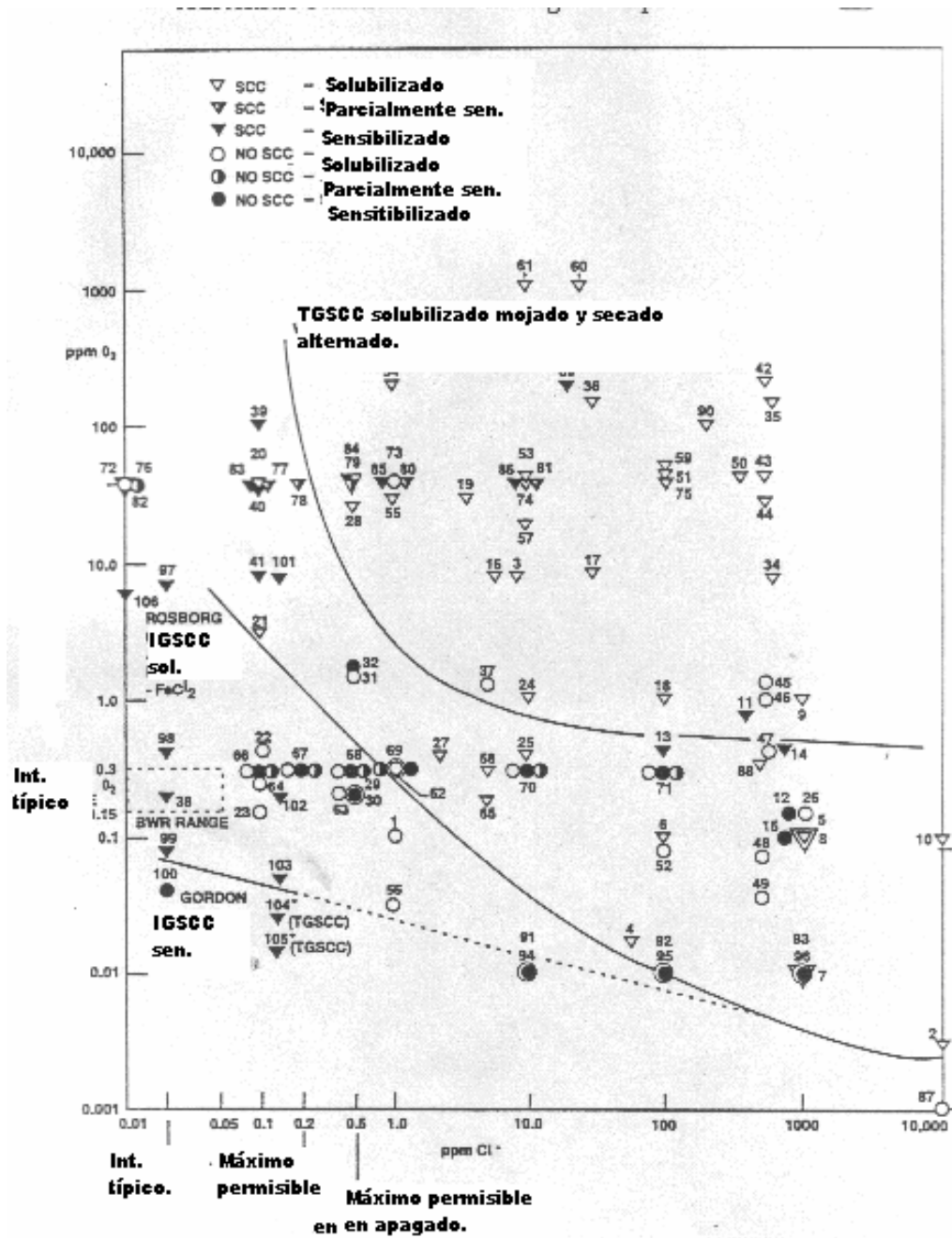


Figura 2.15 Efecto del Oxígeno y los cloruros en la iniciación del SCC en Acero inoxidable austenítico en agua a alta temperatura. [Ref.23].

### 2.2.7 Control de la química del agua normal NWC.

A través de los años, las practicas para mejorar la química del agua de los reactores, ha resultado en la disminución de la conductividad de alrededor de 1.0  $\mu\text{S}/\text{cm}$  a menos de 0.3  $\mu\text{S}/\text{cm}$  a principios de los 90's<sup>3</sup>. Para el control de la química del agua normal NWC, el organismo internacional de energía atómica OIEA<sup>10</sup>, hace referencia a las guías generales para los sistemas de refrigerante primario, del Instituto de investigaciones en potencia eléctrica de estados unidos (EPRI por sus siglas en inglés<sup>3</sup>), el cual recomienda tres niveles de acciones para el control de la química del agua en reactores BWR.

La tabla 2.3 muestra los diferentes acciones tomadas en los tres diversos niveles.

Tabla 2.3 Guías generales para la química del agua del EPRI<sup>(3)</sup>.

Parámetro de control	Frecuencia de Medida	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3
Conductividad $\mu\text{S}/\text{cm}$	Continuamente	<0.30	<1.0	<5.0
Cloruros Ppb.	Diario	<5	<20	<100
Sulfatos ppb	Diario	<5	<20	<100
Parámetro de diagnóstico				
Oxígeno ppb	Continuamente			

### 2.3 Química del agua con hidrógeno HWC.

El efecto del ECP sobre el IGSCC en aceros inoxidable es mostrado en la figura 2.16<sup>4</sup>. En esta figura no se observa IGSCC en pruebas CERT de corta duración cuando el ECP está por debajo de  $-230$  mV vs. EEH. Aún a bajas conductividades de agua de reactor, la IGSCC se presenta en acero sensibilizado cuando el ECP está por arriba de  $-230$  mV vs. EEH.

La figura 2.17 muestra los resultados de pruebas a velocidad de deformación lenta en especímenes de acero inoxidable 304 sensibilizados térmicamente y por irradiación. Estos resultados indican que el valor de ECP de  $-230$  mV vs. EEH puede proteger componentes expuestos a alta fluencia neutrónica<sup>31</sup>.

Investigaciones han demostrado que se puede reducir el poder oxidante del ambiente para mitigar el IGSCC, mediante la inyección de hidrógeno en el agua de alimentación.

Capítulo 2. Revisión Bibliográfica

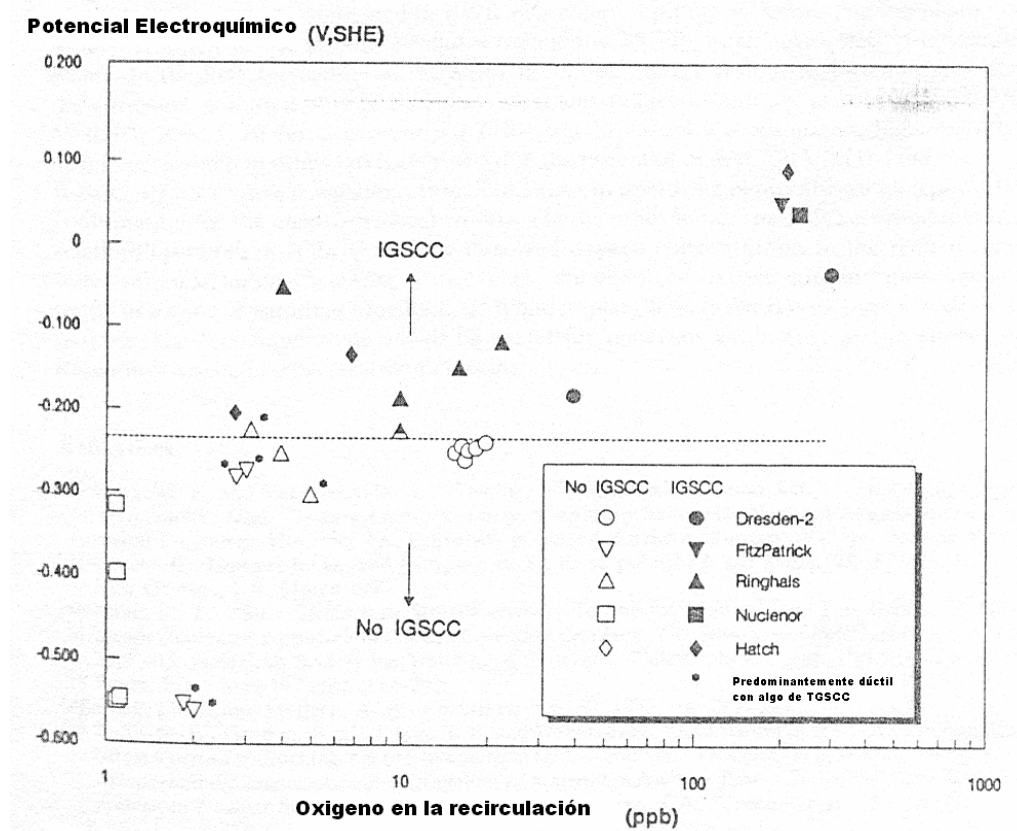


Figura 2.16 Resultados de CERT soportando el potencial de protección contra el IGSCC. [Ref.4].

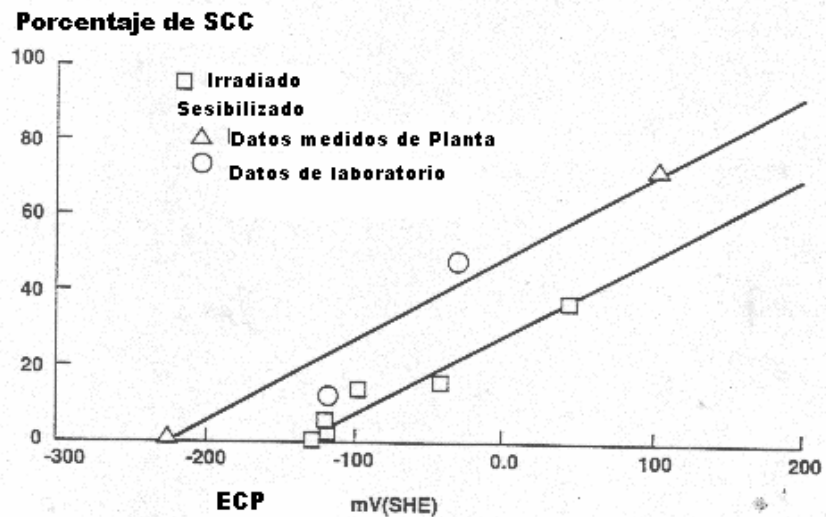


Figura 2.17 Iniciación de SCC en acero inoxidable tipo 304 como una función del ECP. Los porcentajes SCC es % de fractura Intergranular. Irradiado es solubilizado + irradiado a  $1.9 \times 10^{21}$  n/cm<sup>2</sup>. Sensibilizado térmicamente. Ambiente de prueba Conductividad <math><0.1 \mu\text{S/cm}</math>, T 274°C, ECP controlado por adición de hidrógeno. (Después de Indig et al. 31)

## Capítulo 2. Revisión Bibliográfica

La respuesta de las inyecciones en el agua de alimentación en los reactores *BWR* es sumamente compleja. Básicamente, el exceso de hidrógeno en la región del núcleo reduce la producción de oxígeno y peróxido producido por la radiólisis. Fuera del núcleo, el hidrógeno se recombina con el peróxido y el oxígeno residual para formar agua. Esta recombinación solo tiene lugar y es significativa cuando hay un campo de radiación presente para catalizar la reacción. El resultado neto es que a cualquier dosis de adición de hidrógeno en el agua de alimentación, la concentración de oxígeno y peróxido de hidrógeno es diferente a diferentes posiciones del reactor. Por lo tanto la cantidad de hidrógeno adicionado requerido para alcanzar la mitigación del *IGSCC* en una posición específica puede ser sustancialmente diferente de la requerida para alcanzar la mitigación en componentes en otra posición. Por lo tanto hay una variación en la respuesta del reactor a la adicción de hidrógeno.

La estimación de la variación de la efectividad del *HWC* requiere el entendimiento de los factores que afectan el comportamiento de la radiólisis y como la química del agua es afectada por los cambios en estos factores.

Algunos de los factores que son conocidos para determinar la demanda de hidrógeno son la densidad de potencia del reactor, el ancho del espacio entre la envolvente y la vasija (Esta región es llamada “*Downcomer*”) y la distancia del núcleo hasta la pared de la envolvente. Los parámetros operacionales tales como el nivel de potencia, la estrategia del manejo de núcleo, la velocidad de bombeo del sistema de recirculación y la pureza del agua también afectan el impacto de la adición de hidrógeno. La figura 2.18 muestra los resultados de la medición del *ECP* aplicada a varias plantas tipo *BWR* como una función de la adición de hidrógeno<sup>4</sup>. Generalmente las plantas de baja densidad de potencia, requieren más hidrógeno para su protección, que las plantas de mayor densidad de potencia como Duane Arnold o FitzPatrick<sup>4</sup>.

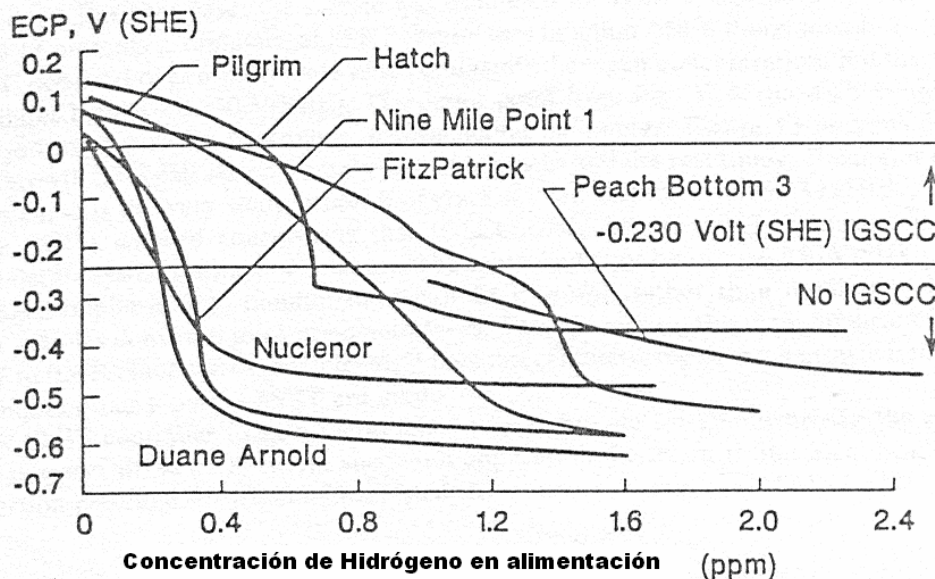


Figura 2.18 Medición del *ECP*, en diferentes Plantas tipo *BWR*. [Ref. 4]

El monitoreo del *ECP* en varias posiciones dentro del reactor y la modelación del comportamiento de la radiólisis y la química del agua a través de los circuitos de los reactores *BWR* han generado un entendimiento de cómo estos y otros factores afectan la cantidad de



hidrógeno adicionado necesario para la mitigación de componentes en varias plantas y regiones del reactor<sup>3</sup>.

La medición del *ECP* se realiza exponiendo electrodos al refrigerante del reactor en posiciones accesibles. La figura 2.19 muestra posibles posiciones usadas en reactores *BWR* para obtener medidas “*in situ*” del *ECP* y posibles sitios de pruebas de crecimiento de grietas mediante probetas de vigas de doble cantiliver *DCB*<sup>3</sup>. Los modelos matemáticos de la radiólisis química del agua en los *BWR* están ahora disponibles, de tal manera que pueden calcular las concentraciones de  $H_2$ ,  $O_2$  y  $H_2O_2$  en varias regiones del reactor como una función de las dosis de inyección de hidrógeno en el agua de alimentación. Las concentraciones químicas del agua estimadas usando estos modelos pueden convertirse a valores del *ECP* a través de correlaciones.

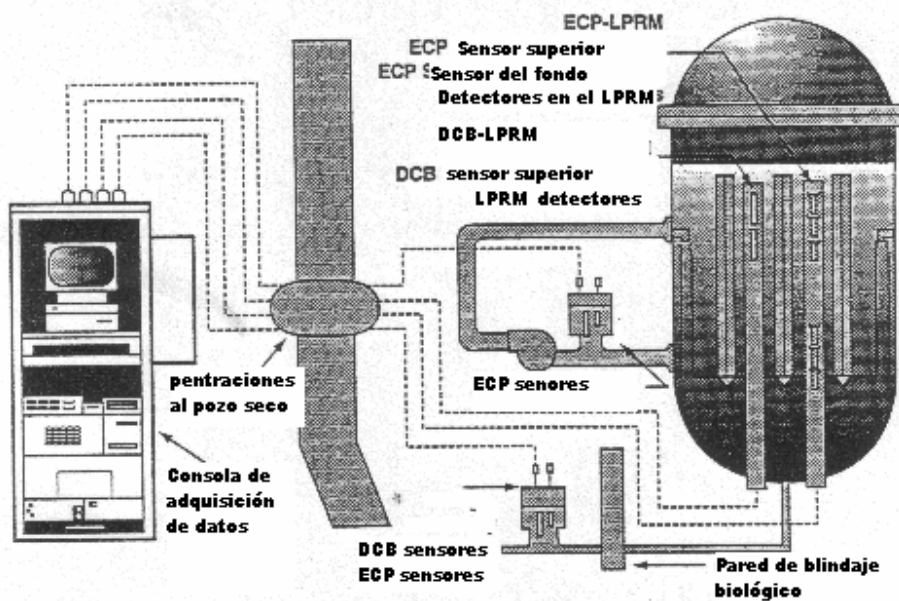


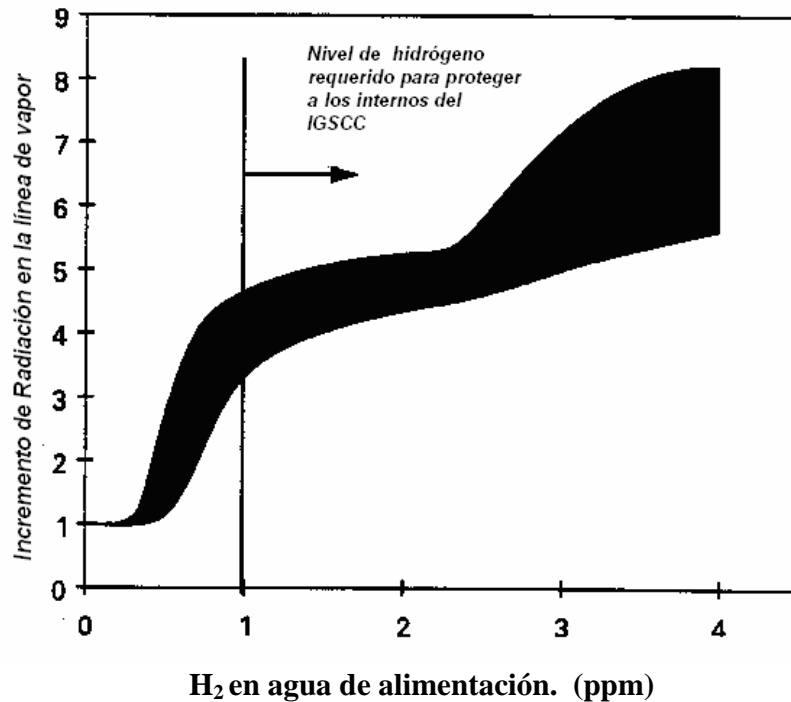
Figura 2.19 Posibles posiciones para electrodos en sistemas para monitorear SCC dentro del reactor. [Ref. 3]

Se ha observado que la cantidad de hidrógeno para alcanzar el potencial de  $-230\text{mV}$  vs. *EEH* es más alto en plantas con concentraciones altas de cobre en el agua del reactor. El efecto del cobre necesita ser considerado en la estimación de los requerimientos de hidrógeno para proteger posiciones específicas<sup>3</sup>.

### 2.3.1 Adición química de metales nobles *NMCA*.

En general, para alcanzar el potencial de protección contra el *IGSCC* en aceros inoxidables 304 en un sistema de bajo flujo, el nivel de oxígeno necesita ser bajado a  $<20$  ppb. Si la concentración de oxidante inicial es de 200 a 800 ppb, una considerable cantidad de hidrógeno necesita ser adicionado para disminuir el nivel de oxidante significativamente debido a la pobre eficiencia de recombinación de  $H_2/O_2$  y  $H_2O_2$  de las superficies de los materiales estructurales usados en la industria nuclear. El uso de incrementos de hidrógeno en los BWR causa dos efectos

colaterales indeseables.1) El incremento de velocidad de dosis del  $N_{16}$  en las líneas principales de vapor, resultante de la generación de formas más volátiles del nitrógeno en el ambiente altamente reductor y 2) El incremento de velocidad de dosis en el apagado, debido a la acumulación de  $Co_{60}$  en las tuberías de recirculación<sup>32</sup>. (Ver figura 2.20)



**H<sub>2</sub> en agua de alimentación. (ppm)**  
Figura 2.20 Efecto de la inyección de hidrógeno en el agua de alimentación sobre el incremento de dosis en la línea de vapor. [Ref. 32].

Sin embargo, si se puede modificar la superficie, de tal manera que se comporte como “una superficie de metal noble”, la cantidad de hidrógeno requerida para disminuir el ECP al potencial de protección contra el IGSCC puede ser drásticamente disminuida, debido a la naturaleza catalítica de la superficie de metal noble, y esto significa la reducción de los efectos colaterales. Esto es ilustrado en la figura 2.21, la cual muestra esquemáticamente que para alcanzar el potencial de protección del acero inoxidable 304 se requiere una alta concentración de hidrógeno ( $\geq 1.6$  ppm) y esto resulta en un incremento de 5 a 6 veces la dosis en la línea principal de vapor en comparación con la dosis en condiciones normales. Por otra parte, si la superficie puede ser modificada para que se comporte como un metal noble, el potencial de protección contra el IGSCC puede ser alcanzado a una velocidad de adición mucho más baja ( $\leq 0.5$  ppm), lo cual no produce ningún incremento en la dosis de la línea principal de vapor. (Ver figura 2.20)<sup>32</sup>.

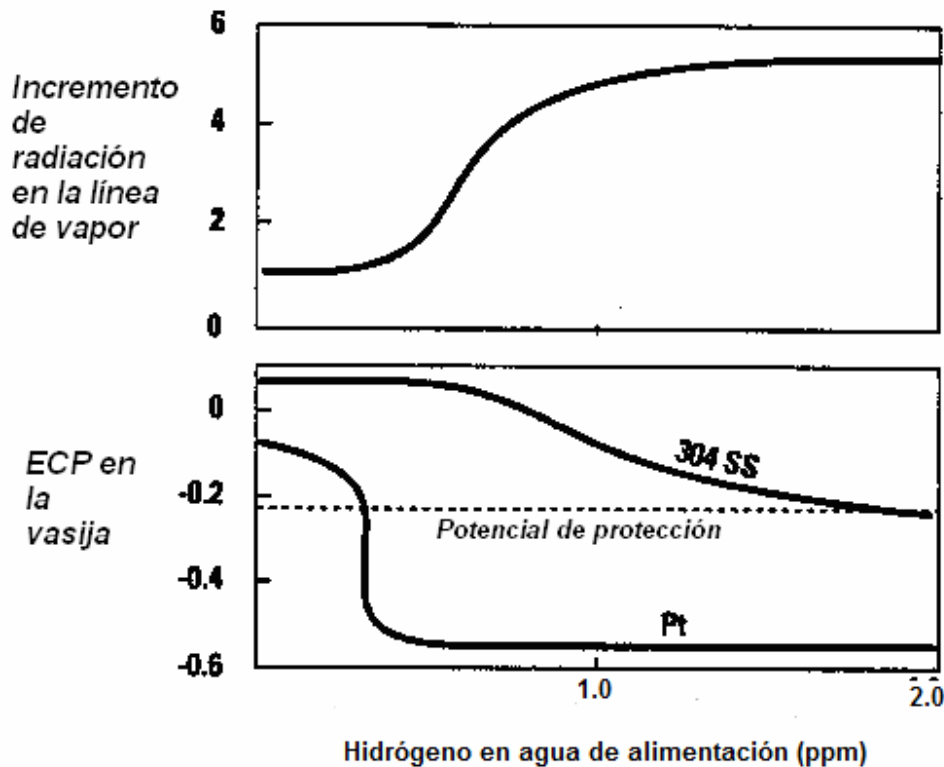


Figura 2.21 El concepto de obtener bajos ECP y reducir las dosis de radiación en la línea principal de vapor usando la tecnología de Adición Química de Metales Nobles. [Ref. 32]

Para aplicar este concepto se desarrolló una nueva tecnología para aplicar los metales nobles a todas las superficies dentro del núcleo, empleando el refrigerante del reactor como un medio de transportar y depositar los metales nobles. Esta es una atractiva aproximación para transportar los metales nobles dentro de las regiones que exhiben IGSCC, por que el agua por si misma es el principal factor responsable de causar IGSCC. Esta tecnología ha sido usada exitosamente en pruebas de laboratorio y en la planta Duane Arnold<sup>32</sup>.

Esta tecnología es llamada Adición Química de Metales Nobles NMCA, y minimiza la demanda necesaria de hidrógeno para proteger contra el IGSCC a los materiales probados, y evita los efectos colaterales menores, incluyendo el no-incremento de la corrosión general y nodular, y el no-incremento de la formación de hidruros que producen daño en el Zircalloy que generalmente se presenta en el uso del HWC<sup>32</sup>.

La figura 2.22 muestra los datos del ECP en la región baja del núcleo, como una función de concentración de hidrógeno en el agua de alimentación en la planta Duane Arnold en 1989 con HCW y en la misma figura por comparación se muestran los valores del ECP con la adición química de metales nobles NMCA. Claramente, el potencial ha disminuido al menos -500 mV. vs. EEH con una alimentación de hidrógeno de 0.2 ppm después del tratamiento de NMCA, demostrando el tremendo potencial de este proceso para mitigar el IGSCC bajo HCW con baja inyección de Hidrógeno. En esta misma figura se pudo observar que se requieren 1.1 ppm de

## Capítulo 2. Revisión Bibliográfica

hidrógeno en el agua de alimentación para alcanzar los  $-230$  mV. vs. EEH antes del tratamiento de NMCA y posterior a este, menos de  $0.15$  ppm de hidrógeno es requerido para alcanzar el mismo potencial<sup>32</sup>.

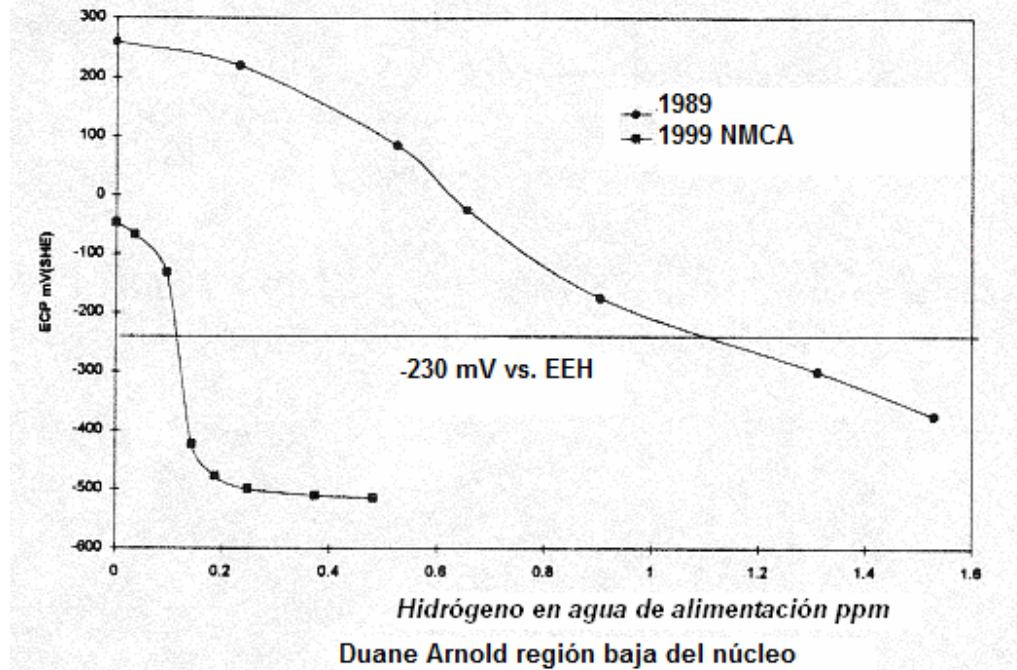


Figura 2.22 la respuesta del ECP en la parte baja del núcleo “lower core” antes y después de la aplicación de NMCA. [Ref. 32].

La metodología del uso de metales nobles se puede explicar por medio del diagrama de Evans mostrado en la figura 2.23. En este diagrama se observa como al reducirse la concentración de oxígeno en el agua desmineralizada del reactor, el potencial mixto o potencial electroquímico de corrosión ECP está controlado por la corriente límite catódica de la reducción de oxígeno y la oxidación del  $H_2$  sobre el acero inoxidable, mostrando que este material es un sustrato donde la reconversión de  $H_2 + O_2$  para producir agua es lenta y con una baja corriente de intercambio io. Sin embargo si aplicamos el recubrimiento de metales nobles, como el Pt, la superficie se comportará como platino, para el cual la reacción de oxidación de  $H_2$  y reducción de  $H_2O$  tienen una densidad de corriente de intercambio io mayor, y por lo tanto aun cuando exista alta cantidad de  $O_2$  en el medio, el potencial mixto o ECP será muy bajo con poco  $H_2$  presente y realiza la reconversión e  $H_2 + O_2 = H_2O$  con mayor rapidez<sup>33</sup>. El depósito de Pt, debe renovarse después de cierto tiempo y su efectividad se verifica mediante un programa de vigilancia mediante cupones, a los cuales se les mide los gramos de Pt depositados por  $cm^2$  de superficie<sup>34</sup>.

Las alternativas de química del agua para mitigar el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo se presentan en la tabla 2.3<sup>3</sup>. Recientemente<sup>34</sup>, se presentaron nuevas alternativas para la mitigación del agrietamiento como son el uso de depósitos de  $ZrO_2$ , el uso de Be y otra cerámicas, así como el uso de la inyección continua de sales de metales nobles “en línea”.

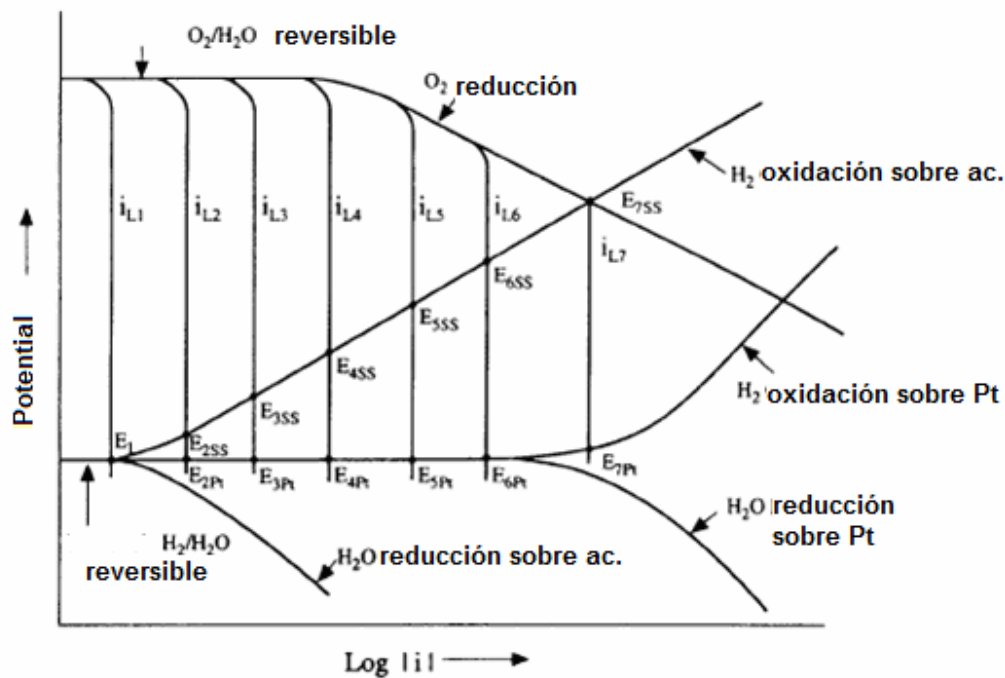


Figura 2.23 Diagrama esquemático de Evans, mostrando las interacciones del O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> sobre la superficie metálica de Aceros inoxidables (SS) y Pt. [Ref. 33].

Tabla 2.3 Alternativas de Química del agua para mitigar el Agrietamiento por corrosión bajo Esfuerzo.

Identificación	Opción de Mitigación	Hidrógeno adicionado en el agua de alimentación (ppm)
NWC	Química del agua Normal	0
HWC-L	Química del agua con baja adición de hidrógeno	0.4 a <1.0
HWC-M	Química del agua con adición de hidrógeno Media	1.0 a <2.0
HWC-H	Química del agua con adición de hidrógeno Media	≥2.0
HWC-NMA	Adición química de metales nobles con baja adición de hidrógeno	≥0.4

## 2.4 Modelo predictivos del SCC

A continuación se hará una breve descripción de los modelos predictivas utilizadas en los diferentes mecanismos de agrietamiento

### 2.4.1 Modelo de deslizamiento- disolución .

El mecanismo de deslizamiento-disolución, en términos más genéricos “deslizamiento-Oxidación” es más exacto, desde que el avance de la grieta puede ser una combinación de reacciones de oxidación  $M/M^+$  (Metal-ión) y  $M/MO$  (Metal-óxido) está basado en la relación de Faraday entre la densidad de carga de oxidación  $Q$  y la medida de metal transformado del estado metálico al estado oxidado. Los cambios en  $Q$  con el tiempo siguiendo la ruptura de una capa protectora en la punta de la grieta es mostrada esquemáticamente en la fig. 2.2<sup>8</sup>

De esta forma, la relación de la velocidad de crecimiento de grieta promedio  $V_t$ , puede ser relacionado con la carga de oxidación  $Q$  asociada con eventos de ruptura de la película  $Q_f$ , la velocidad de deformación en la punta de la grieta  $\epsilon_{ct}$  y la deformación de fractura de la película  $\epsilon_F$  como.

$$V_t = \left( \frac{M}{z\rho F} \right) \left( \frac{Q_f}{\epsilon_F} \epsilon_{ct} \right) \dots 1$$

Donde  $M$  y  $\rho$  son el peso atómico y la densidad del metal,  $F$  es la constante de Faraday y  $z$  es el número de electrones involucrados en la oxidación de un átomo de metal.

Debido a que la densidad de carga de oxidación de una superficie, varía con el tiempo a una razón dependiente del material y la composición del ambiente, la ecuación 1 puede ser reformulada en términos de una relación de leyes exponenciales tal como :

$$V_t = A \left( \epsilon_{ct} \right)^n \dots 2$$

donde  $A$  y  $n$  son constantes.

Los transitorios de corriente generalmente tienen una densidad inicial de disolución  $i_o$  muy alta por un corto tiempo  $t_o$ . Por lo tanto la formación de óxido o precipitación tiene a decaer en una densidad de corriente de oxidación que sigue la siguiente relación exponencial.

$$i_t = i_o \left( \frac{t}{t_o} \right)^{-n} \dots 3$$

Esta relación es la base cuantitativa de observaciones empíricas.

Bajo estas condiciones la velocidad de crecimiento de grieta, integrando la ecuación 3 sobre  $\epsilon_F$  y  $\epsilon_{ct}$ , y sustituyendo  $Q$ , se obtienen.

$$V_t = \frac{M}{z\rho f} \frac{i_o t_o^n}{(1-n)\epsilon_F^n} \epsilon_{ct}^n \dots 4$$

Esta es una versión expandida de la ecuación 2, la cual relaciona los parámetros  $A$  y  $n$  con velocidades específicas de oxidación y la  $\epsilon_F$  del óxido en la punta de la grieta.

La ecuación 2 es el punto de partida para desarrollar una metodología cualitativa de predicción para el agrietamiento asistido por el ambiente. Pero para desarrollar una metodología plenamente

## Capítulo 2. Revisión Bibliográfica

útil es necesario redefinir esta ecuación fundamental en términos de parámetros ingenieriles u operacionales<sup>8</sup>.

Una simplificación a la ecuación 4 fue hecha en la cual el parámetro A es función del parámetro n vía:

$$A=7.8*10^{-3}n^{3.6} \dots 5$$

Varios métodos han sido propuestos para crear superficies nuevas expuestas al medio ambiente y determinar los parámetros de cinética de disolución, entre los que se pueden mencionar, deformación de la aleación lenta o rápida, la completa fractura de la muestra para crear la nueva superficie, deformación cíclica, rayado de la superficie y lijado. También han sido usados métodos electroquímicos para reducir el óxido catódicamente y utilizar un pulso al potencial de interés. Para muchos sistemas, la disolución de la superficie nueva expuesta seguida por un decaimiento por oxidación se puede expresar con una ecuación como la No. 3 o en otros casos como

$$i_t = i_o \exp(-Bt^n) \dots 6$$

donde B es una constante.

En términos generales el valor de n debe correlacionarse con los valores medidos del volumen del medio como es la conductividad  $k$ , el potencial de corrosión en la boca de la grieta  $\phi_c$  y el grado de sensibilización en las fronteras de granos definidos por *EPR*.

$$n = \left[ \frac{e^{f(k)}}{e^{f(k)} + e^{g(\phi_c)}} \right] g'(EPR) \dots 7$$

donde f, g, y  $g'$  son constantes funcionales, la figura 2.24 muestra estas relaciones.

Los efectos de las condiciones de esfuerzos y deformación sobre la susceptibilidad al agrietamiento se reflejan en el parámetro  $\epsilon_F$ , esto significa que la punta de la grieta no reconoce cómo es mantenida la velocidad de deformación<sup>5</sup>.

Debido a que el agrietamiento asistido por el ambiente en centrales nucleares se centra en aceros inoxidables austeníticos a alta temperatura, aleaciones base níquel, aceros de baja aleación LAS, y aceros al carbono y las soldadura de estos en los reactores de agua ligera, se han desarrollado las relaciones entre  $\epsilon_{ct}$  y los modos de esfuerzo que se resumen en la tabla 2.4.

Capítulo 2. Revisión Bibliográfica

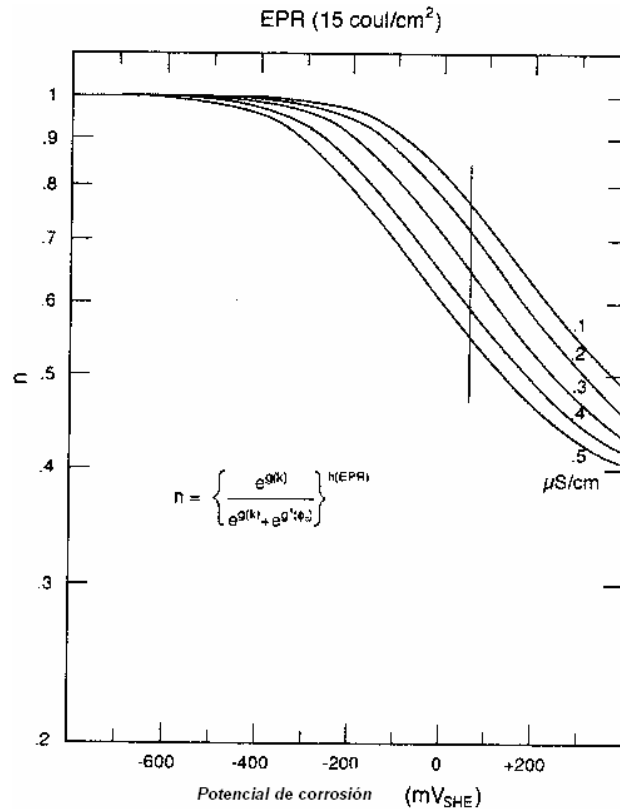


Figura 2.24 Funciones de la conductividad, el grado de sensibilización (EPR) y el Potencial para determinar el parámetro “n” en el modelo de deslizamiento-disolución [Ref. 8].

Tabla 2.4

Formulaciones de  $\epsilon_{ct}$  para aceros no irradiados a 288° en Agua.

Condición	Acero inoxidable 304	Acero A533 LAS
Carga Constante	$6 \cdot 10^{-14} K^4$	$4.8 \cdot 10^{-13} K^4$
Velocidad de deformación lenta	$5 \epsilon_{app}$	$10 \epsilon_{app}$
Carga Cíclica	$100 v A_R \Delta K^4$	$800 v A_R \Delta K^4$

K, ( $\Delta K$ ) Esfuerzo, Amplitud (Ksi $\sqrt{in}$ )  $\epsilon_{app}$ = velocidad de deformación aplicada (/s)  
 $v$ = frecuencia de carga (/s),  $A_R = 2.44 \cdot 10^{-11} (R < 0.42)$ ;  $A_R = -2.79 \cdot 10^{-11} + 1.115 \cdot 10^{-10} R + 5.5 \cdot 10^{-11} R^2 (R > 0.42)$  y  $R$ = carga mínima/carga máxima.

Finalmente para acero inoxidable 304, con EPR de 30 Coulombs/cm<sup>2</sup>, conductividad de  $0.5 \pm 0.2$   $\mu S/cm$ , para agua a 288°C y 8 ppm de O<sub>2</sub> se puede utilizar la ecuación :

$$Vt = 8.5 \cdot 10^{-14} \epsilon_{ct}^{0.55} \dots 8$$



### 2.4.2 Modelo predictivo de clivaje inducido por iniciación de grieta en película superficial.

En algunos incidentes de agrietamiento intergranular se ha observado que el equivalente Faradaico de densidad de corriente de oxidación en una punta de grieta deformada es insuficiente para explicar el avance de grieta observado. Además las características cristalográficas de clivaje en las superficies de fractura son difíciles de racionalizar en términos convincentes con el mecanismo de oxidación-disolución. Consecuentemente se ha propuesto que la propagación de grietas transgranulares ambientalmente controladas puede ocurrir por la combinación de mecanismos de oxidación y fractura frágil. Específicamente se propone que el frente de grieta se mueve hacia adelante por un proceso de oxidación que es controlado por los mismo pasos determinísticos de la velocidad tal como es el modelo de deslizamiento-disolución, pero cuando el evento de ruptura de película ocurre, la grieta en la película penetra rápidamente una pequeña cantidad “a”, dentro de la matriz metálica dúctil. Esto modifica la ecuación 9 como sigue. Ver figura 2.4<sup>16</sup>

$$Vt = \left( \frac{M}{z\rho F} Qf + a \right) \left( \frac{\varepsilon_{ct}}{\varepsilon_F} \right) \dots 9$$

La extensión del componente adicional de clivaje inducido por la película en el avance de la grieta “a” es gobernado por un estado de coherencia entre la película de la superficie y la matriz, la tenacidad a la fractura del sustrato, el espesor de la película y la velocidad inicial agrietamiento por clivaje emergiendo desde la película superficial. No obstante que la película superficial ha sido tradicionalmente considerada como un óxido, investigaciones recientes han mostrado que películas superficiales de-aleadas (por ejemplo películas ricas en Ni en aleaciones Fe-Cr-Ni) pueden también formar y exhibir comportamientos “pasivos” y son muy frágiles.

La extensión de la propagación del clivaje dentro de la matriz es estimado del orden de 1  $\mu\text{m}$  y depende de la plasticidad y de los factores microestructurales mencionados antes. No obstante hay evidencia para este mecanismo en aleaciones base níquel austeníticas y en aceros inoxidable en algunos ambientes a baja temperaturas. (por ejemplo <115°C). Este modelo no ha sido probado extensivamente para otros sistemas de aleaciones, incluyendo los sistemas relevantes para los reactores de agua ligera, su atractivo radica que este provee una base racional para explicar las interrelaciones entre los parámetros electroquímicos y las características fractográficas de las fracturas transgranulares y predice cualitativamente la transición entre el agrietamiento intergranular y el transgranular en los aceros inoxidable a alta temperatura.<sup>16</sup>

### 2.4.3 Modelo predictivo de fragilización por hidrógeno.

Dejando a un lado los mecanismos de fractura localizada en la zona de proceso, es aparente que los modelos de fragilización por hidrógeno predicen propagación discontinua a una velocidad promedio dada por:

$$Vt = x/tc \dots 10$$

Donde x es la distancia desde la punta de la grieta principal a la zona de proceso (La cual en turno es definida pro los valores  $C_{crit}$  y  $d_{crit}$ ) y tc es el tiempo para que la concentración de

## Capítulo 2. Revisión Bibliográfica

hidrógeno adsorbido  $C_x$ , alcance el valor crítico  $C_{crit}$ , sobre el volumen  $d_{crit}$ . Para evaluar la validez de la ecuación 10, se necesitan datos cuantitativos de  $x$  y  $tc$ . Desafortunadamente estos son difíciles de predecir y no son confiables mecanísticamente hablando, sobre la validez de las varias formas de hipótesis de ruptura átomo-átomo mencionadas anteriormente<sup>16</sup>.

### 2.4.4 Otras aproximaciones.

Muchas de las aproximaciones son modelos empíricos que se basan en correlaciones de algunos parámetros de operación y la velocidad de grietas obtenida en laboratorios o en plantas nucleares. El Instituto de Investigaciones eléctricas y de Potencia (EPRI)<sup>35</sup>, en su documento EPRI TR-105873 de Marzo de 1996, propone un modelo de ajuste, para obtener la velocidad de crecimiento de grietas en acero 304, el cual está contenido en una ecuación de la forma:

$$\ln(da/dt) = A \ln(K) - B(\text{Cod})^c + D(\text{ECP}) + E/T_{\text{abs}} - F \dots 11$$

Donde  $da/dt$  = Velocidad de crecimiento de grietas mm/s

$K$  = Factor de Intensidad de Esfuerzos.

$\text{Cond}$  = Conductividad determinada a temperatura ambiente  $\mu\text{S}/\text{cm}$

$\text{ECP}$  = Potencial Electroquímico de Corrosión mV (SHE)

$T_{\text{ABS}}$  = Temperatura de la Prueba.  $\text{K}^{\circ}$

SHE = Electrodo Estándar de Hidrógeno.

$A$ ,  $B$ ,  $c$ ,  $E$  y  $F$  son constantes de ajuste.

Cuando la  $\text{Cond}$ , el  $\text{ECP}$ , la  $T_{\text{abs}}$  son constantes, entonces:

$$da/dt = G(K)^n \dots 12$$

donde  $G$  y  $n$  son constantes.

Esta es la ecuación clásica de mecánica de fractura. En general tanto el modelo de Ford<sup>5</sup>, el de EPRI<sup>35</sup> y la ecuación de mecánica de fractura, tienen la misma forma matemática.

### 2.4.5 Extensión de los modelos predictivos del IGSCC al IASCC.

Los modelos predictivos para aceros inoxidables no irradiados se han extendido para incluir el efecto de irradiación, basados en los siguientes argumentos.

Los flujos de irradiación de gamas y neutrones rápidos incrementan la concentración de especies oxidantes en el agua y por lo tanto el potencial de corrosión del acero, el cual es crítico para la definición de  $n$  en la ecuación. <sup>78</sup>.

La fluencia de neutrones rápidos da lugar a segregación inducida por irradiación de por ejemplo: Ni, Mo, S, etc., a la frontera de grano y también empobrecimiento de cromo sin la necesidad de la precipitación de carburos de cromo  $M_{23}C_6$ . (Ver figura 2.7)<sup>8</sup>

## Capítulo 2. Revisión Bibliográfica

Todos estos cambios de composición en la frontera de grano en principio afecta la velocidad de propagación de grietas intergranular. Debido a que los modelos existentes de material no irradiado están enfocados en el empobrecimiento de cromo (por lo cual el valor del  $EPR$  en la ecuación 7), las modificaciones de los algoritmos de predicción de vida por irradiación se han centrado en este fenómeno particular, y por lo tanto el valor  $EPR$  efectivo ha sido definido en función de la fluencia neutrónica como :

$$EPR = EPR_0 + 3.36 * 10^{-24} (\text{Fluencia})^{1.17} \dots 13$$

Donde  $EPR_0$  es la sensibilización térmica preexistente<sup>8</sup>.

### 2.5 Aplicación de metodología de predicción a componentes de plantas.

Las relaciones entre la profundidad de grieta vs. tiempo son obviamente mas dependientes de los valores del potencial de corrosión, la actividad aniónica o conductividad,  $EPR$  y la velocidad de deformación. Por lo tanto la utilidad de modelos de predicción de vida aplicados a componentes son mucho más dependientes de la integración de sistemas definidos (Por ejemplo el potencial de corrosión, la conductividad, etc.) monitores y modelos como se muestran en la fig. 2.25<sup>8</sup>, los cuales son llamados sistemas inteligentes.

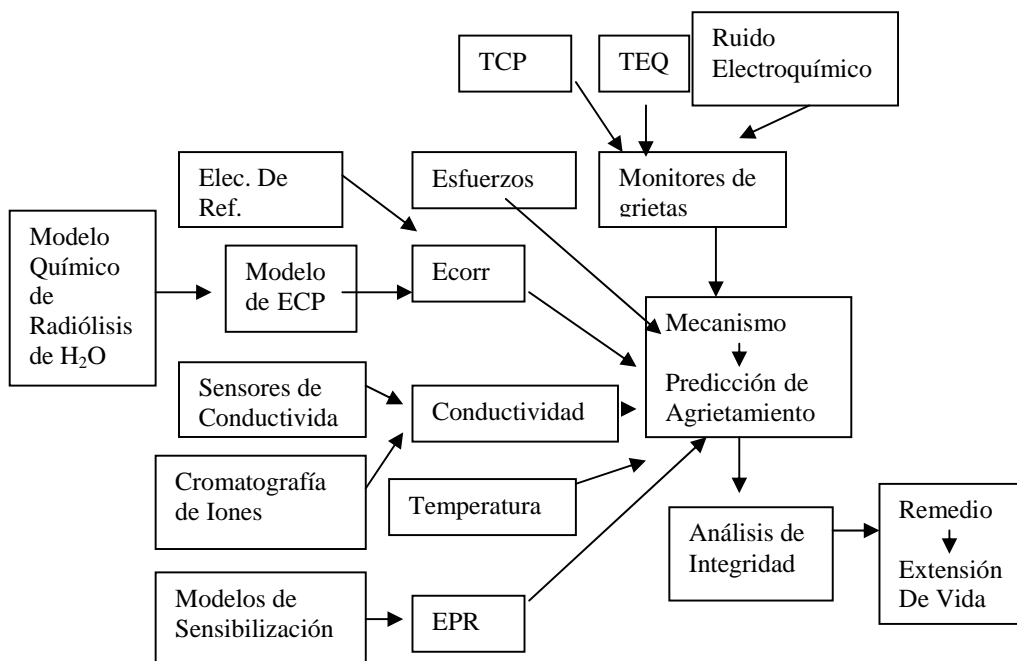


Figura 2.25 Algoritmo utilizado para integrar un sistema "inteligente". TCP=Técnicas de caída de Potencial, TEQ= Técnicas Electroquímicas.

Un control efectivo de la degradación se obtiene a través de un proceso sistemático de manejo del envejecimiento consistente en la ejecución de tareas basadas en el entendimiento del envejecimiento y acciones preventivas de mantenimiento, inspección y de mitigación<sup>10</sup>.

## 2.6 El caso de la envolvente del núcleo de los reactores BWR.

Un componente sumamente importante es la envolvente del núcleo, la cual es un componente cilíndrico que cumple las funciones de soportar el combustible nuclear y formar y mantener los mecanismos de soporte estructural del núcleo del reactor y dirigir el agua y el vapor apropiadamente.

La envolvente del núcleo generalmente están constituidas por cilindros, los cuales están unidos entre si por soldaduras horizontales, designadas generalmente por la letra H, así contamos con las soldaduras H1, H2, H3, H4 H5 H6a, H6b y H7, dependiendo de la configuración específica de cada planta. Para formar estos cilindros, la envolvente cuenta también con soldaduras verticales, que se designan con la letra V. Así se cuenta con las soldaduras verticales V1, V2, hasta la V10, dependiendo de la configuración específica.

La situación en el caso de las envolventes se complica, debido a la presencia de otros factores. La fluencia neutrónica produce endurecimiento del material, afectando a los esfuerzos presentes. Por otro lado, puede producir relajación en los esfuerzos residuales de las soldaduras. Su efecto en los materiales, se traduce en una segregación de elementos del límite de grano, produciendo un empobrecimiento de Cr, Fe, Mo y Ti y un enriquecimiento de Si, P, S y Ni; de tal forma que no es necesario que un material esté sensibilizado térmicamente para que presente susceptibilidad a la IGSCC. La figura 2.26 muestra los perfiles de concentración de Cr, Ni y Si a partir del límite de grano<sup>7</sup> de un acero 304L sometido a fluencia neutrónica.

El medio ambiente también se ve afectado, debido a los altos flujos de neutrones en el núcleo, producen radiólisis del agua y el subsecuente aumento del potencial electroquímico de corrosión (ECP). Estos efectos se muestran en la figura 2.6

En este nuevo escenario, la modificación de los principales factores es sumamente difícil, por ejemplo el uso de material con bajo carbono no resuelve el problema por si sólo. Los esfuerzos por su parte no se pueden modificar, ya que provienen del proceso mismo de manufactura, del doblez de las placas con que se construyen las envolventes, los esfuerzos residuales debido a los procesos de soldadura, maquinado y esmerilados, el uso de soportes durante el ensamble, problemas de alineación, etc. De hecho el proceso de soldadura puede ser más importante desde el punto de vista de los esfuerzos residuales que produce, más que por el aporte a la susceptibilidad por la precipitación de carburos de cromo en el caso del acero 304L de la envolvente. Los procesos de soldadura son realizados de tal forma que la extracción de calor es sumamente rápida y la zona afectada por el calor es pequeña, además que para este acero se requieren tiempos largos para la presentar sensibilización.

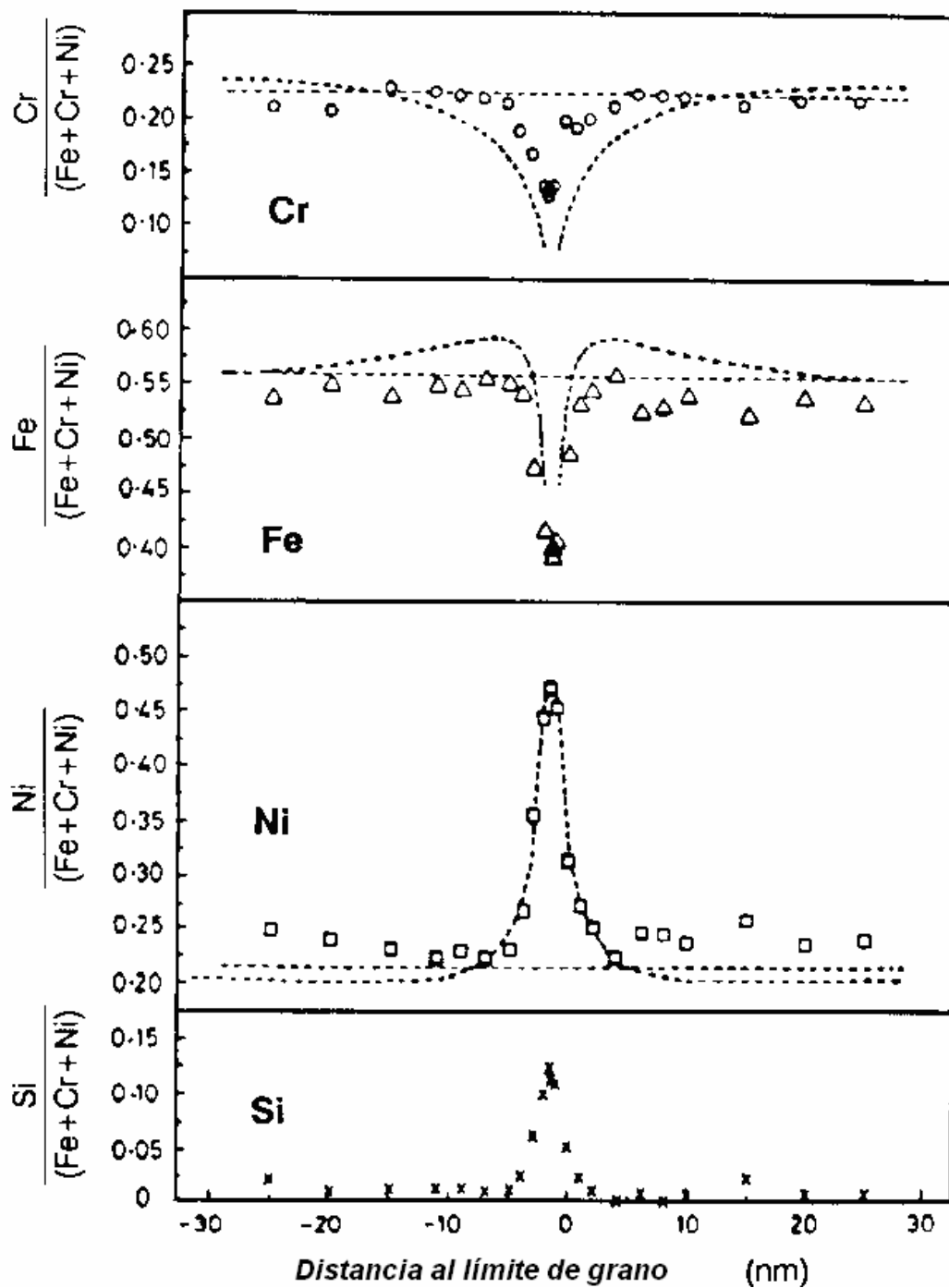


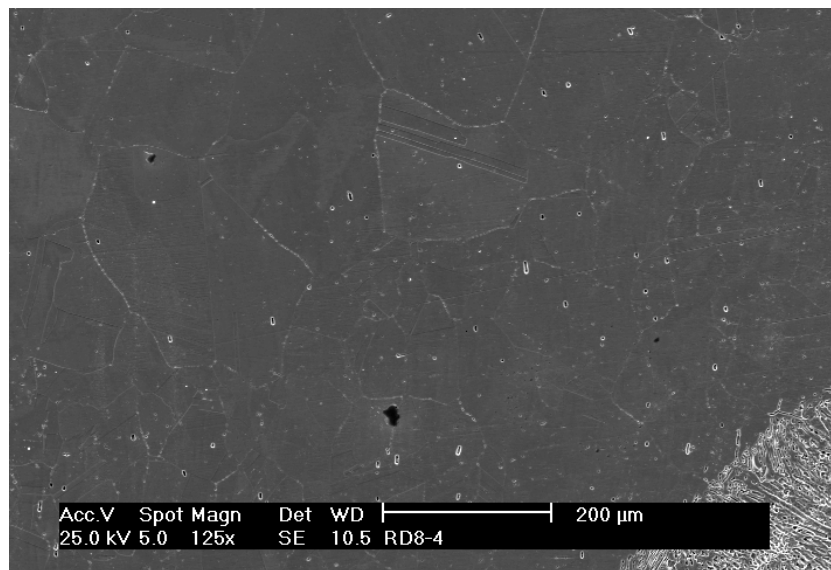
Figura 2.26, Perfiles de Concentraciones de Cr y Hierro, para un acero 304L sometido a Fluencia Nuetrónica.[7].

### 2.6.2 Selección de una soldadura de la envolvente del núcleo para el estudio.

Debido a que la soldadura Horizontal 4 (H4), es la que se encuentra en la zona de máxima fluencia (Belt line), se eligió como candidata para realizar estudios de SCC.

### 2.6.3 Material.

La soldadura **H4** es generalmente realizada por el proceso de arco revestido *SMA*, y en las plantas que están operando prácticamente no hay forma de verificar el estado de este material, salvo cuando se toman muestras. De acuerdo a una maqueta realizada en el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, ININ<sup>36</sup> para simular esta soldadura a partir de placas de 2" de espesor de acero 304L soldada mediante un procedimiento similar (25 pasos), se puede extrapolar que el material en las envolventes presentan una microestructura cercana a la presentada en la figura 2.27, donde se aprecia la presencia de precipitados en límite de grano en algunas zonas, una zona afectada por el calor de aproximadamente 1.5 mm, y presencia de ferrita delta tanto en el material base como en la soldadura.



*Figura 2.27. Micrografía de una maqueta de la soldadura H4 de acero inoxidable 304L, mostrando abundantes precipitados en límites de grano de la ZAC. Microscopio electrónico de barrido a 125x aumentos.*

Chung y colaboradores<sup>37</sup>, en maquetas para una soldadura **H3** y en material extraído de una envolvente de este tipo de soldaduras, no encuentran evidencia de carburos de cromo en límite de grano, pero sí compuestos de Oxido y Flúor en los mismos, a los cuales presentan como las especies que juegan el papel principal en el agrietamiento de las soldaduras de la envolvente.

## Capítulo 2. Revisión Bibliográfica

Angeliu<sup>38</sup>, ha reportado la caracterización de material con agrietamiento intergranular extraído de la soldadura horizontal H3 de la envolvente del núcleo, con una fluencia acumulada de  $5 \cdot 10^{19}$  neutrones/cm<sup>2</sup>

Este autor no encontró evidencia de empobrecimiento de Cr o precipitados ricos en Cr en las fronteras de grano en el material base o en la zona afectada por el calor de las soldaduras. Reporta también un enriquecimiento fuerte de Cr, Mo y P, con un enriquecimiento débil de Si y Mn y empobrecimiento de Ni, indicando un pequeño grado de segregación inducida por radiación (RIS) superimpuesta a una segregación térmica de no equilibrio (TNES). Cerca de la superficie, el material presenta excesiva deformación, pero no presencia de martensita. El análisis por Espectroscopia de masas de ión secundario (SIMS) no revela segregación de S.

Angeliu<sup>38</sup> concluye que la caracterización de los componentes agrietados de acero grado L, no presentan sensibilización térmica pero contienen una cantidad significativa de trabajado en frío, una alta densidad de dislocaciones en la zona afectada por el calor de la soldadura y evidencia de un empobrecimiento de cromo con perfiles en forma de “W”. La caracterización de la deformación de la zona afectada por el calor de las soldaduras de varios componentes de los BWR revelan deformaciones significativas cerca de la línea de fusión, decreciendo con la distancia desde ésta. La deformación es atribuida a la contracción durante el proceso de soldadura.

De acuerdo a Andresen y colaboradores<sup>(39)</sup>, hay muchas razones para preocuparse del efecto del trabajado en frío sobre el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo, y la mayor razón involucra el efecto de la deformación por contracción en la zona afectada por el calor de las soldaduras. Históricamente este problema primario en soldaduras ha sido resuelta entendiendo el problema de la sensibilización de las soldaduras y con los esfuerzos residuales involucrados.

Recientemente, una nueva técnica ha sido desarrollada para medir en forma precisa y localizada la deformación residual en las soldaduras, la difracción de electrones retrodispersos EBSD<sup>39</sup>. Estos resultados han mostrado que los picos de deformación están más cercanos a la línea de fusión de la soldadura y en un intervalo de 8% a 20% de “deformación equivalente a la de temperatura ambiente”. Los picos de sensibilización en aceros inoxidable de tubería 304 y 316 no ocurren cerca de la línea de fusión, si no típicamente de 5-10 mm, donde los perfiles térmicos favorecen la nucleación y crecimiento de carburos en los límites de grano. Los picos en esfuerzos residuales por soldadura son situados típicamente de 2 a 5 mm desde la línea de fusión y son más sensibles a la técnica de soldadura. Por ésto, de 5 a 10 mm de distancia de la línea de fusión, el papel de la deformación residual es mucho menos pronunciado o despreciable, ya que su contribución en el caso de tuberías es pequeña. La deformación residual actuando sinérgicamente con los altos potenciales de corrosión son un factor dominante en la susceptibilidad a la IGSCC de los materiales grado L<sup>39</sup>.

La SCC sin embargo se ha desarrollado en zonas afectadas por el calor de soldaduras de aceros inoxidable no sensibilizados donde el papel de la deformación residual es mucho

## Capítulo 2. Revisión Bibliográfica

más importante y en efecto, se observa que muchas de las grietas ocurren cerca de la línea de fusión<sup>39</sup>, por lo que la deformación residual debe de jugar un papel principal.

Las muestras retiradas de la soldadura H6 de la envolvente de un reactor japonés, mostró también una zona superficial altamente deformada en donde el inicio de grieta es en forma transgranular de alrededor de 300  $\mu\text{m}$  y la posterior propagación de la grieta en forma intergranular dentro de material con poca deformación, en acero 304L, como se muestra en la figura 2.28<sup>9</sup>.

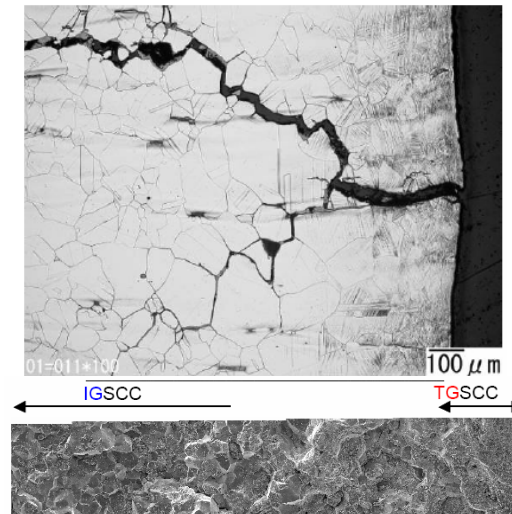


Figura 2.28 . Deformación significativa mostrada en la región cercana a la superficie de la zona afectada por el calor de la soldadura H6 de acero 304L). Inicio de grieta Transgranular en la zona deformada y propagación intergranular . (Después de Okamura<sup>9</sup>).

### 2.6.4 Esfuerzos en la soldadura H4.

#### Esfuerzos Operacionales.

Los esfuerzos operacionales calculados para la envolvente de un BWR de acuerdo a Griz y Jarvio<sup>40</sup> son presentados en la tabla 2.7

Todos estos esfuerzos son muy bajos y por debajo del esfuerzo permisible.

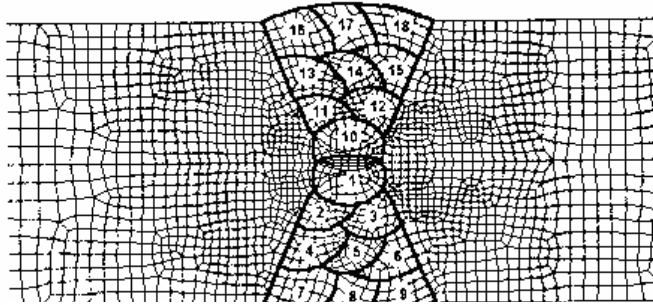
Tabla 2.7 Esfuerzos Residuales para la envolvente del núcleo un reactor BWR.

Condición	Tensil (MPa.)	Compresión (MPa.)	Permisible (MPa.)
Arranque	4.55	24.40	150.00
Falla	3.10	7.37	223.40
Emergencia	9.58	24.54	297.85



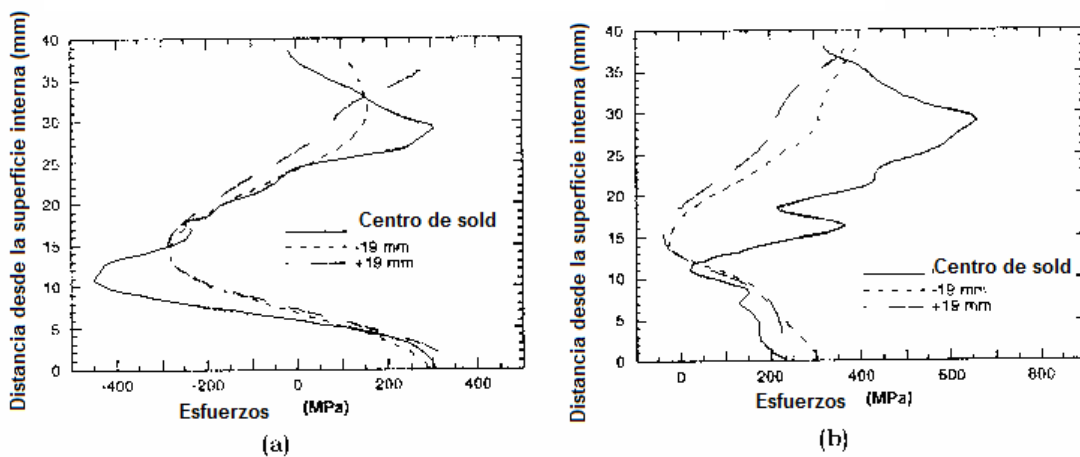
## Capítulo 2. Revisión Bibliográfica

El NUREG/CR-4667 Vol. 23<sup>(41)</sup>, muestra que para una soldadura del tipo **H4** en la envolvente, para un espesor de pared de 1.5 pulgadas y empezando la soldadura del lado interno y terminando en el lado externo, se presenta en su superficie interna para la línea central de la soldadura y para distancias de 19 mm que corresponden a la zona afectada por el calor, esfuerzos residuales del orden de 300 MPa. para esfuerzos axiales y de 250 a 300 MPa. para esfuerzos tangenciales de aro o "Hoop". Para la cara externa, los valores de esfuerzos residuales axiales son de 0 Mpa para la línea central de la soldadura, de 100 Mpa. a -19 mm de ésta, y de 300 MPa. a + 19 mm. Los esfuerzos tangenciales o de "Hoop" en la cara externa son de 300 Mpa. para la línea central de la soldadura y de 400 Mpa. a -19 mm y 350 Mpa a -19 mm. Ver figura 2.29.



*Modelo Axisimétrico de  
Elemento finito para el  
Análisis de la soldadura  
H4*

Vista de la región de soldadura y la secuencia de pasos



*Figura 2.29 Distribución de Esfuerzos residuales a través de la pared en la soldadura H4, Esfuerzos Axiales (b) Hoop [Ref.41].*

Por su parte un cálculo de los esfuerzos residuales para la soldadura H4<sup>9</sup> se presenta en la figura 2.30, en donde se aprecia también que los esfuerzos residuales son del mismo orden.

En comparación con los esfuerzos operacionales, los esfuerzos residuales son un orden de magnitud mayor y rebasan el esfuerzo permisible de acuerdo al código ASME, Sección III<sup>42</sup>.

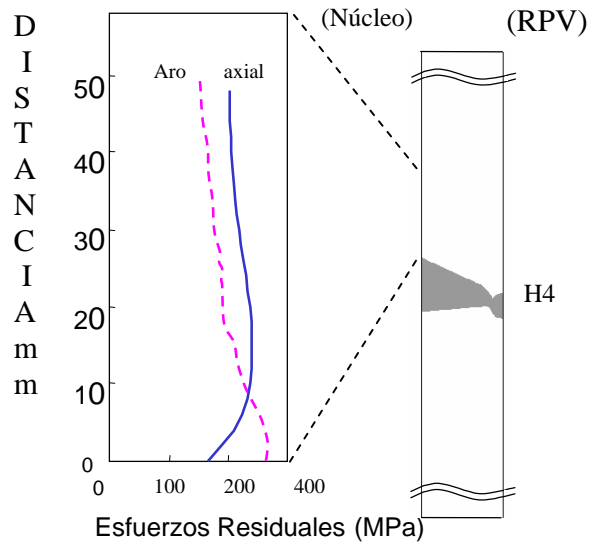


Figura 2.30 Distribución de esfuerzos residuales de la soldadura H4 en la cara interna. (ax=axial) y (Hoo= Hoop) [Ref. 9].

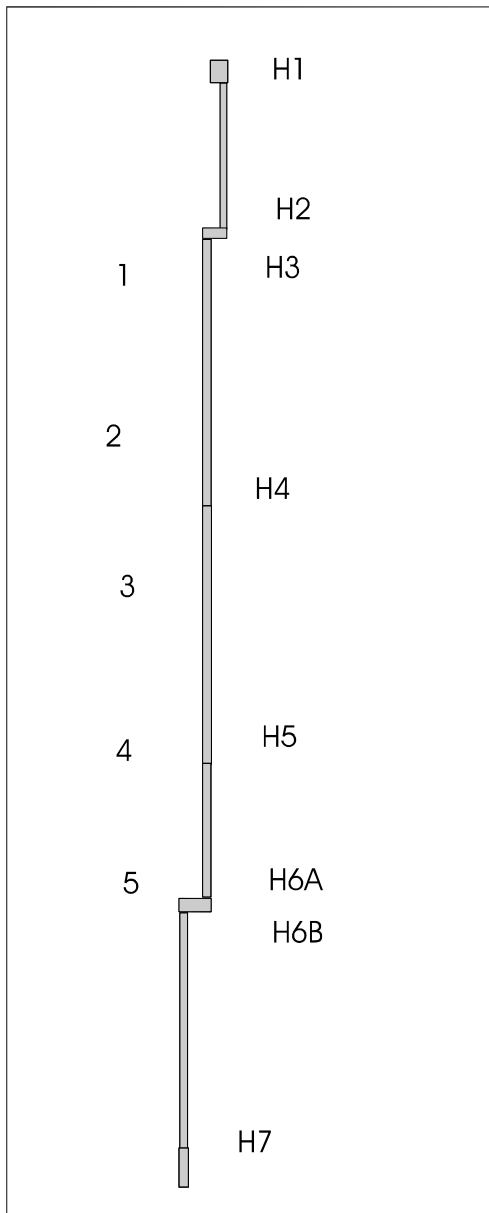
### 2.6.5 Ambiente y ECP.

La conductividad del agua de alimentación de la unidad 1 de la Central Laguna Verde, debe ser menor a  $0.3 \mu\text{S}/\text{cm}$  si se implementaron las medidas Nivel 1 del EPRI<sup>3</sup> como todos los reactores BWR.

El contenido del agua de alimentación en cuanto a oxígeno en los reactores BWR es generalmente bajo y menor a 100 ppb. Sin embargo se desconoce el nivel de oxígeno y peróxido en las inmediaciones de la envolvente. De acuerdo al código Alert<sup>19</sup>, el valor de la concentración de  $\text{O}_2$  es alrededor de 145 ppb y la de  $\text{H}_2\text{O}_2$  es de alrededor de 280 ppm para el lado interior de la soldadura H4, con una química del agua de 53 ppb de oxígeno en el agua de alimentación.

El ambiente en la envolvente del núcleo es de los más oxidantes por estar precisamente cerca del núcleo. La figura 2.31, muestra las posiciones de las soldaduras Horizontales de la envolvente y los valores de ECP calculados por el Código Alert<sup>43</sup>, datos medidos en un BWR de GE reportados por Wachter y Wesseling<sup>20</sup>, y los datos calculados mediante el código CHECWORKS BWR-VIA por Salices<sup>19</sup>.

Los valores del lado interno de la soldadura H4 son del orden de 242 hasta 290 mV. vs. EEH, dependiendo del código y las condiciones utilizadas para el cálculo, valor muy por arriba del valor umbral para que se presente la IGSCC.



Posición	Código ALERT Ref.(43)	Ref(20)	CHECWOR KS Ref(19)
H1	----	-----	302 mV. i 279 mV. e
H2	238 mV (punto1)	225 mV 285 mV	299 mV. i 263.mV.e
H3	238 mV (°Punto1)	-----	300 mV. i 264 mV.e
H4	242 mV (Punto2) 244 mv (Punto 3)	-----	290 mV. i 254 mV.e
H5	248 mV (Punto4)	-----	259 mV.i 254 mV.e
H6A	179 mV (Punto5)	145 mV 265 mV	243 mV i. 273 mV.e
H6B	179 mV (Punto 5)	-----	243 mV.i 272 mV.e
H7	-----	-----	242 mV.i 274mV.e

Figura 2.31 Diagrama mostrando las posiciones de las soldadura de la envolvente del núcleo y el potencial Electroquímico de Corrosión contra el electrodo estándar de hidrógeno en un BWR bajo condiciones de operación normales (NWC) en su cara interna de acuerdo a Código ALERT y CHECWORKS. i=cara interna e=cara externa.

### 2.6.6. Efecto de la fluencia neutrónica en los materiales.

De acuerdo a Marcelles y colaboradores<sup>44</sup>, la fluencia acumulada para la envolvente del núcleo un reactor tipo BWR 6 es de  $4 \cdot 10^{20}$  Neutrones/cm<sup>2</sup>. a fin de vida. (40 años). El reporte del OIEA indica para la soldadura H4 después de de 32 años a potencia total efectiva (EFPY), una fluencia de  $1 \cdot 10^{25}$  neutrones/m<sup>2</sup> ó  $1 \cdot 10^{21}$  neutrones/cm<sup>2</sup> para un

## Capítulo 2. Revisión Bibliográfica

BWR4 Japonés<sup>10</sup>. Entonces es posible aproximar que para el 5º Ciclo (7.5 años), la fluencia será del orden de  $0.75 \cdot 10^{20}$  neutrones/cm<sup>2</sup> en la envolvente del núcleo.

De acuerdo al trabajo de ININ<sup>9</sup>, para una soldadura H4, el EPR inicial es de  $0.042 \text{ Q/cm}^2$ . Por lo tanto, tomando como referencia la fluencia acumulada al 5º Ciclo  $0.75 \cdot 10^{20}$  neutrones/cm<sup>2</sup> se puede calcular que la envolvente del Núcleo en la soldadura H4 tendrá un EPR equivalente a  $8.91 \text{ Q/cm}^2$  se utiliza la ecuación 13.

$$\text{EPR} = \text{EPR}_0 + 3.36 \cdot 10^{-24} (\text{Fluencia})^{1.17} \dots (13).$$

De acuerdo a Williams et al.<sup>40</sup>, la soldadura H4 de la envolvente del núcleo al quinto ciclo está por debajo de los valores de fluencia a los cuales se presenta el endurecimiento y el aumento de dislocaciones y defectos como los “black spot” y circuitos de dislocaciones “loops”. Ver figura 2.32.

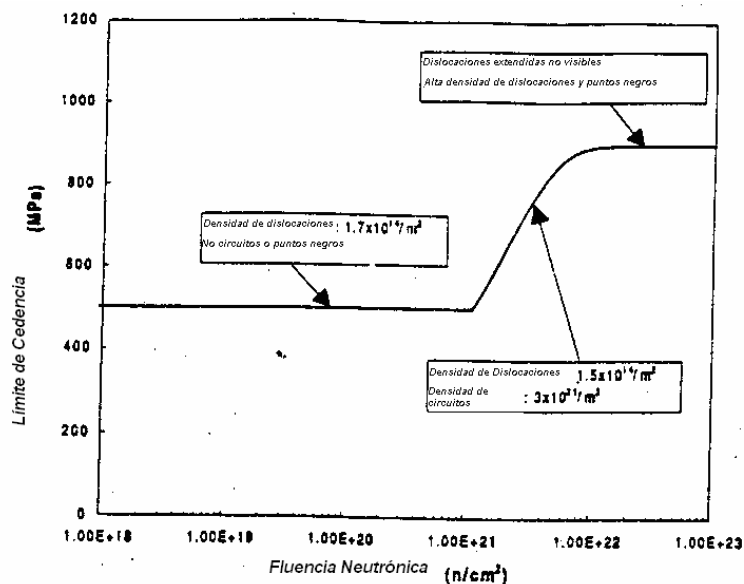


Figura 2.32. Relación entre el límite de cedencia y la fluencia neutrónica para acero Inoxidable 304, así como el aumento de defectos debido a la fluencia (Después de William et al. 45 ).

De acuerdo a Hokamura<sup>9</sup>, el umbral para que se presente la IASCC es de  $1 \cdot 10^{25} \text{ n/m}^2$  ( $1 \cdot 10^{21} \text{ n/cm}^2$ ). Figura 2.33

Capítulo 2. Revisión Bibliográfica

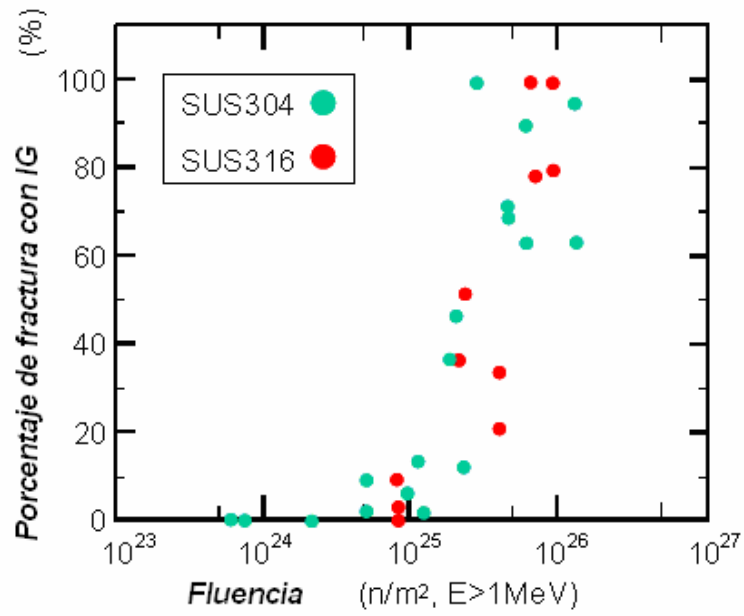


Figura 2.33 Umbral de fluencia para la IASCC. [Ref.9].

## **CAPÍTULO 3.0 TÉCNICAS.**

### 3.0 TÉCNICAS.

#### 3.1 Ruido Electroquímico.

Todos los procesos de corrosión generalizada o localizada, tales como corrosión general, ataque por picaduras, corrosión en hendiduras y agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo, dan como resultado fluctuaciones en el potencial libre de corrosión y en corrientes parciales anódicas y catódicas. Estas fluctuaciones son observadas como ruido electroquímico, el cual contiene información significativa acerca de la actividad y el mecanismo de ataque.

Desde los pasados 15 años, el Ruido Electroquímico ha emergido desde los laboratorios de investigación y encontrado aplicaciones en plantas en operación como una técnica versátil de monitoreo y medida de la corrosión. Su uso requiere de la medida y análisis de transitorios espontáneos electroquímicos o “Ruido” que todo proceso de corrosión produce<sup>46</sup>.

Las fluctuaciones en el potencial de corrosión de un elemento de prueba con respecto a un electrodo de referencia constituye el Ruido Electroquímico de Potencial *PEN*. Las medidas de las variaciones de corriente asociadas a un tercer electrodo del mismo potencial electroquímico, tal como un electrodo usualmente de material idéntico al espécimen, constituyen el Ruido electroquímico en Corriente *CEN*. Las correlaciones simultáneas de *PEN* y *CEN* pueden proveer información en el tipo de corrosión, tiempo de iniciación y terminación de eventos y en ciertos sistemas la velocidad del material perdido<sup>11</sup>.

La amplitud de las señales de *PEN* y *CEN* son generalmente menores que  $10^{-3}$  V y  $10^{-6}$  Amperes respectivamente. La frecuencia en el intervalo de interés para Ruido Electroquímico es baja (de 0.001 a 1 Hz) en relación con el ruido electrónico. Este comportamiento de impedancia de baja frecuencia es accesible a través de transformaciones matemáticas de señales de tiempo real dentro del dominio de la frecuencias.

Es más común para la evaluación de datos de ruido<sup>47</sup>, una aproximación estadística con cálculos de las desviaciones estándar o de la raíz media cuadrada de la amplitud de las fluctuaciones de la señal.

Bajo condiciones de potencial de corrosión libre, las fluctuaciones de ruido en corriente dan lugar a cambios en potencial a través de la impedancia interfacial. Las correlaciones de ruido en corriente y potencial de corrosión uniforme pueden ser usados para obtener la impedancia electroquímica de corrosión de la interfase electrificada. Estas señales de ruido son producidas por procesos poco estacionarios o determinísticos. La velocidad de corrosión por lo tanto debe ser evaluada desde esta impedancia de baja frecuencia o desde la resistencia de ruido,  $R_n$  simplificada asociada, obtenida de la razón de la desviación estándar de la corriente y del potencial.<sup>48</sup>

$$\frac{\sigma_E}{\sigma_I} = R_n \quad .14$$

Los eventos de corrosión localizada producidos por procesos de Poisson pueden ser fácilmente identificados de gráficas de tiempo y densidad espectral y generalmente la corrosión localizada involucra sistemas no estacionarios.

### 3.1.1 Análisis.

En esencia, hay dos tipos fundamentales de ataque, estos son corrosión general y corrosión localizada.

### 3.1.2 Corrosión Uniforme.

Los procesos de corrosión general pueden ser identificados por diversas técnicas, en primera instancia el registro de datos en el tiempo de este tipo de procesos exhibe pocos signos de eventos individuales no-correlacionados, y por lo tanto hay pocos si no es que ningún transitorio rápido. Un tratamiento estadístico de los datos provee alguna indicación de la velocidad y estabilidad del proceso de corrosión en el corto tiempo. Este tipo de procesos tiene parcialmente una distribución Gaussiana de datos y un examen de este tipo de distribución en ambos datos, la corriente y el potencial; puede ser usado para estimar si el proceso es verdaderamente Gaussiano. Esto puede ser un ejercicio consumidor de tiempo y puede usualmente ser evitado, simplemente por el examen estadística de los datos, particularmente del registro de corriente en el tiempo. Los procesos de corrosión general pueden ser estimados frecuentemente por los momentos, el “Sesgo”, la Kurtosis y el coeficiente de varianza y sus derivados. Alternativamente, los datos pueden ser transformados al dominio de frecuencias. En este caso la amplitud de las señales a frecuencias específicas y la pendiente del espectro de frecuencia pueden ser usadas para distinguir entre un fenómeno general y uno localizado<sup>49</sup>.

### 3.1.3 Fenómenos localizados.

Los procesos de corrosión localizada, picaduras, hendiduras y agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo en particular, son caracterizados por transitorios los cuales pueden ser observados en los datos registrados en el tiempo. La iniciación de picaduras, el fenómeno de SCC, etc., tienen características las cuales pueden ayudar a distinguirlos entre sí. Los procesos localizados son generalmente estocásticos y por lo tanto de naturaleza al probabilística y por esto son procesos esencialmente de Poisson. Las características de los procesos de Poisson son tales que pueden ser fácilmente distinguidos de los procesos Gaussianos por una variedad de medios, tanto en forma de apreciación de datos estadísticos y en la forma de información en el dominio de las frecuencias. Por lo tanto es posible diferenciar entre los mecanismos y proveer una indicación de la severidad del problema de corrosión. Esto puede ser logrado por medio de una apreciación de cómo los diferentes procesos contribuyen a las señales de ruido<sup>50</sup>.

### 3.1.4 Estadística.

Los siguientes tratamientos estadísticos han sido utilizados para tratar las señales de ruido<sup>50</sup>.

La media:  $\bar{X}_n = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i \dots 15$



La Varianza  $m_{2,n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{X}_n)^2 \dots 16$

El tercer momento  $m_{3,n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{X}_n)^3 \dots 17$

Sesgo  $g_1 = \frac{m_{3,n}}{(m_{2,n})^{\frac{3}{2}}} \dots 18$

Cuarto Momento:  $m_{4,n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{X}_n)^4 \dots 19$

Curtosis  $g_2 = \frac{m_{4,n}}{(m_{2,n})^2} \dots 20$

Desviación Estándar.  $\sigma = (m_{2,n})^{\frac{1}{2}} \dots 21$

Coefficiente de Varianza (C. de V.)  $\frac{\sigma}{\bar{X}} \dots 22$

Raíz Media Cuadrática rms  $rms = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i^2)} \dots 23$

Índice de Localización: LI  $L.I. = \frac{\sigma_i}{i_{rms}} \dots 24$

Donde *i* se refiere al *i*-ésimo término, *n* al número de términos y las otras variables están indicadas en las ecuaciones respectivas.

### 3.1.5 Análisis de corrosión localizada.

El ruido electroquímico es el método electroquímico con la mejor perspectiva de detección y monitoreo de procesos de corrosión localizada tales como el picado, corrosión por hendiduras y SCC. Una considerable cantidad de trabajo ha sido realizada para evaluar ruido electroquímico con este propósito, pero los mejores métodos de análisis tienen cierta incertidumbre remanente. La corrosión localizada es generalmente asociada con grandes eventos electroquímicos que la corrosión uniforme. Por ejemplo un electrodo que empieza a presentar corrosión por picaduras frecuentemente despliega transitorios de corriente que son asociados con la iniciación, el crecimiento y repasivación de picaduras metaestables<sup>50</sup>.

No obstante, los métodos usados para detectar la corrosión localizada son generalmente concernientes con la identificación de eventos de gran amplitud. Una forma obvia de hacer esto

es ver el registro de tiempo, la Cortex visual humana es una poderosa herramienta la cual es difícil de emular con matemáticas. No obstante la examinación visual sufre de un severo factor de nacimiento y los métodos de identificación de corrosión localizada son necesarios para encontrar la técnica que será usada para el monitoreo de rutina de corrosión.<sup>50</sup>

### **Coefficiente de Varianza.**

Para un proceso de ruido que consiste de unos pocos eventos grandes, se espera que la desviación estándar de la corriente sea grande y que la media de la corriente sea pequeña. Así el coeficiente de varianza (Definida para este propósito como la STD de la medida de la corriente acoplada dividida por la media) sea grande<sup>50</sup>.

El coeficiente de varianza de la corriente ha sido usado como indicador de la corrosión localizada<sup>50</sup>

Para corrosión general esta estadística es frecuentemente pequeña (Típicamente  $10^{-3}$  a  $10^{-2}$ ), cuando la corrosión localizada ocurre, esta estadística puede aproximarse a infinito<sup>51</sup>.

Desgraciadamente este sufre del problema fundamental que si el valor de la media sea cero, el coeficiente de varianza será infinito, no importándole el valor de la STD. Aquí hay una posibilidad de que el coeficiente de variación dará una falsa indicación positiva de corrosión localizada si la media tiene un valor que tiende a ser cero. Una aproximación que tiende a evitar esta limitación es el uso de electrodos no idénticos para medir la corriente o polarizarlos a ellos ligeramente diferentes. Esto hace que el valor esperado de corriente no sea cero y que el actual valor sea más reproducible. Otra posible forma de evitar esta limitación es el uso de la suma de magnitudes individuales de las corrientes anódicas y catódicas más que la diferencia, pero no ha sido examinado con detalle. (Estas corrientes no pueden ser por supuesto medidas directamente)<sup>51</sup>.

Para delimitar ese valor superior de este indicador de corrosión localizada, es más usual calcular la razón de la desviación estándar y el Irms, del valor de la señal de corriente, el cual limita el valor superior a un valor de 1 (indicando una alta probabilidad de ataque localizado.)<sup>50</sup>

### **Índice de Localización.**

Como una regla general, si el LI tiene un valor que se aproxima a 1, el proceso de corrosión es inestable y por lo tanto más estocástico. Un proceso de corrosión más uniforme, por otro lado tiene valores de LI los cuales son típicamente del orden de  $1E-3$ . Esto es relacionado a la estadística básica de un proceso de Poisson, donde la desviación estándar es igual a la media y por lo tanto LI tiene un valor de 1. Este es usualmente aplicado a los datos en corriente. No obstante, estos desplazamientos en la corriente hacia cero pueden dar un valor artificialmente alto de LI y por lo tanto indicar un evento de corrosión localizado no obstante que el proceso tenga una distribución Gausiana la cual es sintomática de corrosión general, por lo que el LI por lo tanto debe usarse con cuidado<sup>50</sup>.

Se ha mostrado que el parámetro de localización LI, es una simple transformación matemática del coeficiente de varianza y realmente sufre de la misma dependencia sobre el cambio de valor de la media de la corriente.<sup>50.</sup>

El razonamiento detrás de la formulación en el LI es que el picado inicialmente ocurre sobre un electrodo pasivo, el cual exhibe pequeñas corrientes acopladas y la iniciación del ataque localizado puede ser detectado por el relativamente grande transitorio de corriente el cual producirá una gran desviación estándar en la corriente.<sup>47.</sup>

Matemáticamente, el LI es una desviación relativa indicadora del tamaño de las fluctuaciones de corriente relativa al valor de la corriente promedio. En el caso de acero inoxidable 410 en Fosfatos, Nelly et al.<sup>47</sup> han encontrado que los valores muy pequeños de Irms cuando el sistema es pasivo, llevan al valor de LI a valores indicativos de corrosión localizada; como la medida de fluctuación la STD es de la misma magnitud. Debido a que ambos Irms y la STD son del mismo orden de magnitud que el ruido eléctrico del instrumento usado, esto produce que el valor reportado refleja el proceso electroquímico bajo estudio. Durante la propagación de la corrosión localizada, del acero 410 en Fosfatos, el Irms aumenta más que el STD, lo que causa que el LI se deslice a valores indicativos de corrosión uniforme.

Nelly *et al*<sup>47</sup>, concluyen que desgraciadamente el LI como está concebido en el presente no es capaz de diferenciar corrosión localizada de la corrosión uniforme para este sistema y el LI muestra ser una herramienta menos prometedora para diferenciar ambos tipos de corrosión.

Por su parte Mansfield et al.<sup>51</sup> comenta que es dudoso que un solo índice derivado de métodos estadísticos pueda identificar un cierto mecanismo de corrosión, Se han presentado muy pocos datos confiables que soporten el uso del LI para estos propósitos.

Datos experimentales de aceros de baja aleación en cloruros de sodio, han producido valores de LI cercanos a 0, y el LI para aleaciones de Ti en solución de Ringers<sup>51</sup> han sido encontrados que son cercanos a 1. Se concluyó en este trabajo que el LI puede ser considerado como una medida de la desviación desde el comportamiento asumido idéntico de los dos electrodos probados y no como un indicador del mecanismo de corrosión.

En este caso ambos sistemas presentaron corrosión uniforme, verificado por los valores de Rn y Rp con EIS, así como por el sesgo y la curtosis, las cuales sugieren este comportamiento en los dos sistemas sin embargo la pregunta en este caso es por qué el valor del LI tiene valores cercanos a 0 y 1 respectivamente para estos dos sistemas.<sup>51</sup>

La definición del LI, demuestra que el LI=1 puede ser observado para sistemas que tienen idénticas cinéticas de corrosión (i.e.,  $\bar{x}=0$ ). Esta situación ocurre para la aleación de Ti donde grandes fluctuaciones de corriente relativamente ocurren alrededor de la media del valor de  $I_{par}$ , el cual es muy pequeño. Mientras tanto para el acero de baja aleación, los puntos de datos individuales demuestran solo pequeñas fluctuaciones alrededor de la  $I_{par}$ , la cual es ligeramente grande. Basados en estos resultados, se puede concluir que el LI podría considerarse como una medida de la desviación de un sistema del comportamiento ideal asumido, y no como un indicador del mecanismo de corrosión.<sup>51.</sup>

### **Grado de Localización DOL.**

El grado de localización DOL es derivado de dividir el valor del ruido en corriente dividido por el RMS de la corriente del par. Este parámetro es usado para clarificar ampliamente el proceso de corrosión ocurriendo en la superficie de la muestra. Valores entre 0.1 y 1.0 fueron considerados como una indicación de un proceso de tipo Poisson, que es un sistema inestable tal como el Picado, la corrosión por Hendiduras o el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo. Valores menores que 0.1 fueron asumidos como asociados con corrosión uniforme<sup>52</sup>.

### **Curtosis.**

Otro método para la identificación de cambios en la distribución de señales de ruido (las cuales ocurren durante la corrosión localizada como la iniciación de picaduras y propagación de SCC ) es el uso del cálculo del valor de la curtosis. El valor de la curtosis refleja la distribución de las señales y para datos los cuales exhiben cambios espontáneos en la distribución de la amplitud, el valor de la curtosis será mayor a 5. El valor de la curtosis también reflejará cambios repentinos en la velocidad de corrosión, los cuales pueden ocurrir durante los cambios en las velocidades de flujo, pH, etc. Esta es probablemente una mejor aproximación que el uso del LI.<sup>50</sup>

### **3.1.6 Métodos en el dominio de la frecuencia.**

La estimación espectral es el proceso de estimar la potencia presente a varias frecuencias. El término de estimación es usado debido a que el objetivo es asumido como estimar la potencia presente para todas las frecuencias para un registro infinitamente largo de tiempo.

### **Densidad de Potencia Espectral.**

Cuando se combinan señales no relacionadas, se adiciona la potencia en las dos señales. Similarmente cuando se analizan las frecuencias presentes en una señal compleja, se divide la potencia entre varias frecuencias. Una grafica de la potencia presente como una función de la frecuencia es conocida como un espectro de potencia. En este caso se grafica la frecuencia en el eje de las "x" y la medida de potencia en el eje de las "y". Es posible separar la señal dentro de un número de pequeñas bandas de frecuencia y graficar la potencia presente en este intervalo de frecuencias. Sin embargo, si se hace esto, la escala de las "y" puede depender del ancho de las bandas de frecuencia usadas, por lo tanto se divide la potencia por el ancho de la banda de frecuencia, para obtener la densidad de potencia espectral PSD. Esta tiene unidades de potencia por Hertz por ejemplo  $V^2/Hz$  o  $A^2/Hz$ .<sup>50</sup>

Es también común graficar la raíz cuadrada de la PSD, dando Unidades de  $V/\sqrt{Hz}$  o  $A/\sqrt{Hz}$ . (esto se denomina amplitud). Obviamente es importante especificar cual unidad esta siendo usada, no obstante es común para el eje de las "y" en un espectro de potencia simplemente etiquetarlo como Potencia de ruido o Amplitud, sin dar ninguna unidad y sin embargo es aconsejable que se especifiquen.<sup>50</sup>

Los espectros de potencia fueron desarrollados por ingenieros en comunicaciones y como es común hoy en día, ellos grafican el logaritmo del PSD contra el logaritmo de la frecuencia. No obstante eligen tratar el logaritmo del PSD como el parámetro a ser graficado y le dan a este la unidad de un bel. Un bel corresponde al cambio de una unidad  $\log_{10}(\text{PSD})$ , y por lo tanto un cambio en el PSD por un factor de 10. Por otras razones, los bels nunca son usados directamente, pero si la unidad derivada de el decibel abreviada dB (10dB=1Bel). Por esto 1 dB corresponde a cambios en la potencia por un factor de  $10^{0.1}$  o 1.3, donde 10 dB corresponde a un cambio de potencia de 10 veces<sup>50</sup>.

Un uso común de las unidades decibeles, es en la descripción de pendientes de regiones de un espectro de potencia. Es común medir las pendientes en unidades de decibeles por octavas ( De acuerdo a Cotis et al.<sup>50</sup> este puede ser considerado un buen candidato al mas confuso sistema de unidades jamás usado). Una octava corresponde al doble de frecuencia (de la terminología musical). Así una pendiente que es observada comúnmente es 6 dB/octava. 6 decibeles corresponde a cuatro veces el incremento en potencia (por que  $10^{0.6}=4$ ) o equivale a dos veces el incremento en potencial. Así una pendiente de 6 dB/octava es lo mismo que decir que el potencial es proporcional a la frecuencia. Similarmente una pendiente de 12 dB/década corresponderá a que el potencial será proporcional al cuadrado de la frecuencia<sup>50</sup>

Las unidades de decibeles por década pueden ser también usadas para especificar pendientes, en las cuales la década implica un factor de cambio de 10 en la frecuencia. La tabla 3.1 lista algunas pendientes comunes y los valores relevantes en las diferentes unidades<sup>50</sup>

*Tabla 3.1 Equivalencias en pendientes en diferentes unidades.*

Función	dB/Octava	dB/década	Log(V)/log (f)
$V^2 \propto f$	3	10	0.5
$V \propto f$	6	20	1
$V \propto f^2$	12	40	2
$V \propto 1/f$	-6	-20	-14
$V \propto f^n$	6n	20n	n

Los decibeles son inherentemente unidades relativas, pero 0 dB puede ser definido como un valor arbitrario tal como  $1 \text{ V}^2/\text{Hz}$ , en este caso, los decibeles pueden ser usados como unidades absolutas. Es común que los decibeles sean usado como unidades absolutas sin especificar que representa los 0 dB, esto es una mala practica y debe ser evitada.

En general, las unidades basadas en decibels producen confusión y se advierte acerca de evitar usarlas. El uso del PSD como  $\text{V}^2/\text{Hz}$  o  $\text{V}/\sqrt{\text{Hz}}$  debe ser seguro si se especifica cual de las dos se está usando (De hecho  $\text{V}/\sqrt{\text{Hz}}$  no es estrictamente una PSD pero es  $\sqrt{\text{PSD}}$ ). Las pendientes requieren particular cuidado, ya que generalmente están bien reportadas como (Log PSD/Log frecuencia), pero es también usado  $\log \sqrt{\text{PSD}}/\log \text{ frecuencia}$ . Las unidades de ambos son números pero es muy importante especificar cual de los dos está siendo usado (Estos son diferentes en un factor de 2).<sup>50</sup>

### 3.1.7 Métodos para estimar el espectro de potencia.

Dos métodos son comúnmente utilizados para estimar el espectro de potencia en estudios de ruido electroquímico, la transformada de Fourier en la forma de Transformada rápida de Fourier FFT y el método de máxima entropía. MEM. Como es comúnmente usada, la FFT produce espectros ruidosos, mientras que el método de MEM produce espectros suavizados. No obstante la FFT puede ser suavizada y el MEM puede producir espectros ruidosos si un orden alto es usado (En esencia, el orden es el número de términos usados para definir el espectro, un orden alto permite más movimiento en el espectro). A la pregunta del orden óptimo para usarse el MEM no le ha sido puesta mucha atención por los investigadores en ruido electroquímico. Es sugerido para ambos espectros por MEM y FFT que siempre se grafique y que el orden óptimo para el cálculo del MEM es el más pequeño valor que de un buen ajuste entre el espectro de MEM y el de FFT<sup>50</sup>.

#### Remoción de Tendencia.

Los métodos de estimación espectral requieren que la señal sea estacionaria (que las propiedades estadísticas no cambien con el tiempo). Los potenciales de corrosión típicamente se desplazan en el tiempo especialmente en los estados tempranos (primeros) de exposición y esto crea problemas con la estimación del espectro. Es común por lo tanto, remover la tendencia del desplazamiento, usualmente sustrayendo una regresión lineal a los datos. La implicación detallada de los procedimientos de remoción de la tendencia es enteramente clara hasta ahora. Sin embargo es apreciado que la remoción de tendencia tiende a producir una planicie a baja frecuencia, particularmente en el espectro producido por MEM que tal vez no sea “real”<sup>50</sup>.

#### Ventaneo.

El ventaneo se refiere al proceso de seleccionar una sección de las series de tiempo (asumiendo que son infinitas), para su examen. Implícitamente se usa una ventana al seleccionar una serie de tiempo para su examinación<sup>50</sup>.

#### Limitaciones de las estimaciones espectrales.

Los espectros obtenidos por *FFT* tienen claras limitaciones: La máxima frecuencia que puede ser analizada es la frecuencia de Nyquist. La resolución de frecuencia es limitada por la duración del registro de tiempo.

#### Cuando un espectro de *FFT* es suavizado .

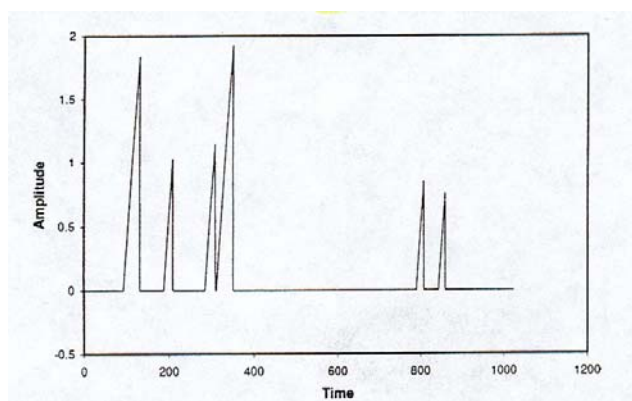
Los espectros de potencia obtenidos por *FFT* de señales de ruido son inherentemente ruidosos. Un espectro de potencia inusualmente suave o uno mostrando comportamiento periódico indica

típicamente que el espectro es dominado por uno o dos tipos distintivos (características) en el registro de tiempo, tales como un simple transitorio de gran amplitud. Un ejemplo de esto se puede ver en la figura 3.1 en la cual los seis transitorios simulados presentan las ondulaciones características en el espectro, particularmente en los espectros obtenidos por *FFT* a  $10^{-1}$  de Hz. Esto no significa que el espectro esté mal, pero se puede cuestionar cual es la ventaja que hay en graficar el espectro, cuando es claro que el registro de tiempo tiene un patrón muy claro y este puede ser fácil de interpretar.<sup>50</sup>

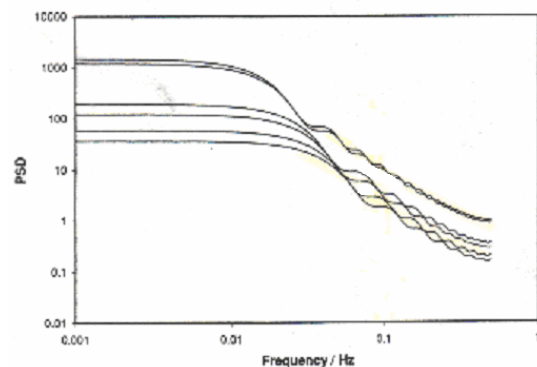
Si un registro de tiempo es producido como la suma de una secuencia de transitorios idénticos ocurriendo al azar, el espectro del registro de tiempo tendrá en promedio, la misma forma que los eventos individuales, pero con el *PSD* incrementado en proporción al número de eventos. Si los eventos difieren en amplitud pero no en duración, el espectro total mantendrá la misma forma, pero si los eventos tienen duración variable, el espectro será “embarrado” y su forma no será más la misma que la de un evento individual. Consecuentemente la pendiente de un espectro de potencia puede ser relacionada con la forma de los transitorios elementales destacando el ruido, pero esto puede ser influenciado por la distribución de la duración en los transitorios. Una tabla universal de pendientes para tipos específicos de corrosión; es una aproximación que hay que explorar para aplicaciones específicas de monitoreo para lo cual es intervalo de sistemas material-ambiente bajo consideración es limitado y para el cual las pendientes relevantes puedan ser establecidas por experimentación<sup>50</sup>.

Como una consecuencia de esta relación entre el espectro de transitorios individuales y el registro de tiempo completo, se puede esperar que la o las pendientes y cambios en las pendientes del espectro de potencia contendrán información acerca del tipo de proceso de corrosión que ocurre. Esto fue sugerido en los primeros trabajos y muchos artículos definieron pendientes específicas y/o frecuencias de transición como características de un tipo particular de corrosión. Esto es un argumento atractivo y ofrece la perspectiva de un método simple para discriminar entre los tipos de corrosión.

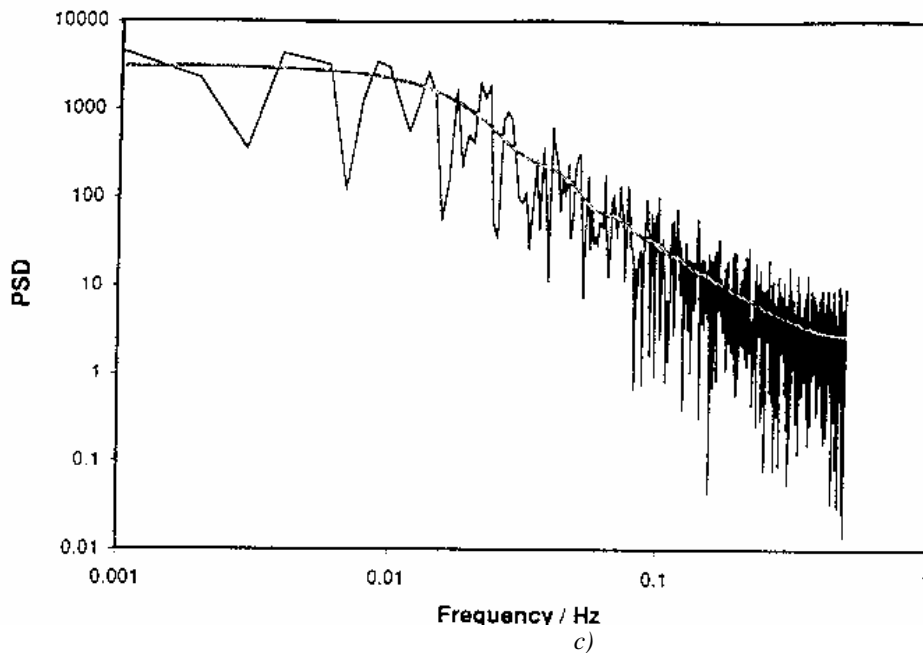
No obstante, se duda que el trabajo a la fecha haya demostrado la generalidad del método y muchos de los análisis usados están basados en evidencia escasa y en datos cuestionables.



a)



b)



*Figura 3.1 Relaciones entre el espectro de transitorios individuales y toda la serie de tiempo. a) Registro de tiempo artificial con seis transitorios. b) Espectro de potencia para transitorios individuales. La zona plana a alta frecuencia es debido a efectos de alisamiento, nótese también la suavidad del espectro con un ondulado que es debido a un solo evento. b) Espectro de potencia para el total de la señal (curva ruidosa.), comparado con la suma de los espectros para los eventos individuales (curva sin ruido).[Ref.50]*

### 3.1. 8 Ventajas de la técnica de ruido electroquímico.

El uso de *RE* obtenido tanto por medidas potencioestáticas/galvanostáticas o a potenciales libres de corrosión ha mostrado ofrecer ventajas sobre las técnicas convencionales de Corriente directa *DC* y de corriente alterna *AC* en estudios de investigación.<sup>53</sup>

El análisis por ruido electroquímico tiene ventajas distintivas comparados con otros métodos para la evaluación de la velocidad y mecanismos de corrosión.

- 1) Tiene alta sensibilidad a la actividad electroquímica asociada con el proceso de corrosión aún a muy bajas velocidades de disolución.
- 2) Es extremadamente sensible a cambios espontáneos en la actividad de corrosión.
- 3) La técnica puede ser usada para caracterizar los mecanismos de corrosión. (por ejemplo diferencias entre corrosión localizada y general).
- 4) Puede ser usada para diferenciar entre diferentes modos de ataque localizado.

La nueva estrategia de control es detectar, predecir y promover acciones para prevenir la continua actividad electroquímica característica de corrosión y el ruido electroquímico es una herramienta ideal para este efecto<sup>53</sup>.



### 3.1.9 Aplicación de *RE* en *IGSCC* de aceros Inoxidables.

Watanabe et. al.<sup>54</sup>, realizaron estudios de ruido electroquímico en corriente y voltaje en acero inoxidable austenítico 304, bajo ensayos a velocidad de deformación constante SSRT, con diversos grados de sensibilización en una solución de  $2 \times 10^{-3}$  M de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Las fluctuaciones de corriente y potencial fueron dependientes del grado de sensibilización. A baja sensibilización no se detectaron fluctuaciones pero tampoco existió agrietamiento. A alta sensibilización se detectó sólo una corriente anódica permanente después del límite elástico sin ninguna transición. La muestra medianamente sensibilizada presentó un comportamiento de transición con pulsos en corriente y fluctuaciones correspondientes en potencial. Estos pulsos fueron detectados después del límite de cedencia y la frecuencia de la generación de pulsos se incrementó gradualmente cuando la deformación fue incrementada y finalmente cambió a un modo de corriente permanente. Los pulsos en corriente tienen una consistencia uno a uno con el diferencial de la señal de potencial correspondiente  $dE/dt$ . Esto indica según estos autores<sup>54</sup> que una capacitancia de doble capa toma el papel dominante para un cátodo en el estado inicial del *SCC*.

Leban et. al.<sup>55</sup> aplicaron ruido en corriente y voltaje a probetas de acero inoxidable 304, en pruebas de doblaje en “U” y en especímenes de tensión donde gradualmente se incrementó la carga (Slow Rate Load Test *SRLT*). Las pruebas de doblaje en U se realizaron en una solución concentrada de cloruro de magnesio a 93°C y las pruebas de velocidad de carga lenta, en una solución diluida de 1.4% de tiocianato de sodio  $\text{NaSCN}$  a temperatura ambiente. En ambas pruebas se obtuvieron picos simultáneos de corriente y voltaje. Los obtenidos en las pruebas *SRLT* están correlacionados con caídas en la amplitud de la carga e incrementos repentinos de elongación. Con la intención de distinguir entre los periodos activos de agrietamiento y los periodos no activos, se utilizaron técnicas de análisis espectral y de caos, pero estos análisis fueron infructuosos. En el caso de las pruebas de doblaje en “U”, los eventos que fueron típicos de *SCC* fueron muy “raros”. En el caso de las pruebas *SRLT*, las series de tiempo fueron no estacionarias. Las fluctuaciones características de ruido electroquímico generado por *SCC* fueron en el caso del ruido en corriente, orientados en la dirección positiva y en el caso del voltaje en la dirección negativa.

Luo y Qiao<sup>56</sup>, realizaron monitoreo de ruido en voltaje en acero inoxidable 304 en soluciones al 42% de  $\text{MgCl}_2$  hirviente, en probetas planas cónicas a carga constante (300 Mpa). El ruido tuvo un patrón característico, que consistió en una caída rápida y una recuperación lenta. La información del inicio de grieta, crecimiento, arresto y repasivación de una superficie fresca causado por el crecimiento de la grieta fue obtenida.

De acuerdo a Luo y Qiao<sup>56</sup>, se puede asociar algunos parámetros característicos a este tipo de señal. El tiempo de caída de potencial (time drop)  $t_d$ , el cual corresponde al inicio y propagación de grieta, y el tiempo de recuperación  $t_r$ , que inicia en el momento del arresto de la grieta hasta alcanzar la recuperación, estos son parámetros con los cuales se pueden definir los transitorios de ruido electroquímico en Potencial.

Wells y coautores<sup>57</sup>, encuentran transitorios de corriente asociados a *IGSCC* en acero inoxidable austenítico tipo 304 sensibilizado, en ensayos *SSRT* en soluciones de tiosulfatos, con amplitud de picos de  $5 \times 10^{-7}$  A y una carga aproximada de  $3 \times 10^{-5}$  C. Estos autores estiman utilizando la ley de

Faraday que esta carga equivale a un avance de grieta de 100 micras. Como la longitud de las facetas de los granos en el trabajo referido<sup>57</sup> es de 60-100 micras, la estimación sugiere que estos transitorios pueden estar relacionados al avance de grieta a lo largo de una faceta de un grano. (Ver figura 3.2)

Basados en esto, estos autores encontraron que transitorios más pequeños, corresponden a avances de grietas mucho menores y estos son muy difíciles de localizar por microscopía óptica, de allí que algunas veces no se presente evidencia de agrietamiento aún cuando se presenten transitorios pequeños en la señal.

Watanabe y Kondo<sup>54</sup> reportan un patrón característico para SCC en acero inoxidable 304 el cual es mostrado en la figura 3.3, que corresponde a una caída de potencial y una recuperación lenta, mientras que el transitorio en corriente corresponde a picos en la dirección positiva de corriente, que pueden ser más rápidos que la señal de potencial en algunos casos o ser de la misma frecuencia. En el caso de carga aplicada en forma dinámica se reporta el inicio de los transitorios después del límite de cedencia del acero y un aumento de frecuencia cuando la deformación se incrementa, hasta cambiar a una señal de corriente casi constante.

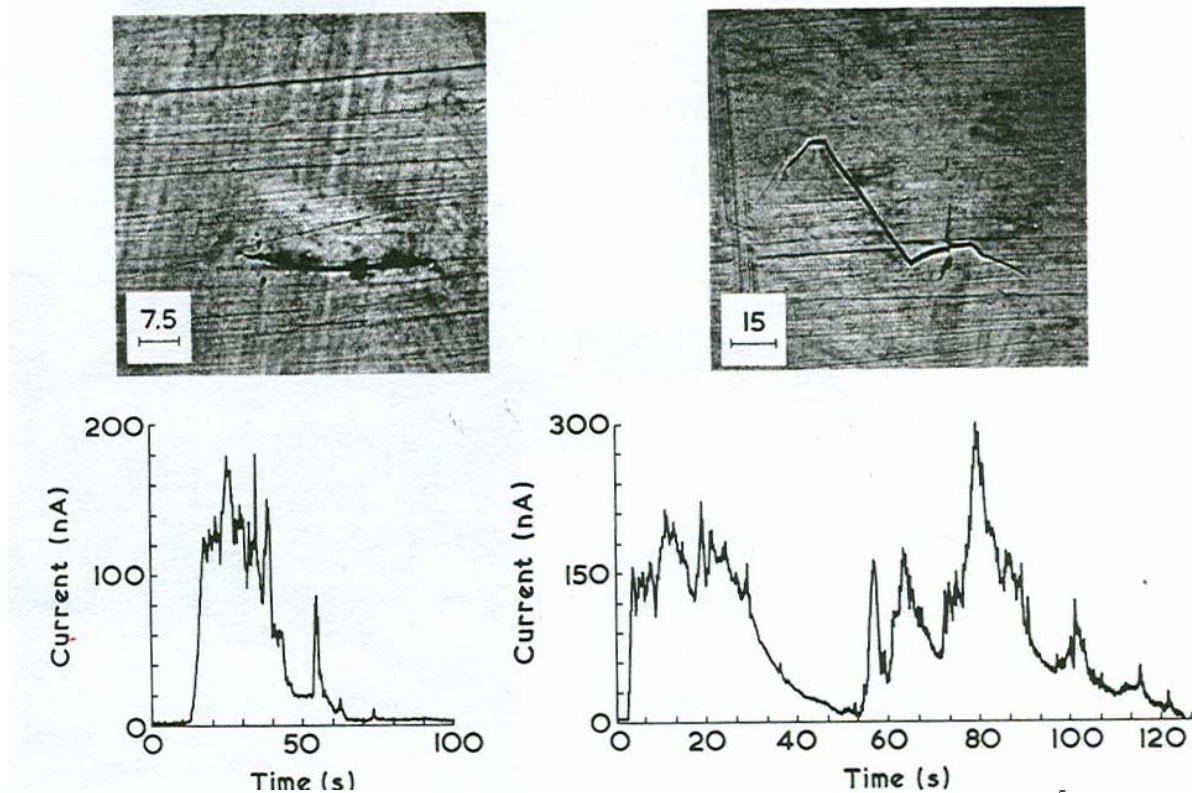


Figura 3.2 Señales de ruido en corriente IGSCC en pruebas interrumpidas  $9 \cdot 10^{-5} M$  (10 ppm)  $S_2O_3^{2-}$   $5 \cdot 10^{-5} s^{-1}$  (Después de Wellst et. Alt. 57).

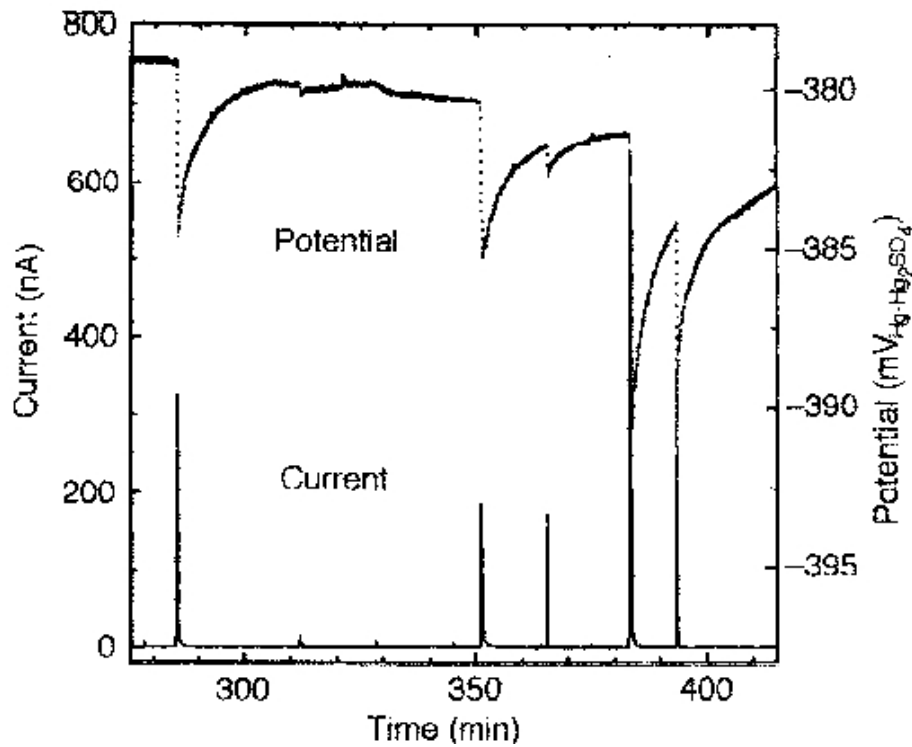


Figura 3.3 Señales de IGSCC en acero inoxidable 304 con un tratamiento térmico de 650°C, 45 minutos templado al agua ( $I_r/I_a\% = 15\%$ ) en una solución  $2 \cdot 10^{-3} M$  de  $Na_2S_2O_3$ , durante una prueba a velocidad de deformación lenta (Después de Watanabe y Kondo 54).

### 3.1.10 Aplicación de RE a TGSCC.

Newman y Sieradzki<sup>58</sup> reportan señales de ruido en corriente para el TGSCC en Latones alpha en soluciones de  $1M Na_2NO_2$ , a 0 V vs. SCE, que corresponden a un crecimiento de grieta transgranular en forma de “uña de pulgar”, que consisten en señales de alrededor de  $3.4 \cdot 10^{-6} A$ , con incrementos rápidos, seguidos de una recuperación lenta o formación de una meseta con dientes de sierra. Se presupone de estos resultados que estas señales fueron producidas por pequeñas áreas de TGSCC no sincronizadas con el avance de la grieta principal, o pudieron ser debido al corte de los ligamentos anteriores simultáneos por el crecimiento frágil de la grieta sobre los planos de desplazamiento cristalinos. Ver figura 3.4

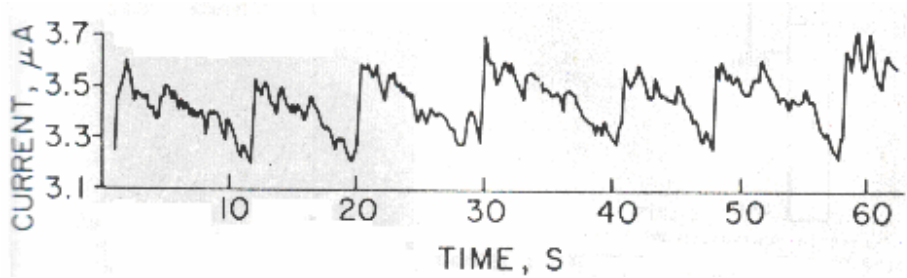


Figura 3.4 Serie de tiempo obtenida por Newman<sup>58</sup> de crecimiento transgranular en latón alfa en 1M NaNO<sub>2</sub>, 0 V vs ECS.

### 3.1.11 Aplicación de RE en condiciones de BWR.

El control efectivo de la corrosión y el transporte de masa y deposición en los circuitos de transporte de calor en las plantas generadoras de energía convencionales y nucleares, requiere el continuo monitoreo de parámetros clave en la química del agua del sistema, tales como el pH, concentración de oxígeno e hidrógeno, potencial de corrosión, conductividad y actividad de corrosión. Normalmente, solo unos pocos de estos parámetros son monitoreados y las medidas son restringidas a temperatura y presión del ambiente. Consecuentemente, puede ser obtenida solo una vista parcial del desarrollo de las condiciones de daño de una planta en operación, debido a que no son determinados los parámetros relevantes bajo las actuales condiciones de operación. Este problema ha sido reconocido por muchos años, pero la falta de sensores para monitorear estos parámetros clave a elevada temperatura y presión ha contribuido a este hecho.<sup>11</sup>

Los trabajos previos con pruebas de velocidad de deformación lenta SSRT (Watanabe *et al.*<sup>12</sup>, Stewart *et al.*<sup>13</sup>,) en acero inoxidable austenítico en ambientes de agua de baja conductividad con alto oxígeno y alta temperatura, han mostrado señales de ruido electroquímico en corriente con señales desde 0.5 a 3 μA, con tiempos de activación de 2 a 60 segundos y decaimientos lentos desde 100 a 1000 segundos, pero estos autores no usan señales de ruido electroquímico en potencial. Ver figuras 3.5 y 3.6

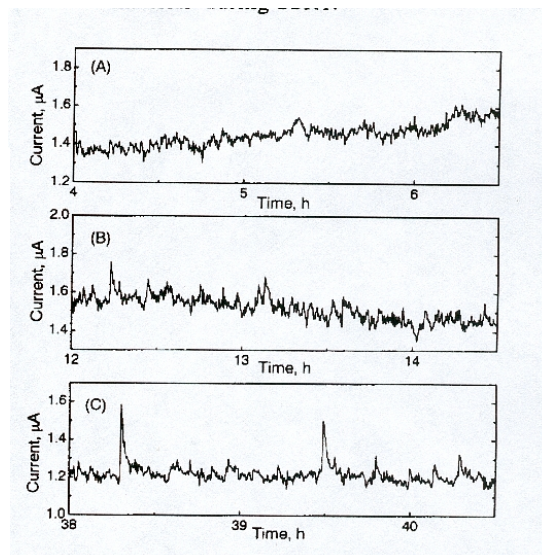
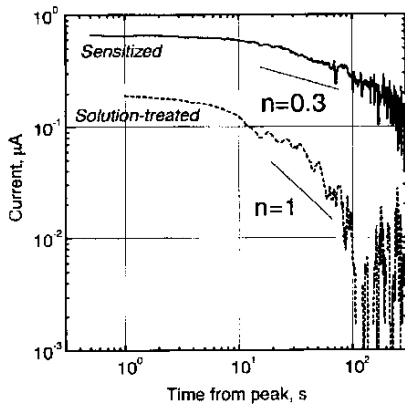
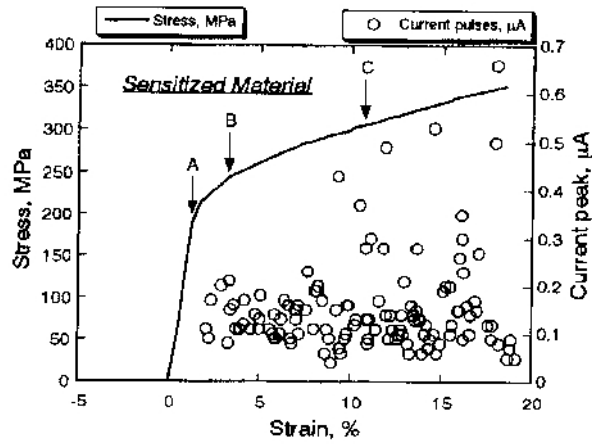
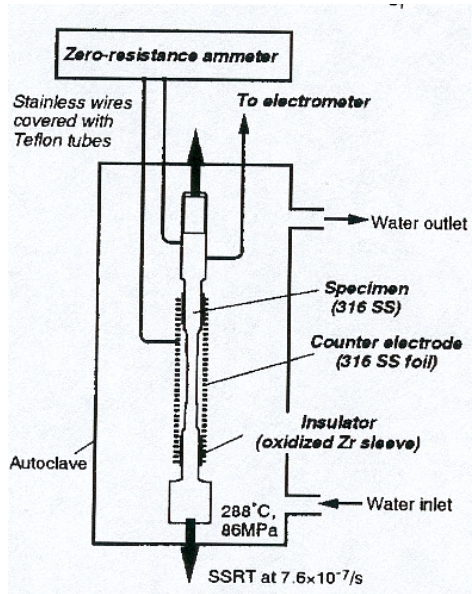


Figura 3.5 Tipo de arreglo usado por Watanabe et al<sup>12</sup>., para obtención de Ruido electroquímico en corriente en acero inoxidable 304 sensibilizado y solubilizado en condiciones de reactores BWR, y algunos resultados obtenidos.



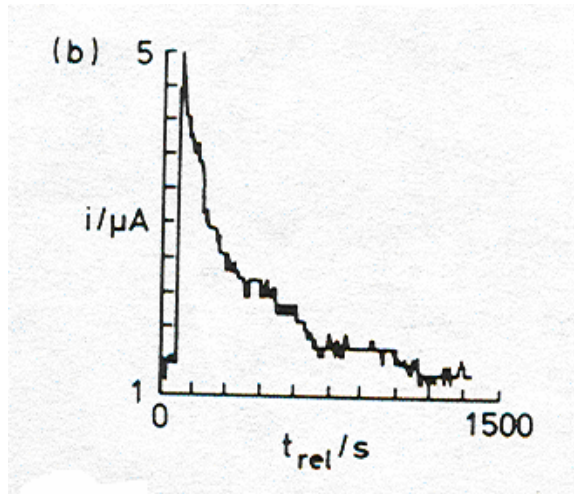


Figura 3.6 Transitorio obtenido por Stewart y et al.<sup>13</sup> para acero inoxidable 304 en condiciones BWR.

Por su parte, Andresen *et al.*<sup>46</sup> trabajaron con señales en potencial usando la desviación estándar, pero sin usar las señales de corriente. Las velocidades de deformación aparentes en estos trabajos fueron  $7.9E^{-5} s^{-1}$ ,  $1E^{-6} s^{-1}$  y  $3.3E^{-7} s^{-1}$  respectivamente. (Ver figura 3.7)

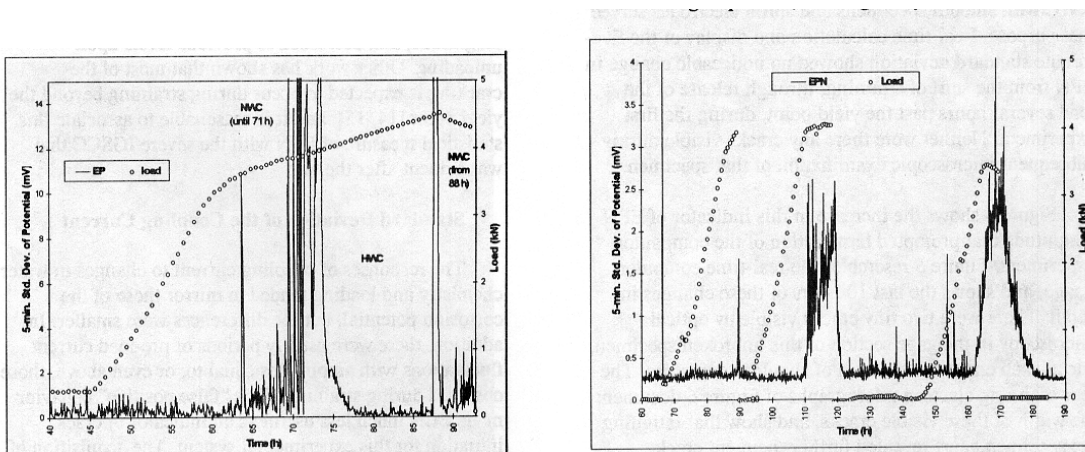


Figura 3.7 Resultados obtenidos por Andresen *et al.*<sup>46</sup> para ruido electroquímico en Potencial, en pruebas a velocidad de deformación lenta, utilizando la desviación estándar del potencial cada 5 minutos.

Wang *et al.*<sup>59</sup> trabajaron en ambientes similares con especímenes de anillo en “C” y obtuvieron señales de corriente y voltaje. Las señales en corriente fueron de alrededor de  $1 \mu A$  de amplitud, pero estas señales estuvieron relacionadas con cambios en el factor de intensidad de esfuerzos  $K$  y no presentaron los transitorios típicos de SCC.

Finalmente Macdonal *et al.*<sup>11</sup> obtuvieron señales abruptas periódicas de ruido de alta frecuencia de  $100 \mu A$  de amplitud con especímenes compactos de tensión (CT) a un factor de intensidad

de esfuerzos  $K$  menor a  $22 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  con un cátodo de níquel platinizado, pero estas señales también estuvieron relacionados a cambios en el  $K$ . Ver figura 3.8.

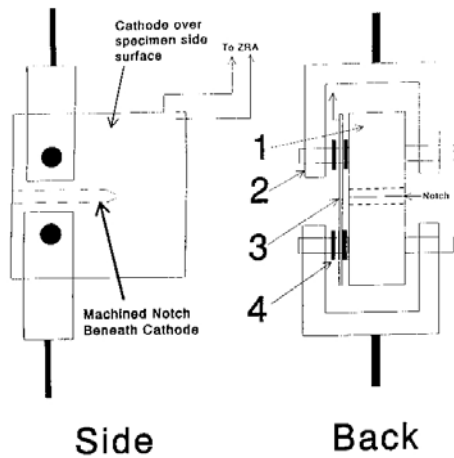


FIG. 3—Schematic of CT specimen: (1) Specimen, (2) Clevis, (3) Cathode, and (4) PTFE washer.

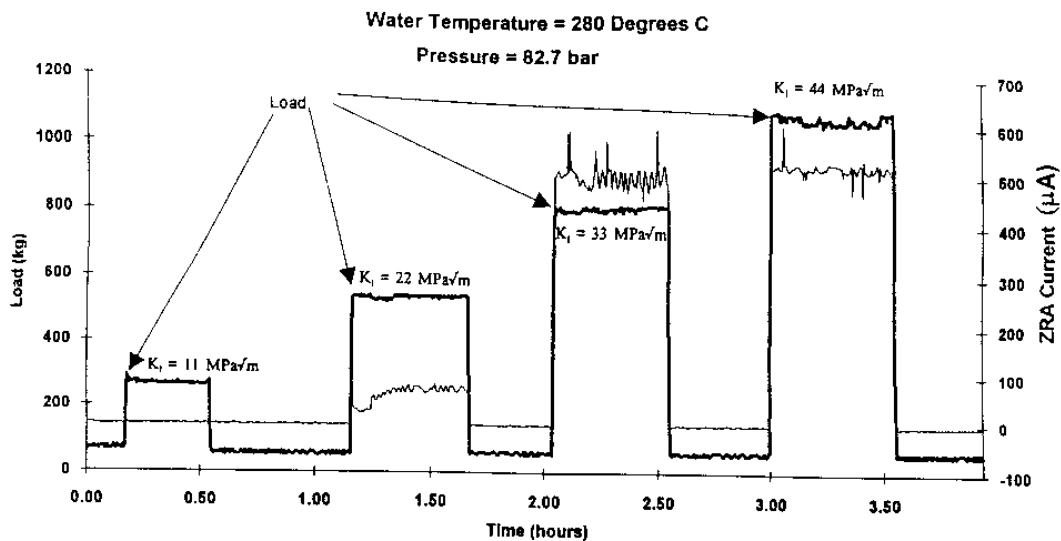


FIG. 18—Load and ZRA current versus time for multiple loading/unloading cycles to various  $K_I$  levels (platinized nickel cathode).

Figura 3.8 Tipo de arreglo experimental y resultados obtenidos por McDonal et al.<sup>11</sup> para la obtención de ruido en corriente en acero 304 en condiciones BWR a diferentes factores de intensidad de esfuerzos.

Todos estos trabajos trataron de relacionar el mecanismos de IGSCC con los transitorios en la corriente, pero muy pocos usaron el ruido electroquímico en potencial y no mencionan el TGSCC y los diferentes subtipos de fracturas que otros estudios que utilizan SSRT en ambientes similares han reportado para aceros inoxidables, como el trabajo de Solomon<sup>60</sup> y Saito et al.<sup>61</sup>.

### 3.2 Metalografía con ácido oxálico. ASTM A-262.

Una de las primeras formas de determinar el grado de sensibilización, fue utilizando técnicas metalográficas, como las contenidas en la Norma ASTM A-262, práctica A. En esta norma, se utiliza un ataque electrolítico con ácido oxálico al 10% en peso, con una densidad de corriente de  $1 \text{ A/cm}^2$  durante 1.5 minutos. En este caso, la normativa se basa en que los carburos de cromo son disueltos por el electro ataque, dejando huecos o zanjas donde se encontraban, las cuales son visibles mediante metalografía óptica. Sin embargo por disolverse los carburos, esta técnica no es muy recomendable para metalografía de barrido con análisis de dispersión de energías de rayos X (*EDS*), ya que al realizar análisis en las zanjas se obtiene la composición de la matriz y no de los carburos, los cuales ya fueron disueltos<sup>62</sup>.

Las estructuras obtenidas se examinan en un microscopio metalúrgico a 250 o a 500 aumentos y se les asigna las siguientes categorías.

- a) Estructura de escalones. Estructura con escalones entre los granos, no hay zanjas en los límites de grano.
- b) Estructura dual: En esta estructura se encuentran escalones y algunas zanjas en los límites de grano, pero no hay granos completamente rodeados por zanjas.
- c) Estructura de zanjas. En esta estructura, uno ó más granos están completamente rodeados por zanjas.
- d) Estructura con zanjas Interdendríticas. Se observa en soldaduras y aleaciones fundidas. Se observan zanjas onduladas interconectadas.

Esta prueba puede ser usada para la evaluación y aceptación de un material, pero no para su rechazo. En la mayoría de los casos se aceptan estructuras de escalón y duales, debiéndose realizar las otras prácticas contenidas en este mismo estándar para las estructuras de zanjas<sup>62</sup>.

Muchos de los reactores nucleares fueron construidos cuando esta normativa estaba vigente, por lo cual solo se tiene este tipo de reportes semicuantitativos de las estructuras.

### 3.3 Reactivación electrocinética Potenciódinámica (*EPR*).

Estas técnicas fueron desarrolladas a finales de la década de los setenta y principios de los ochenta, por lo cual en muchas plantas de energía nuclear construidas antes de este periodo no fueron aplicadas y no se tiene registro del grado de sensibilización de los materiales.

Las técnicas se basan en la pasivación inducida por polarización potenciódinámica de los aceros inoxidables austeníticos y la posterior reactivación de los mismos, postulándose que la reactivación de la superficie se dará preferencialmente cerca de los bordes de grano, donde el material está empobrecido en cromo, y que entonces la corriente o carga eléctrica generada, es proporcional a la cantidad de carburo de cromo presentes en la aleación y por lo tanto a la “sensibilización”.



### 3.3.1 EPR de laso simple EPR-SL. (ASTM G-108)

Esta técnica electroquímica está contenida en la norma ASTM G-108<sup>63</sup>. En este ensayo se somete una muestra pulida, a una solución 0.50M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0.01MKSCN a 30° ±1°C. en una celda electroquímica convencional de tres electrodos. La muestra o electrodo de trabajo se sumerge durante 2 minutos hasta obtener un potencial de corrosión cercano a los -400 mV vs. el electrodo de calomel saturado (ECS). El espécimen es polarizada anódicamente hasta un potencial de +200 mV vs. ECS por un periodo de dos minutos para realizar la pasivación. Finalmente se inicia un barrido desde este potencial hasta alcanzar nuevamente el potencial de corrosión, llamado "Barrido de reactivación". En este barrido, se determina la carga eléctrica asociada a la reactivación, Q. (Ver figura 3.9).

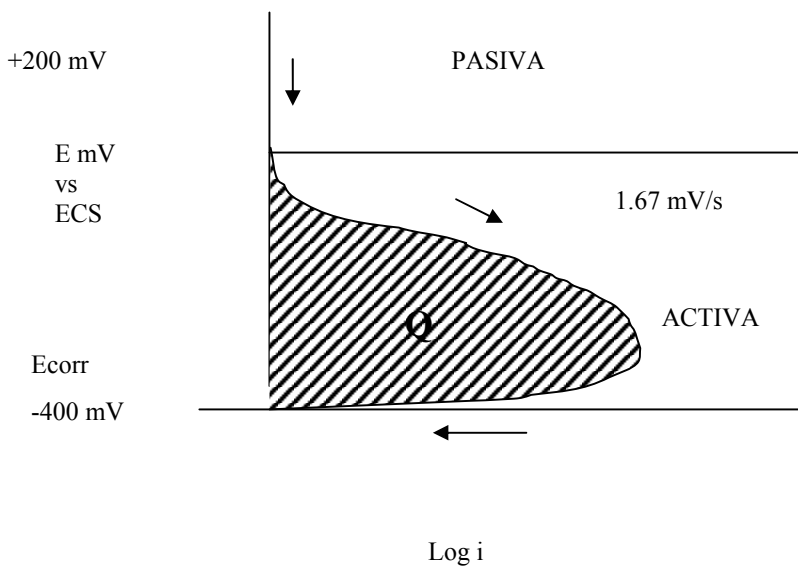


Figura 3.9 Diagrama mostrando la técnica EPR-SL.

Un material no sensibilizado presentará una corriente anódica de estado pasivo en el barrido de reactivación en su curva E vs. I, y se obtendrá una Q cercana a cero. Por su parte un material sensibilizado presentará una "nariz" en la curva de reactivación, cuya área bajo la curva corresponde a una carga de un valor considerable.

La carga Q, se normaliza utilizando el área del espécimen y el área total de límite de grano (Grain Boundary Area GBA) mediante la siguiente ecuación.

$$GBA = A_s(5.09544 \cdot 10^{-3} [\exp(0.34696X)] \dots 25$$

$$Pa \text{ ó } EPR = Q/GBA \text{ (Coulombs/cm}^2\text{)} \dots 26$$

donde  $A_s$  es el área de la muestra y  $X$  es el número de tamaño de grano de acuerdo a ASTM. E-112).  $P_a$  es la carga normalizada de acuerdo a la norma G108, pero en el artículo de Ford<sup>8</sup>, se denomina como “EPR”.

Está técnica es muy sensible a las variables del ensayo, por lo cual las condiciones estándares son un acabado superficial fino de  $1\mu\text{m}$ , la temperatura controlada a  $30^\circ \pm 1^\circ\text{C}$  y la velocidad de barrido de  $6\text{V/h}$  ( $1.67\text{ mV/s}$ ).

De acuerdo a la norma G-108, la interpretación general de está técnica está contenida en la tabla 3.2<sup>63</sup>.

Tabla 3.2 Criterios para evaluar la EPR-SL

Valor de $P_a$ Coulombs/cm <sup>2</sup>	Interpretación general.
<0.10	Microestructura no-sensibilizada, no existe picado.
0.10-0.4	Microestructura ligeramente sensibilizada, picaduras y ataque intergranular limitado.
>0.4	Microestructura Sensibilizada, picaduras y ataque a todos los bordes de grano.

### 3.3.2 EPR de doble laso EPR-DL.

Debido a la alta sensibilidad a las variables de ensayo de la técnica EPR-SL y en especial a la necesidad de acabado fino de la superficie, se diseñó la técnica de reactivación electroquímica potenció-dinámica de doble laso, EPR-DL, con el fin de limitar estas dificultades

En este ensayo, se realiza en la misma solución del ensayo EPR-SL, aplicando a la muestra un barrido de pasivación, desde el potencial de corrosión (aproximadamente  $-400\text{ mV vs ECS}$ ), hasta un valor de  $+300\text{ mV}$ , seguido de un barrido en reversa de reactivación, desde  $+300\text{ mV}$ , vs. ECS., hasta alcanzar nuevamente el potencial de corrosión, a una velocidad de  $6\text{V/h}$ . La figura 3.10 muestra un esquema de esta técnica<sup>64</sup>.

Para evaluar la sensibilización, se define el grado de sensibilización (DOS por sus siglas en inglés), como la razón entre la corriente máxima de reactivación  $I_r$ , y la corriente máxima de pasivación  $I_a$ .

$$\text{DOS} = I_r/I_a \dots\dots 27$$

Con está técnica no es necesario un acabado superficial tan fino, basta con un desbaste fino a lija 600, y no es necesario conocer el tamaño de grano, ya que el cociente de ambas corrientes en el mismo espécimen contienen información del tamaño de grano.

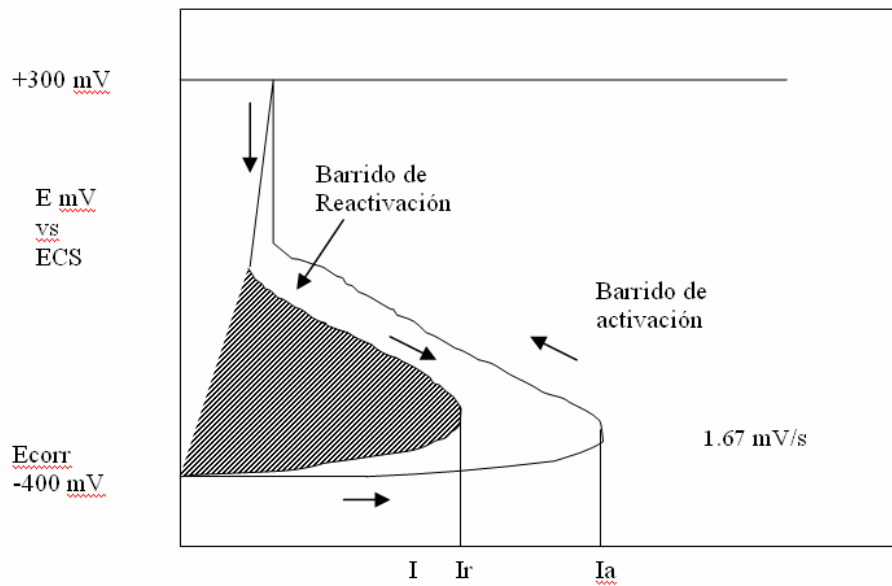


Figura 3.10 Diagrama mostrando la técnica EPR-DL [Ref. 68]

La interpretación de acuerdo a Majidi et al.<sup>64</sup> se contempla en la Tabla 3.3. relacionada con la norma ASTM A-262 práctica A<sup>62</sup>.

Tabla 3.3. Criterios para evaluar la EPR-DL en relación a ASTM A262 método A.

Ir/Ia	Interpretación general.
<0.001	Microestructura no-sensibilizada, (De escalón)
0.001-0.05	Microestructura ligeramente sensibilizada, (Dual)
>0.05	Microestructura Sensibilizada, (De zanjas)

Los defensores de esta técnica<sup>63</sup>, mencionan que si se da acabado a espejo en la técnica EPR-DL, se puede integrar la carga eléctrica en la curva de reactivación Q, y darle el mismo tratamiento que la EPR-SL, obteniéndose entonces el valor del Pa o EPR. Esto es útil en materiales que tienen segundas fases como ferrita delta o martensita inducida por deformación, donde no es posible pasivar los aceros mediante la aplicación de los +200 mV. vs. ECS en la técnica EPR-SL<sup>63</sup>.

Majidi et al.,<sup>64</sup> ha propuesto para una mejor correlación entre las técnicas ASTM A-262<sup>62</sup>, EPR-SL<sup>63</sup> y EPR-DL<sup>64</sup>, que el grado de sensibilización se normalice utilizando el GBA, de tal forma que el DOS normalizado es:

$$\frac{IrAs}{IaGBA} = \frac{Ir}{Ia(5.09544 * 10^{-3} \exp[0.34696X])} \dots\dots 28$$

### 3.4 Pruebas fractomecánicas.

Para la evaluación de la *SCC*, existen tres grandes grupos de pruebas fractomecánicas los cuales son<sup>65</sup>:

- I) Pruebas con deformación constante. En este tipo de pruebas se incluyen los anillos en “C”, y pruebas de doblez en “U”.
- II) Pruebas a carga constante. Las más antiguas de éstas usan especímenes lisos, como son probetas de tracción, a los cuales se les aplica un esfuerzo constante con una máquina de ensayos mecánicos, de peso muerto o con anillos de deflexión. Las más recientes utilizan especímenes preagrietados y se utilizan los criterios de mecánica de fractura
- III) Pruebas con cargas dinámicas. En esta categoría existen pruebas a velocidad de extensión constante (*CERT* por sus siglas en inglés) y pruebas a velocidad de deformación lenta (*SSRT*). En ambas la carga es aplicada en forma creciente y constante. En las pruebas *SSRT*, la velocidad no es mantenida constante, aunque se mantiene dentro de ciertos intervalos muy bajos de velocidad. De hecho, como en realidad es muy difícil mantener la velocidad de extensión realmente constante, el término de velocidad de deformación lenta es el que ha predominado sobre el término *CERT*.

Hasta 1990, las pruebas para la evaluación de la *SCC* ha experimentado una serie de cambios, siendo los de mayor importancia,<sup>65</sup> el uso de especímenes preagrietados con la aplicación de los conceptos de Mecánica de Fractura Lineal Elástica y el uso de pruebas de velocidad de extensión constante o velocidad de deformación lenta.

A finales de la década de los 50 y principio de los 60, se descubrieron tres grandes limitaciones en las pruebas de corrosión con especímenes lisos a carga constante, por lo que se tomaron medidas para corregirlas. Las limitaciones son<sup>65</sup>:

- a) El tiempo de falla ingenieril observado en una prueba de *SCC* de este tipo es muy largo, en otras palabras estas pruebas son muy lentas.
- b) Estas pruebas presentan reproducibilidad escasa y pobre.
- c) La velocidad de deformación es un factor crítico para determinar la susceptibilidad a la *SCC*.

Para remediar la primera limitación, se realizó una cantidad considerable de experimentación para determinar el umbral de esfuerzos en pruebas con medios acelerados.

Para la segunda limitación, se intentó facilitar la iniciación del agrietamiento, usando especímenes entallados o preagrietados.

La tercera limitante fue superada por el uso de cargas dinámicas.

Existen casos en donde las pruebas a carga constante con especímenes lisos fallan debido a que un metal puede ser muy resistente a la corrosión por picaduras y a la iniciación de grietas por

*SCC* en un ambiente dado, pero muy susceptible al agrietamiento inducido por el ambiente partiendo de defectos y grietas preexistentes. Por su parte en especímenes preagrietados a carga constante, el factor de intensidad de esfuerzos  $K$  decrece cuando la sección recta donde se ejerce el esfuerzo se incrementa debido al crecimiento de grieta, en consecuencia, la velocidad de crecimiento de grieta depende más de  $K$  que del esfuerzo aplicado  $\sigma$ <sup>65</sup>.

El uso de los especímenes preagrietados y los conceptos de Mecánica de Fractura Lineal Elástica *LEMF* están reconocidos como uno de los métodos para estudiar la *SCC*, sin embargo los datos generados deben interpretarse con precaución y muchas veces resulta un criterio innecesariamente conservador. La técnica está limitada en cuanto a estudios mecanísticos y no es muy satisfactoria en el estudio de la propagación de grietas cortas<sup>65</sup>.

La prueba a velocidad de extensión lenta, está también firmemente establecida y es ampliamente usada, sobre todo en estudios mecanísticos, pero tiene la ligera desventaja que los datos no son aplicables inmediatamente a cálculos de diseño y puede resultar una técnica muy conservadora.

En las tablas 3.4 y 3.5 se resumen la naturaleza de los resultados y tiempos comunes de pruebas para evaluar el agrietamiento asistido por el ambiente y la aplicación de sus resultados<sup>65</sup>.

Recientemente ha surgido una nueva técnica que combina el uso de especímenes preagrietados y los conceptos de mecánica de fractura, con el uso de una velocidad de extensión constante, la cual reduce el tiempo de prueba y mediante la cual se pueden obtener parámetros directamente aplicables al diseño. Esta técnica se denomina prueba de desplazamiento creciente con probetas compactas de tensión *RD-CT*; sin embargo, todavía se considera una prueba experimental y no está avalada por la normativa, o se considera una prueba *SSRT* con especímenes de tensión compacta *CT*.

### 3.5 Aplicación de Mecánica de Fractura a la *SCC*.

La mecánica de fractura presupone la existencia de grietas, ya sean superficiales o internas, en las piezas sometidas a tensión y estudia en qué condiciones una grieta se vuelve inestable, provocando con ello la ruptura de la pieza. Los materiales comerciales contienen defectos de laminado, inclusiones, etc., que puede equipararse a grietas existentes. Por su parte el proceso de agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo, origina grietas que se propagan en los materiales. Estas grietas dan lugar a una ruptura frágil, por lo que tiene justificación la aplicación de la mecánica de la fractura lineal elástica (*LEFM*) a este proceso y si la fractura es dúctil la mecánica de fractura elasto plástica (*EPFM*) puede aplicarse.

Cualquier grieta en un cuerpo sometido a esfuerzos, supone una concentración de esfuerzos. El parámetro de mecánica de fractura que ha sido de más utilidad al tratar el aspecto tensional del agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo, ha sido el “factor de intensidad de esfuerzos”  $K$ <sup>66</sup> Dicho parámetro es proporcional al producto del esfuerzo nominal  $\sigma$ , por la raíz cuadrada del tamaño de la grieta. (Figura 3.11)

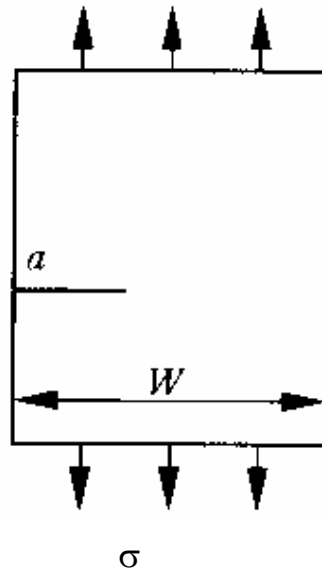


Figura 3.11. Esquema de una placa con un defecto (grieta) a sometida a un esfuerzo  $\sigma$ .

$$K=Y\sigma(\pi a)^{1/2} \dots\dots\dots 29$$

Donde: Y es un factor geométrico.

Existen tres modos de carga, como se muestran en la figura 3.12 que dependen de la carga, la configuración del cuerpo y la grieta.

El modo I es considerado el más potencialmente dañino y es el más descrito frecuentemente debido a que este proporciona el valor más conservador de tenacidad a la fractura. En este modo de abertura de grieta, la superficie de la grieta se mueve directamente aparte, por lo tanto el modo I relaciona precisamente al material bajo la acción directa de un esfuerzo tensil.

El modo II es llamado el modo de deslizamiento en plano y corresponde a dos superficies agrietadas deslizándose una sobre la otra, en una dirección paralela a la dirección de crecimiento de grieta.

El modo III es el modo antiplano de corte, un modo de corte en el cual las superficies agrietadas deslizan una sobre otra en una dirección perpendicular a la dirección de crecimiento de grieta.

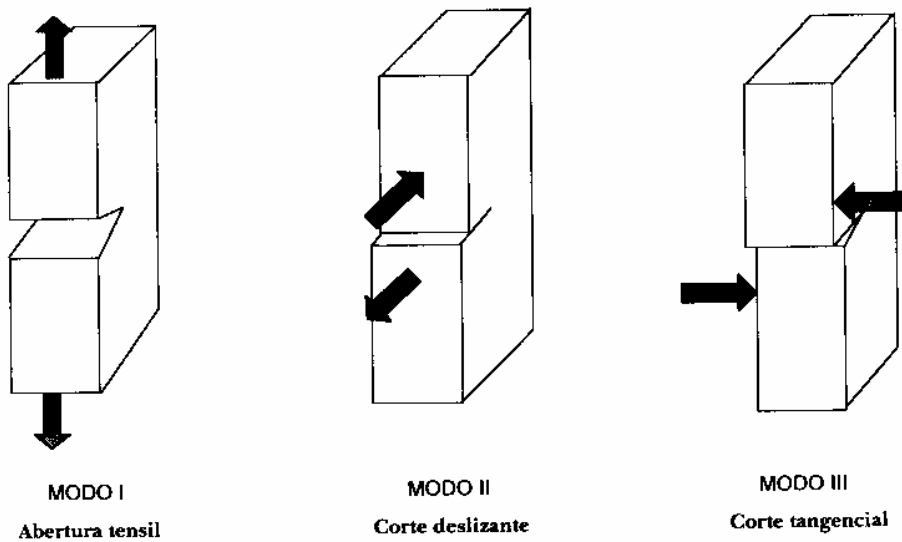


Figura 3.12 Diferentes modos de fractura.

Los modos II y III son situaciones menos dañinas que el modo I. Todos los términos que sean subscriptos con I son relacionados al modo I de apertura de grieta.<sup>67</sup>

Debe tomarse en cuenta que la solución de la elasticidad final, en el caso de una grieta aguda, produce un valor infinito para la tensión en el vértice de la grieta cuando su radio de curvatura es cero. Sin embargo, el aspecto deformado de la grieta supone un radio finito de curvatura, con lo que la tensión será finita. Además, el hecho de que tenga lugar una deformación plástica local tiende también a disminuir el efecto concentrador de tensiones de la grieta. Cuando la zona de deformación es pequeña en comparación con la longitud de la grieta, entonces la distribución de tensiones no estará seriamente perturbada y las soluciones de *LEFM*, representan una aproximación bastante precisa del esfuerzo.

La intensidad de esfuerzos es fuertemente dependiente de las dimensiones del espécimen, en especial del espesor. Si un espécimen es delgado, el material presentará mayor tenacidad y el resultado será más favorable, pero si un espécimen más grueso es probado, se obtendrá un factor de intensidad de esfuerzo crítico más bajo. Los ingenieros deben saber el valor de  $K_{IC}$  más bajo posible para un material en el orden de prevenir la posibilidad de una falla catastrófica. La figura 3.13 muestra la variación del factor de intensidad de esfuerzo crítico con el espesor del material probado. El valor más bajo de  $K_{IC}$  es llamado "Tenacidad a la fractura"  $K_{IC}$ , y es el mayor parámetro de diseño en la ingeniería moderna.<sup>67</sup>

Para espesores pequeños, se obtendrán fracturas con labios de corte en la superficie fracturada, asociados con ductilidad y se denomina una situación de "esfuerzo plano". Estos especímenes no tienen el espesor suficiente para obtener una medida válida de  $K_{IC}$ .

Por el contrario si el espesor tiene suficiente tamaño, se obtendrán fracturas frágiles y esta es una situación de “deformación plana”.

Los casos intermedios, los cuales muestran elementos de ambos tipos de fractura se denominan “modo mixto de fractura”<sup>63</sup>.

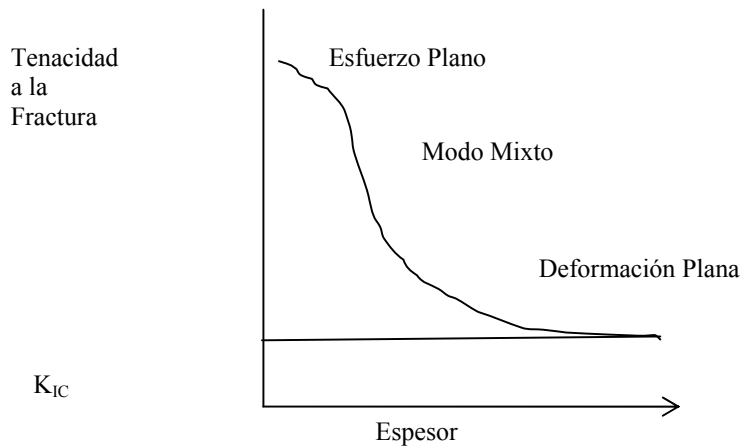


Figura 3.13 Influencia del espesor del espécimen en la tenacidad a la fractura y los diversos estados de fractura. [Ref. 67]

La velocidad de propagación de una grieta,  $da/dt$  es función de  $K$ , como puede observarse en la figura 3.14 se pueden apreciar diferentes etapas.

La primera etapa, es de crecimiento rápido de la grieta, y depende directamente de  $K$ . El SCC está controlado por el comportamiento mecánico y muy probablemente por la formación y ruptura de películas pasivas. La ecuación que gobierna esta ecuación está dada por:

$$da/dt = AK^m \dots 30$$

En la segunda etapa, el crecimiento está controlado por la rapidez de disolución anódica del material en la punta de la grieta y es independiente del nivel de intensidad de esfuerzos. La velocidad de avance esta controlada por la ecuación.

$$da/dt = iM/zF \dots 1$$

Es en esta etapa donde los modelos electroquímicos de disolución tienen validez.

En la tercera etapa, se presenta la propagación rápida, cuando el factor de intensidad de esfuerzos  $K$  se acerca a la tenacidad a la fractura  $K_{IC}$ .



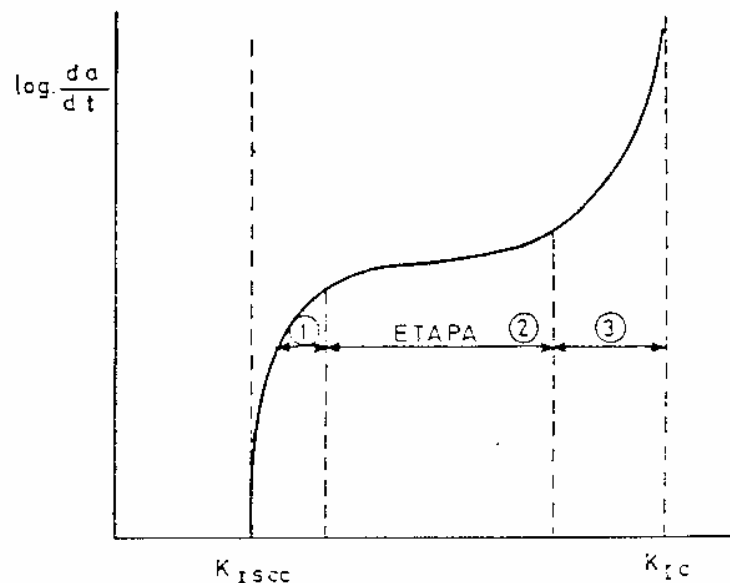


Figura 3.14, Diferentes etapas en la curva  $da/dt$  vs  $K$ .

Existe un cierto valor umbral  $K_{ISCC}$ , tal que para  $K < K_{ISCC}$  la velocidad de agrietamiento es nula o sumamente pequeña. Este periodo se refiere a los procesos de incubación de la grieta.

El otro valor a determinar es precisamente la tenacidad a la fractura  $K_{IC}$ , valor que marca cuando en el material se propaga de forma inestable una grieta causando la ruptura mecánica en forma rápida, esto es cuando  $K = K_{IC}$ .

Partiendo de la mecánica de la fractura, existen dos caminos para el diseño de estructuras, teniendo en cuenta la SCC.

- a) Determinar el tiempo de incubación de la microgrieta y por integración de la velocidad de propagación, el tiempo que tarda para alcanzar el tamaño crítico ac esta.
- b) Determinar experimentalmente  $K_{ISCC}$  y diseñar la estructura de modo que no se sobrepase este umbral en ningún momento. Para ello hay que establecer el tamaño de los defectos iniciales de la pieza, mediante métodos no destructivos.

Los valores de  $K_{IC}$  y  $K_{ISCC}$  medidos en el laboratorio pueden utilizarse para calcular esfuerzos de diseño o tamaños de grieta permisible para diversos componentes estructurales sometidos a medios corrosivos.

Sin embargo la aproximación no es tan simple, ya que los componentes reales tienen geometrías complejas que dificultan calcular los factores de intensidad de esfuerzos a los que está sometida una grieta o defecto, y en general se tienen que usar técnicas numéricas como el cálculo de esfuerzos por elemento finito para determinar los esfuerzos reales que se están aplicando al defecto o grieta, en especial si estos no son solo operacionales si no que incluyen la suma de los

esfuerzos de operación, más los esfuerzos residuales, los cuales ya se mencionó que pueden provenir de los procesos mismos de fabricación del componente.

En la tabla 3.4 se resumen la naturaleza de los resultados de pruebas para evaluar el agrietamiento asistido por el ambiente, ya que hay una gran variedad de métodos.

La tabla 3.5 muestra el uso de los resultados de las diferentes pruebas en ingeniería.

### 3.6 Pruebas a Velocidad de Deformación lenta (SSRT).

La prueba a velocidad de deformación lenta (SSRT por sus siglas en inglés), está contenida en la Norma ISO 7539-7 Corrosión of metals and alloys-Stress Corrosion Testing Parte 7 “Slow Strain Rate Testing”<sup>68</sup>, en la ASTM G-129-00 Standard Practice for Slow strain Rate Testing to Evaluate the Susceptibility of Metallic Materials to Environmentally Assisted Cracking<sup>69</sup> y en el estándar NACE TM0198-98 “Slow Strain Rate Test Method for Screening Corrosion Resistant Alloys (CRAs) for Stress Corrosion Cracking in Sour Oilfield Service.”<sup>70</sup>

La técnica SSRT se acepta como un procedimiento acelerado para probar la resistencia de los materiales metálicos al agrietamiento asistido por el ambiente EAC bajo varias condiciones ambientales. En muchos casos, la iniciación del EAC es acelerada por la aplicación de una deformación dinámica en la sección de prueba o en la punta de una entalla o en la punta de grieta o ambas en un espécimen. Debido a la naturaleza acelerada de esta prueba, los resultados no intentan necesariamente representar la actuación del material en el servicio, pero si proveer las bases para un estudio rápido, para la detección de una interacción entre el ambiente y el material, y para una evaluación comparativa de los efectos metalúrgicos y las variables ambientales sobre la sensibilidad a problemas de agrietamiento de un material desconocido<sup>71</sup>.

Tabla 3.4 Naturaleza de los resultados de pruebas para evaluar el agrietamiento Asistido por el ambiente EAC y tiempos típicos de prueba. (Después de Newman<sup>65</sup>)

Tipo de Prueba	Resultados Obtenidos.	Tiempo de Prueba.
Deformación constante total Elástica (Doblez de 2 y 4 puntos, anillos en C, anillos en O, uniaxial)	$\sigma_{th}$ , $t_f$	Variable
Plástica- Elástica (Doblez en U)	Agrietamiento/No agrietamiento	Variable
Carga Constante	$\sigma_{th}$ , $t_f$	Usualmente 720-3000 horas.
Velocidad de Extensión Lenta o Constante SSRT CERT	$t_f$ , $\epsilon_f$ , $G_f$ , RA relativa a referencia	Función de la velocidad de extensión, típicamente 2-10 días.
Basadas en Mecánica de Fractura. Incremento de K Decremento de K K constante	$da/dt$ vs K y $K_{ISCC}$	720-10 000 horas

Velocidad de Extensión Constante con probetas entalladas	$t_f$ , $\epsilon_f$ , $G_f$ , RA relativa a referencia y $K_{ISCC}$	Función de la velocidad de extensión, típicamente 2-10 días.
--	--	--

$\sigma_{th}$ = Esfuerzo Umbral para el SCC,  $t_f$  = tiempo de falla,  $\epsilon_f$ , Elongación Máxima a la fractura,  $G_f$ = Energía de Fractura (Área bajo la curva esfuerzo-deformación), RA=Reducción de Area a la Fractura,  $da/dt$ = Velocidad de crecimiento de grieta  $K_{ISCC}$ =Factor de Intensidad de Esfuerzos umbral para el SCC.

Tabla 3.5 Aplicación de los Resultados Obtenidos en las pruebas para evaluar el EAC. (Después de Newman<sup>65</sup>)

Resultados de Pruebas	Uso en Ingeniería
$t_f$ , $\epsilon_f$ , $G_f$ , RA	Clasificación de susceptibilidad de materiales, Agresividad relativa de Medios.
$\sigma_{th}$	Clasificación de susceptibilidad relativa a la agresividad del medio. Criterio de diseño.
$K_{ISCC}$	Clasificación de susceptibilidad, Criterio de Predicción, Criterio de diseño.
$da/dt$ vs K	Estimación del $K_{ISCC}$ , Predicción de vida e Intervalos de Inspección.

En esta prueba, se aplica una carga creciente a un espécimen y la velocidad de extensión se mantiene constante y lenta, para permitir que la corrosión haga su función en el proceso e interactúe con el material fresco expuesto al medio a través de la deformación plástica.

El tipo de fractura y varias medidas de la ductilidad con las condiciones a probar son comparadas contra un espécimen fracturado en un medio inerte.

### 3.6.1 Equipo necesario.

Para llevar a cabo este ensayo, se requiere de un mecanismo de carga capaz de controlar la elongación de especímenes de prueba en un intervalo de  $1 \cdot 10^{-4}$  a  $1 \cdot 10^{-7}$  s<sup>-1</sup> y capaz de mantenerla lo más cercanamente constante.

Se requiere un espécimen adecuado, generalmente se usa la Norma ASTM A-370 para especímenes de tensión, sin embargo la normativa de ISO<sup>68</sup> no pone limitaciones para el uso de probetas y limita sólo el uso de especímenes con diámetros menores a 3 mm ya que en este caso, cualquier otro tipo de corrosión como picaduras pueden alterar fuertemente los resultados. El estándar ASTM G-129-00<sup>69</sup> y la ISO 7539-4<sup>68</sup>, acepta el uso de especímenes preagrietados y entallados.

Una cámara o celda para el medio de prueba, en la cual la composición química de la solución, la composición del gas, la presión, la temperatura y el potencial electroquímico pueden ser controlados para simular las condiciones de servicio. Esta celda debe permitir el acceso mecánico del espécimen de prueba al tren de carga de la máquina. En el caso de simulación de condiciones de reactores en agua en ebullición, está celda la constituye una autoclave.

### 3.6.2 Procedimiento de prueba.

- a) Basado en experiencias previas o en la literatura, seleccionar una velocidad de extensión para la serie de pruebas.
- b) Llevar a cabo una prueba de tensión en un medio inerte (aire, gas inerte o aceite no reactivo como medio de calentamiento), sobre el material de interés con la velocidad de extensión seleccionada. Determinar el tiempo total de falla, el diámetro final, la carga máxima y la deformación final a la ruptura.
- c) Colocar el espécimen dentro de la cámara o celda y simular las condiciones deseadas adicionando la solución de prueba y la atmósfera. Si es requerido, realizar un ajuste de temperatura, presión y potencial electroquímico.
- d) Realizar la prueba de tensión a la velocidad seleccionada. Determinar el tiempo total de falla, el diámetro final, la carga máxima y la deformación final a la ruptura.
- e) Remover el espécimen fracturado del ambiente de prueba y examinar la evidencia de agrietamiento ambiental bajo un microscopio óptico de 20 aumentos o más. Si es posible realizar fractografía en un microscopio electrónico de barrido. Poner especial atención en cualquier evidencia de crecimiento de agrietamiento ambiental sobre la superficie de la fractura primaria o agrietamientos secundarios a lo largo de la longitud de prueba.
- f) Compara la apariencia de la fractura y las medidas de la ductilidad obtenidas en el medio ambiente inerte y las obtenidas en el medio de prueba.

### 3.6.3 Evaluación de las pruebas SSRT.

Se realiza mediante la obtención de las siguientes relaciones de ductilidad:

- 1.-Elongación Máxima ( $\epsilon_{fm} / \epsilon_{fi}$ ) m= en medio agresivo i=en medio inerte)
- 2.- Tiempo de falla ( $T_{fm}/T_{fi}$ )
- 3.-Reducción de Área ( $R_{Am}/R_{Ai}$ ).

Estas relaciones de ductilidad del medio de prueba contra un medio inerte son más significativas que las medidas de ductilidad por si mismas. Las evaluaciones de la prueba SSRT basadas solamente en el tiempo de falla, son susceptibles a errores experimentales mayores que las basadas en la reducción de área.

McIntyre et al<sup>71</sup> han propuesto cinco clases de comportamientos o categorías de acuerdo a la figura. 3.15

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

CATEGORIA II. PRACTICAMENTE INMUNE. No hay evidencia de crecimiento de grietas ambientales en el examen al microscopio. La relación de ductilidad es de 0.65 a 0.9.

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

CATEGORIA IV: SUSCEPTIBILIDAD MODERADA. Fracturas frágiles inducidas por el medio ambiente ocurren en la superficie final. Grietas secundarias en la sección reducida y en la región del cuello. La relación de ductilidad se encuentra entre 0.5 a 0.75.

CATEGORIA V. SUSCEPTIBLE. En esta categoría predominan en la superficie fracturas frágiles inducidas por el medio. Grietas secundarias extensas ocurren sobre el cuello, las cuáles pueden hacerse extensivas hacia abajo dentro de los bordes. El cuello es altamente limitado o eliminado. La relación de ductilidad es menor de 0.5.

### **3.6.4 Efecto de la velocidad de deformación.**

La velocidad de deformación  $\dot{\epsilon}$ , se relaciona con la velocidad de extensión  $C_s$ , para probetas de tracción por medio de la siguiente expresión.

$$\dot{\epsilon} = C_s / l_0 \dots 31$$

Donde  $\dot{\epsilon}$  es la velocidad de deformación y  $l_0$ , la longitud inicial de prueba de la probeta. Las unidades de la velocidad de deformación son  $s^{-1}$ .

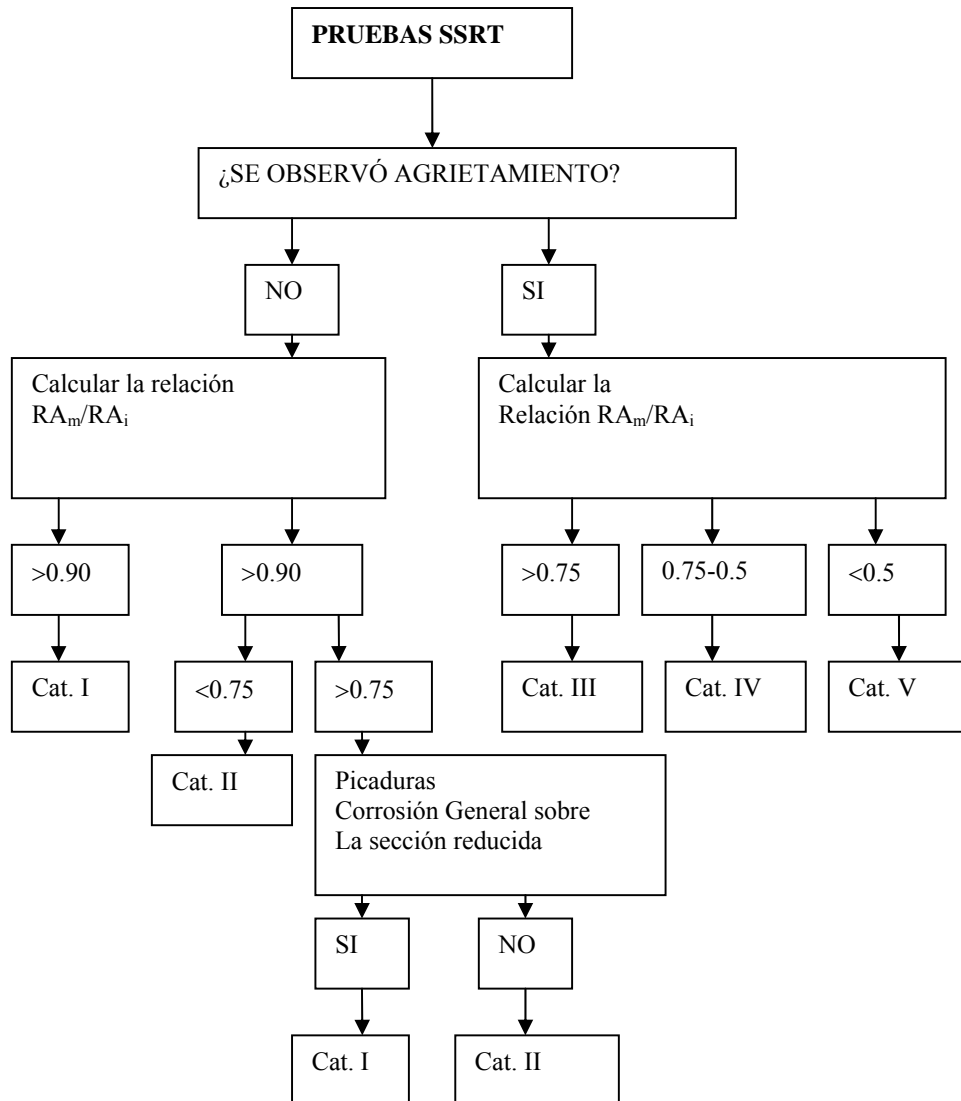


Figura 3.15 Categorías de comportamiento de acuerdo a McIntyre et.al. <sup>74</sup>.

Los efectos que produce la velocidad de deformación se pueden observar en la figura 3.16. La SCC muestra un mínimo de ductilidad en un intervalo de velocidades de deformación, abajo o arriba del cual la susceptibilidad al medio no es observada. El agrietamiento inducido por hidrógeno produce un incremento gradual de pérdida de ductilidad conforme baja la velocidad de deformación por debajo de un valor umbral. Consecuentemente, la técnica de SSRT puede considerarse más conveniente para estudiar el agrietamiento inducido por hidrógeno que para la SCC. Cuando se hacen estudios de SCC, el encontrar la velocidad de deformación crítica consume una porción significativa del tiempo, sin embargo en muchos sistemas, valores cercanos

a  $10^{-2} \cdot 10^{-6} \text{s}^{-1}$  son adecuados. La tabla 3.6 muestra las velocidades de deformación recomendadas para algunos sistemas.

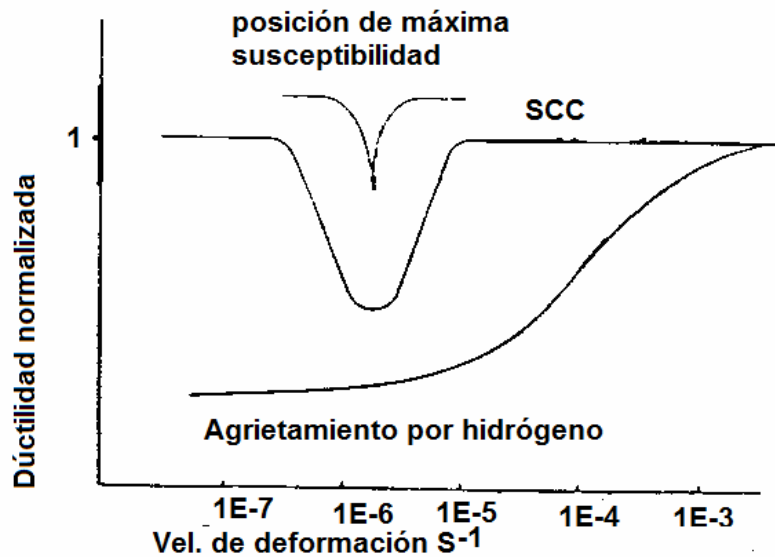


Figura 3.16 Intervalo de velocidad de deformación donde se presenta la susceptibilidad a la SCC y al HIC.

Tabla 3.6 Velocidades de deformación que pueden promover SCC en ciertos sistemas.

Sistema	Velocidad de Deformación inicial $\text{s}^{-1}$
Aleaciones de aluminio en soluciones con cloruros	$10^{-6}$
Aleaciones de Cobre en soluciones amoniacales.	$10^{-6}$
Aceros ferríticos en soluciones de carbonato, hidróxidos o nitratos.	$10^{-6}$
Aleaciones de Magnesio en soluciones de cromatos/cloruros.	$10^{-5}$
Aleaciones base Níquel en agua a alta temperatura	$10^{-7}$
Aceros Inoxidables en soluciones de cloruros	$10^{-6}$
Aceros Inoxidables en agua pura	$10^{-6}$
Aleaciones de titanio en soluciones de cloruros.	$10^{-5}$

### 3.7 Pruebas con especímenes de tensión cargados uniaxialmente

Esta prueba está contenida en la Norma ISO 7539-4 Corrosion of metals and alloys-Stress Corrosion Testing part 4. Preparation and use of Uniaxially loaded tension Specimens<sup>72</sup> y en la norma NACE Standard TM0177-76 Laboratory Testing of Metals for Resistance to Specific Forms of environmental Cracking. in H<sub>2</sub>S Enviroments, A method<sup>73</sup>.

Las pruebas usando especímenes de tensión cargados uniaxialmente son usados para determinar el esfuerzo umbral para el SCC  $\sigma_{th}$ , esfuerzo por arriba del cual el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo inicia y crece para una condición específica de prueba. El parámetro más frecuente para evaluar la susceptibilidad al SCC es el tiempo a falla total  $t_f$ . No obstante el tiempo de falla es usualmente dependiente del esfuerzo inicial aplicado y la naturaleza de esta dependencia no es la misma para todos los materiales en todos los ambiente, una comparación de tiempos de falla a un esfuerzo inicial aplicado particular puede ser incorrecto<sup>72</sup>. (Ver figura 3.17).

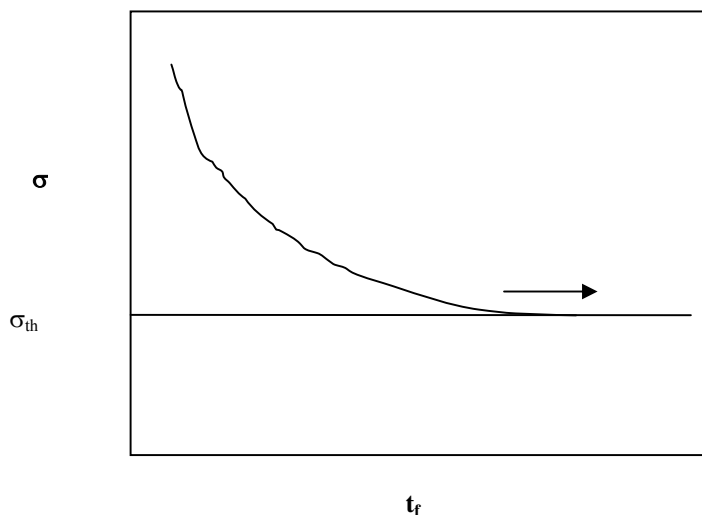


Figura 3.17 Esquemas de resultados de pruebas a carga constante a diferentes niveles de esfuerzo, mostrando la determinación del  $\sigma_{th}$

Es usual terminar la prueba después de algún tiempo arbitrariamente elegido si la falla total no ocurre. Los especímenes pueden contener grietas, pero estas pueden no propagar hasta el punto en el cual la falla total ocurre. Todos los especímenes que no progresen a la falla total, deben ser examinados para buscar agrietamiento. El número de grietas por unidad de longitud del espécimen puede ser usado para evaluar una susceptibilidad comparativa al SCC, en especial para determinar el  $\sigma_{th}$ . Una velocidad de agrietamiento promedio se puede obtener por la máxima profundidad alcanzada por las grietas y el tiempo de prueba<sup>72</sup>.



### 3.7.1 Espécimen (*ULTS*).

La geometría básica de una probeta de tensión, involucra una sección reducida de la probeta, contenida en una longitud de trabajo. La longitud de trabajo tiene la sección transversal más pequeña y por lo tanto experimentará el esfuerzo más grande al estar bajo carga. Las grietas iniciaran en la región de trabajo. El espécimen también incorpora una región de transición, conocida como filete, con un cierto radio entre los extremos de las cuerdas para las mordazas y la sección de área reducida de la longitud de trabajo<sup>72,73</sup>.

Al igual que en la prueba *SSRT*, los especímenes de tensión pueden ser usados de acuerdo al estándar *ASTM*, pero se pueden utilizar especímenes más pequeños con geometrías proporcionales a los estándares. En general los especímenes pequeños proporcionales son los usados en pruebas de *SCC*, debido a que ellos son más convenientes en pruebas y proveen resultados más rápidamente<sup>74</sup>.

### 3.7.2 Dispositivos para aplicar el esfuerzo.

En la prueba a deformación constante usando especímenes de tensión cargados uniaxialmente, la aplicación del esfuerzo decrece si la grieta crece. Comercialmente se pueden usar anillos de deflexión para aplicar la carga, en maquinas de tensión rígidas, donde el espécimen es cargado al nivel deseado de esfuerzo y el tren de carga es asegurado en esta posición. Se deben hacer las consideraciones debido a la relajación del esfuerzo resultante de la fluencia del material (creep), particularmente a altas temperaturas<sup>74</sup>.

Una gran variedad de arreglos han sido utilizados para las pruebas a carga constante. En estos la carga es usualmente aplicada por un brazo de palanca. Para especímenes de alambre, un peso puede ser sujeto en un extremo del espécimen.. En estos arreglos de carga por peso muerto, el esfuerzo aplicado se incrementa si la grieta crece, ya que el área donde se aplica la carga disminuye por el agrietamiento. Una de las ventajas de las pruebas a carga constante es que la ruptura del espécimen ocurrirá por falla dúctil por sobrecarga, cuando el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo ha reducido la sección transversal a un punto en el cual se alcanza la resistencia última a la tensión (*UTS*). Una de las desventajas es el hecho de que para especímenes de secciones transversales grandes, las máquinas de peso muerto son usualmente grandes y requieren mucho espacio. Se pueden utilizar también marcos para aplicar esfuerzos aplicando la carga mediante resortes, los cuales requieren menos espacios y puede usarse para pruebas a carga constante<sup>74</sup>.

### 3.7.3 Procedimiento de prueba.

Durante la prueba, el espécimen esforzado está en contacto con el ambiente de prueba. El ambiente puede ser puesto en un contenedor inerte y el espécimen inmerso en el ambiente. Alternativamente se puede utilizar una celda ambiental montada sobre el espécimen<sup>74</sup>.

La selección de las condiciones ambientales de la prueba, dependen del propósito de la prueba, pero, idealmente deben ser las misma que prevalecerán en el uso que se le dará a la aleación o relacionadas a las condiciones de servicio anticipadas. Si es posible, es recomendado que los

especímenes sean esforzados después de estar en contacto con el ambiente de prueba. Alternativamente, los especímenes esforzados pueden ser expuestos al medio de prueba tan pronto como sea posible después de esforzados<sup>74</sup>.

Cuando sea posible, las porciones de las mordazas deben ser excluidas del contacto del ambiente corrosivo. Si esto no es hecho, puede haber problemas por efectos galvánicos y de hendiduras por corrosión. Los efectos galvánicos pueden evitarse, aislando eléctricamente las mordazas del espécimen. La corrosión por hendiduras puede ocurrir en los espacios restringidos y confinados entre las mordazas y la probeta, los cuales pueden causar fallas por corrosión prematuras en estas regiones<sup>74</sup>.

Los problemas de corrosión pueden ser solucionados donde las piezas de prueba entran en la celda de prueba y con diseños adecuados de celdas o por el uso de recubrimientos protectores en estas posiciones<sup>74</sup>.

Los especímenes esforzados pueden fallar debido que su sección transversal puede ser reducida por corrosión general, picadura, o corrosión intergranular. Estas fallas no deben ser consideradas como *SCC*<sup>74</sup>.

#### **3.7.4 Limitaciones de las Pruebas con especímenes de tensión cargados uniaxialmente.**

Cuando los esfuerzos más importantes que actúan en un componente son estáticos, es decir no varían con el tiempo, como pueden ser los esfuerzos residuales en el caso de la envolvente del núcleo de los reactores *BWR*, se ha argumentado que este tipo de pruebas son las que realmente simulan mejor las condiciones reales de esfuerzo. Sin embargo, esto producirá una cinética similar a la del componente, lo que puede producir que el agrietamiento se presente después de tiempos reales, los cuales pueden ser de algunos años e implicaría hacer pruebas sumamente largas, de hecho el tiempo arbitrario escogido para detener la prueba, no asegura que no se va a presentar agrietamiento tiempo después. Por tal motivo se prefiere el uso de la prueba *SSRT*, la cual es una prueba acelerada, pero que proporciona información en tiempos aceptables<sup>74</sup>.

# **CAPÍTULO 4.0**

## **DESARROLLO EXPERIMENTAL**

## 4.0 DESARROLLO EXPERIMENTAL.

### 4.1 Materiales.

Los materiales utilizados fueron aceros inoxidables austeníticos 304 y 304L, cuya composición se presenta en la tabla 4.1. Como las placas utilizadas en las envolventes del núcleo de los reactores nucleares tipo de agua en ebullición *BWR*, tienen espesores de 36.75 mm (1.5 pulgadas) o mayores se utilizó una placa de 25.4 mm (1 pulgada) de espesor para el acero 304 y una placa de 39.2 mm (1.6 pulgadas) de espesor para el Acero 304 L. En la misma tabla se presenta la composición química nominal, de donde se puede apreciar que los aceros utilizados cumplen con sus respectivos grados.

Tabla 4.1 Composición Química de los aceros utilizados

Acero	Cr	Ni	C	Mn	Si	P	S.
304	18.39	10.45	0.46	1.65	0.41	0.011	0.001
304L	18.25	9.37	0.035	1.53	0.40	0.01	0.001
304 nominal	18.0-20.0	8.0-10.5	0.08	2.00	1.00	0.045	0.03
304L nominal	18.0-20.0	8.0-12.0	0.03	2.00	1.00	0.045	0.03

### 4.2 Probetas de ensayo.

Para el acero 304 se maquinaron probetas para pruebas a velocidad de deformación lenta *SSRT* de acuerdo a la figura 4.1.

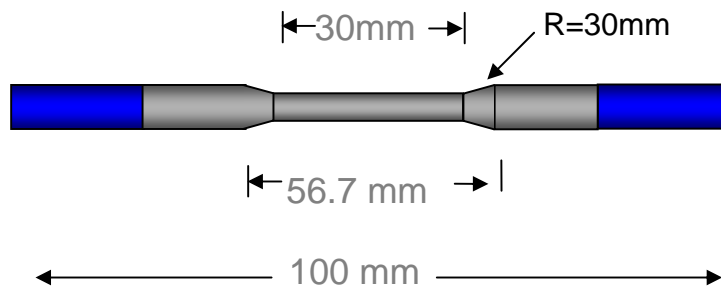


Figura 4.1 Probeta *SSRT* en el caso de las probetas de acero 304, se utilizó un diámetro de 3.60 mm. Para el caso de acero 304L se utilizó un diámetro de 6 mm. En las pruebas de ruido electroquímico se realizó una entalla en el centro de la longitud de trabajo de 0.25 mm de profundidad.

El acero 304L se sometió a un proceso de soldadura con un procedimiento similar al utilizado en la construcción de la envolvente del núcleo de un reactor del tipo *BWR*. El tipo de soldadura fue arco revestido *SAW*, utilizando electrodos de acero 308L, con 24 pasos múltiples, un bisel de 31° y una raíz de soldadura de 3.1 a 3.6 mm simulando las soldaduras horizontales H4 y H5 de la envolvente del núcleo de un reactor *BWR* acuerdo a la figura 4.2<sup>75</sup>.

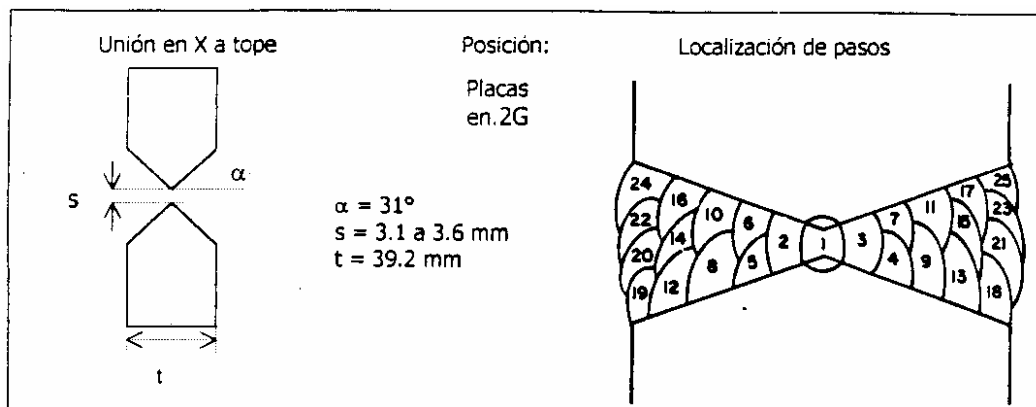


Figura 4.2 a) Diagrama de la soldadura utilizada para simular la soldadura H4 y H5 de la envolvente del núcleo y número de pasos utilizados. .

De material base y soldadura se maquinaron probetas con las mismas dimensiones que la figura 4.1, pero con diámetros de 6 mm.

Las probetas de Acero 304 fueron sometidas a un tratamiento térmico de solubilización (1hr 1050<sup>0</sup> C, + enfriamiento al agua) para eliminar la presencia de carburos de cromo precipitados en el límite de grano y posteriormente fueron sometidas a tratamientos térmicos de acuerdo a la tabla 4.2, con el fin de obtener condiciones de alta sensibilización (material sensibilizado), de mediana sensibilización (material normalizado) y material solubilizado con niveles bajos de sensibilización.

Las probetas de acero 304L material base y soldadura, fueron sometidos a otros tratamientos los cuales están descritos en la tabla 4.2. Al material base se le sometió a un tratamiento de solubilización, para disolver los posibles carburos de cromo que pudiera contener el material.

A la placa soldada, se le sometió a un tratamiento térmico denominado “de simulación de Segregación Inducida por Radiación” (RIS), el cual consiste en una sensibilización térmica que produjera un valor alto a fin de encontrar un equivalente, con la ecuación 13, a la sensibilización no térmica producida por el RIS<sup>75</sup>.

$$EPR = EPR_0 + 3.36 \cdot 10^{-24} (\text{fluencia})^{1.17} \dots\dots(13)$$

Donde EPR es la sensibilización equivalente en Coulombs/cm<sup>2</sup>.

EPR<sub>0</sub> es la sensibilización térmica debido al proceso de soldadura, y la fluencia (Flujo de neutrones x tiempo) en neutrones/cm<sup>2</sup>

Tabla 4.2. Identificación de Probetas SSRT, Tratamientos Térmicos y Medios de Prueba.

Probeta	Tratamiento Térmico	Medio de Prueba
SSRT-01 304 sensibilizado	1 hr. 1050° enfriamiento al agua + 4 hr a 650°C, enfriamiento al agua	288 <sup>0</sup> C, 8 Mpa de presión, de 4.3 a 2.7 ppm. de Oxígeno, CE 0.3 μS/cm CS de 0.7 μS/cm
SSRT-02 304 solubilizado	1 hr. 1050° enfriamiento al agua.	288 <sup>0</sup> C, 8 Mpa de presión, de 1 a 0.5 ppm. de Oxígeno, CE 0.3 μS/cm CS 0.6 μS/cm
SSRT-03 304 normalizado	1 hr. 1050° enfriamiento al agua + 4 hr a 650°C, enfriamiento al Aire.	288 <sup>0</sup> C, 8 Mpa de presión, 4 ppm. de Oxígeno, CE 0.3 7 μS/cm CS 0.63 a 0.45μS/cm
SSRT-04 304 normalizado	1 hr. 1050° enfriamiento al agua + 4 hr a 650°C, enfriamiento al Aire.	288 <sup>0</sup> C, 8 Mpa de presión, 5-3. A 3.8 ppm. de Oxígeno, CE 0.3 μS/cm CS de 0.953 a 0.75μS/cm
SSRT-05 304 sensibilizado	1 hr. 1050° enfriamiento al agua + 4 hr a 650°C, enfriamiento al agua.	288 <sup>0</sup> C, 8 Mpa de presión, 5-6 a 4.8 ppm. de Oxígeno, CE 0.3 μS/cm CS de 1.65 a 0.8μS/cm
SSRT-06 304 sensibilizado	1 hr. 1050° enfriamiento al agua + 4 hr a 650°C, enfriamiento al agua.	288 <sup>0</sup> C, 8 Mpa de presión, 8 a 7.58 ppm. de Oxígeno, CE 0.3 μS/cm CS 0.67 a 0.59μS/cm
SSRT-07 Solubilizada	1 hr. 1050° enfriamiento al agua + 4 hr a 650°C, enfriamiento al agua.	Aire a Temperatura Ambiente
SSRT-08 Acero 304L solubilizada	1 hr. 1050° + enfriamiento al agua	288 <sup>0</sup> C, 8 Mpa. de presión. 4.582 a 0.262 ppm Oxígeno. CE 0.06 μS/cm CS 0.30 a 0.68 μS/cm
SSRT-09 Acero 304L Soldado + Simulación de RIS	Soldadura 29.75 hr a 650°C, enfriamiento al agua.	288 <sup>0</sup> C, 8 Mpa de presión, 4.771 a 5.871ppm. de Oxígeno, CE 0.06 μS/cm CS 0.60 a 0.62 μS/cm

conductividad de entrada CE, conductividad de salida CS.

El valor obtenido en el proceso de soldadura fue de 0.0048 Coulombs/cm<sup>2</sup>. El *EPR* equivalente total obtenidos en la prueba *EPR-SL*, después del tratamiento térmico fue de 0.740 Coulombs/cm<sup>2</sup>, y con estos valores es posible calcular la fluencia neutrónica que provocaría la misma “sensibilización equivalente” que estos especímenes como:

$$\text{Fluencia} = [(0.740 - 0.0048) / 3.36 \cdot 10^{-24}]^{1/1.17} \dots 32$$

$$\text{Fluencia} = 8.887 \cdot 10^{19} \text{ neutrones/cm}^2.$$

Este valor es del orden de los 7.5\*10<sup>19</sup> neutrones/cm<sup>2</sup> calculados en el capítulo 2 para 7.5 años de operación de un reactor *BWR*<sup>78</sup>.

Las probetas fueron preparadas superficialmente hasta acabado con lija 600. La verificación de las medidas de las probetas fueron realizados con un Vernier digital con precisión de 0.01 mm y en el caso de probetas con entallas, se utilizó un proyector de perfiles Nikon Modelo SC102 para medir el diámetro interno con las entallas.

### 4.3 Ensayos a Velocidad de deformación lenta. SSRT.

#### 4.3.1 Pruebas SSRT preliminares.

Con el fin de estudiar el agrietamiento en medios simulados de reactores *BWR* y obtener diferentes mecanismos que pudieran servir para posteriormente aplicar la técnica de ruido electroquímico, se realizaron pruebas SSRT con especímenes lisos.

Estos ensayos a velocidad de deformación lenta (*SSRT*) fueron realizado en la máquina de ensayos MEX-01, la cual está representada esquemáticamente en su última configuración en la figura 4.3 y mostrada en la figura 4.4. Esta cuenta con un circuito de acondicionamiento y recirculación de agua, además de contar con una autoclave y equipo calefactor para simular las condiciones de un reactor *BWR*.

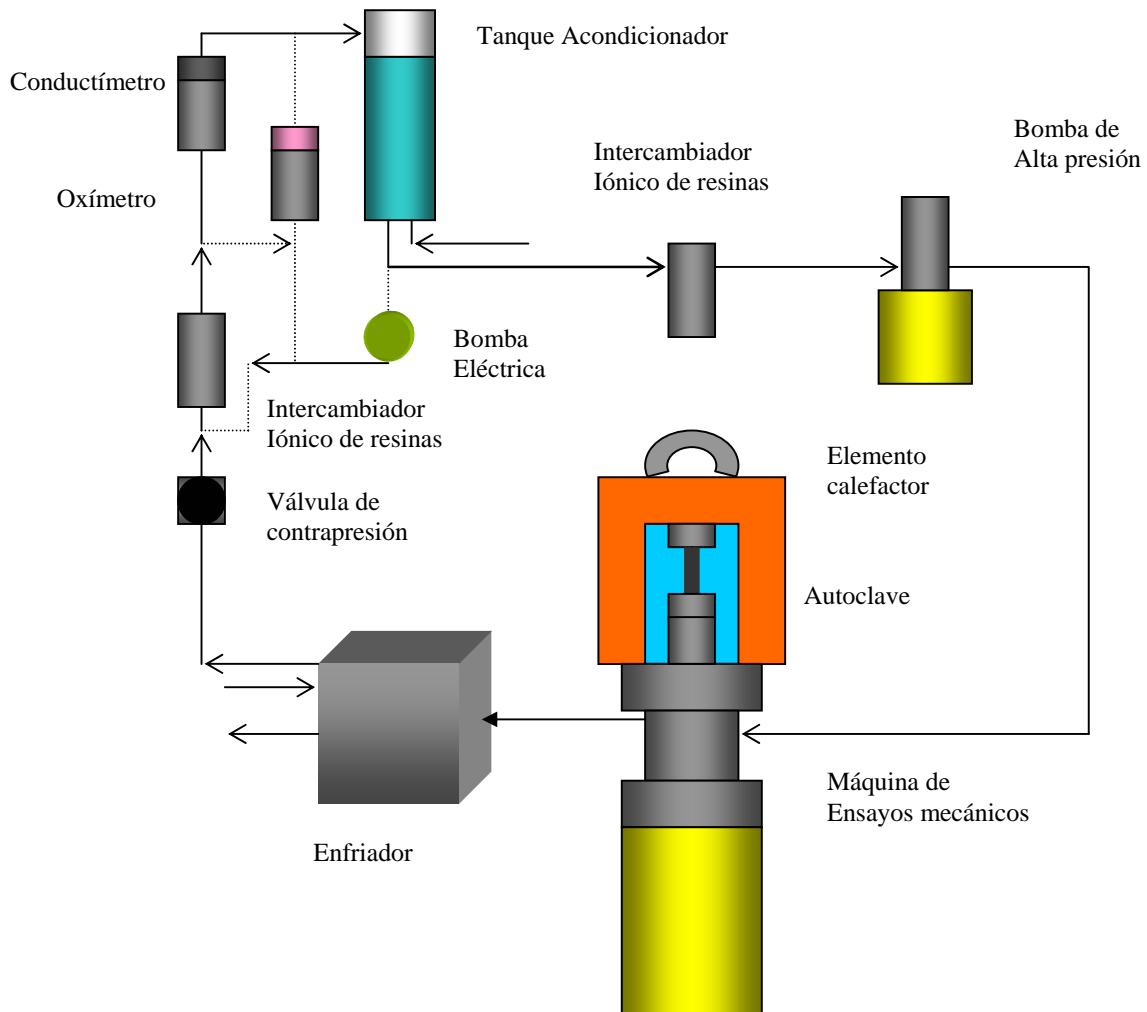


Figura 4.3 Esquema simplificado del circuito de recirculación y autoclave-máquina de ensayos MEX-01.



*Figura 4.4 Circuito de recirculación y autoclave-máquina de ensayos MEX-01*

El sistema de recirculación, acondicionamiento del agua y limpieza, consta de un tanque acondicionador, en donde es posible inyectar mezclas de gases. El agua es tomada del tanque e inyectada a la autoclave-máquina, mediante una bomba de alta presión, la cual presuriza el agua a 8 MPa., El agua entra a la autoclave y es calentada mediante una resistencia eléctrica a 288<sup>0</sup>C, (condiciones de operación de un reactor BWR). El flujo de alimentación es de 3 ml/min. El agua sale del autoclave y es enfriada por un intercambiador de calor, y pasa una bomba de contrapresión. A partir de esta bomba, el agua se encuentra de nuevo a temperatura ambiente y a presión atmosférica. Antes de regresar al tanque acondicionador, el agua vuelve a pasar por un segundo cartucho de resinas, que limpia el agua a 0.006  $\mu$ S/cm, para retornar al tanque. Mediante un circuito secundario, se puede medir la conductividad de salida del agua de retorno, y también se puede recircular el agua del tanque acondicionador mediante una bomba de recirculación eléctrica, a fin de continuar la limpieza del agua del tanque.

La autoclave-máquina cuenta con un pistón hidráulico, que le permite realizar desplazamientos lentos controlados, mediante intervalos de desplazamiento, programándose el tiempo en el cual se requiere este desplazamiento y está equipado también con una celda de carga que permite registrar la carga aplicada a los especímenes. La autoclave cuenta también con seis accesos mediante conectores de alta presión de Teflón, para introducir cables de Ni recubiertos de teflón que en este caso se utilizaron para realizar los ensayos electroquímicos

Las condiciones de prueba se reportan en la tabla 4.2. Para las pruebas a velocidad de deformación lenta preeliminares, se seleccionaron diferentes contenidos de oxígeno, controlándose mediante la inyección de mezclas de gases argón-oxígeno, hidrógeno y oxígeno atmosférico. En su condición inicial el circuito no contaba con el primer cartucho de resinas de intercambio iónico y por esta razón en la tabla 4.2 se reportan conductividades de entradas altas. También la configuración inicial contaba con un equipo medidor de oxígeno Asset, el cual era un equipo que requería múltiples calibraciones.



### 4.3.2 Pruebas SSRT instrumentadas con ruido electroquímico.

Para estas pruebas se detectó que el agrietamiento en probetas sin entalla algunas veces no se localizaba exactamente a la mitad de la zona de trabajo, por lo cual se decidió realizar una entalla para localizar el agrietamiento lo más cerca posible de los sensores. En estas pruebas se utilizó el tanque acondicionador de agua abierto a la atmósfera para obtener del orden de 4000 ppb. de oxígeno disuelto, con el fin de ahorrar en mezclas de gas, ya que se realizó una calibración utilizando un electrodo de plata/cloruro de plata, encontrándose que con el agua saturada con aire atmosférico se obtenida un valor de potencial electroquímico de corrosión del acero 304L de alrededor de 150mV vs. *EEH*, valor similar al que se presenta en los componentes internos de la vasija de los reactores *BWR*. La conductividad de entrada a la autoclave se mantuvo constante a 0.06  $\mu\text{S/cm}$  mediante la instalación de un cartucho de resinas reintercambio iónico. La conductividad salida utilizada dependió del tiempo de acondicionamiento antes de empezar la prueba, sin embargo, debido a la poca disposición del tiempo de este equipo, muchas veces se realizaron las pruebas a conductividades de salida relativamente altas. Finalmente el equipo de medición de oxígeno se sustituyó por un equipo más robusto marca Oakton.

### 4.3.3 Fractografía.

Las muestras fueron analizadas por microscopía electrónica de barrido (*SEM*) después de los ensayos. Los criterios de McIntyre<sup>75</sup> fueron utilizados para evaluar las categorías de susceptibilidad de los materiales.

La velocidad de deformación empleada fue  $1 \cdot 10^{-6} \text{s}^{-1}$ , pero en algunos ensayos se utilizó una velocidad de  $1.5 \cdot 10^{-7} \text{s}^{-1}$ .

## 4.4 Ruido electroquímico e instrumentación.

Se decidió utilizó el arreglo de tres electrodos mostrado en las figuras 4.5 y 4.6, con el equipo GILL AC ACM Instruments. La probeta de tensión se utilizó como electrodo de trabajo, una punta de platino se utilizó como electrodo sensor de corriente (trabajo 2) y una segunda punta de platino como electrodo de referencia para el ruido en potencial. Dentro de la autoclave se utilizó alambre de Ni de 0.5mm, recubierto con Teflón. La unión a la probeta se realizó con soldadura de punta y la unión de las puntas de Platino se realizaron con amarre mecánico y se aisló la unión con cinta Teflón. Los cables se sacaron mediante conectores Swagelok, con empaques de Teflón cónicos de alta presión.

Para aislar las interferencias externas se utilizó un cilindro de teflón que además sujetó las puntas de Pt lo más cerca posible de la zona de agrietamiento (entalla). Se considero que las puntas de platino por su pequeño tamaño, (3 mm. y 0.5mm de diámetro), no generaron procesos galvánicos y se comportaron como electrodos inertes de pseudoreferencia. El cilindro contiene agujeros para dejar pasar el medio de prueba. Se realizó también el monitoreo continuo a lo largo de toda la prueba, con el fin de no perder los eventos asociados a la iniciación y crecimiento de grietas por corrosión bajo esfuerzo, mediante series de tiempo de 100,000 s, una a continuación de otra, y con una frecuencia de muestreo de 1Hz. por punto. Las entallas fueron de 0.25 mm de

profundidad para las probetas de diámetro de 3.60 mm (acero 304) y de 0.2 mm para las probetas de 6 mm.

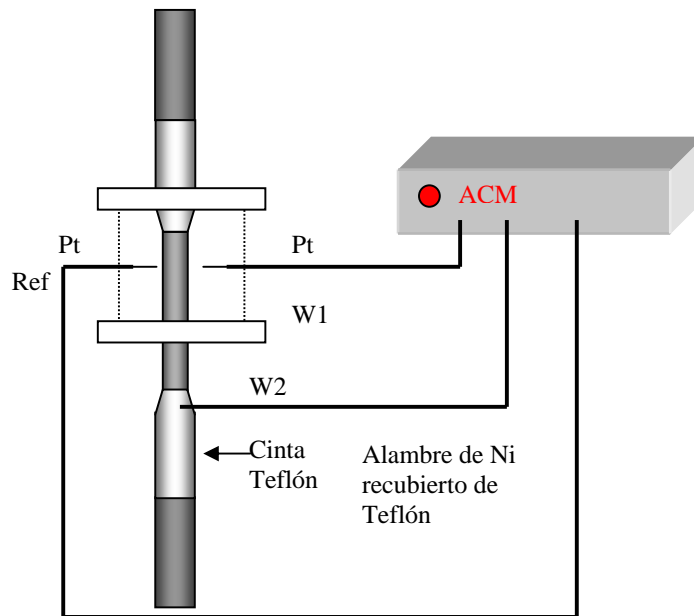


Figura 4.5 Segundo arreglo utilizado para realizar monitoreo de ruido electroquímico en pruebas SSRT, utilizando dos puntas de platino y una “camara aislante” de teflón que actúa como soporte para colocar los electrodos y aísla las señales de ruido externas.

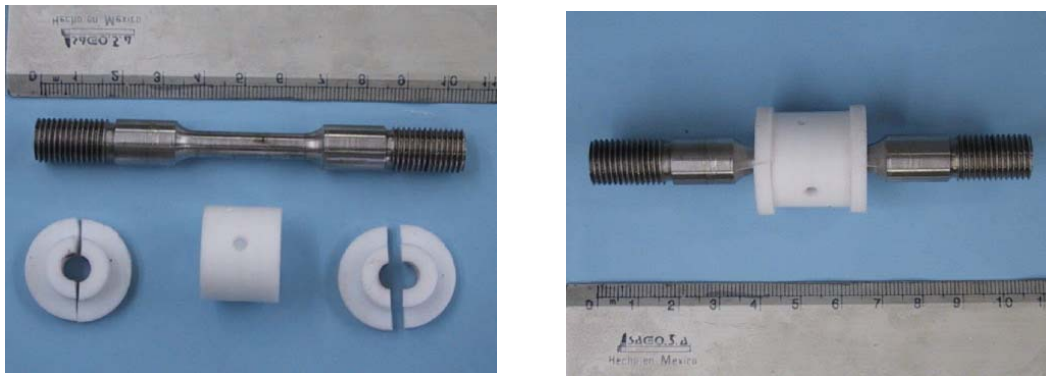


Figura 4.6 Detalle del ensamblaje de la “camara aislante” utilizada en el segundo arreglo

La tabla 4.3 presenta la identificación de las probetas con muesca y con el segundo arreglo de ruido electroquímico

*Tabla 4.3 Identificación de Probetas SSRT con muesca y segundo arreglo de Ruido Electroquímico*

Prueba SSRT	Tratamiento Térmico	Medio de prueba.
Acero 304 Solubilizado 1E-6 s <sup>-1</sup>	1 hr. 1050° + enfriamiento al agua	288°C, 8 Mpa. de presión. ( agua saturado con aire).CE 0.06 μS/cm CS 2.60 a 0.50 μS/cm
Acero 304 Sensibilizado 1E-6 s <sup>-1</sup>	1 hr. 1050° enfriamiento al agua + 4 hr a 650°C, enfriamiento al agua	288°C, 8 Mpa. de presión. (agua saturado con aire). CE 0.06μS/cm CS 0.95 μS/cm
Acero 304 Sensibilizado 1.5 E-7 s <sup>-1</sup>	1 hr. 1050° enfriamiento al agua + 4 hr a 650°C, enfriamiento al agua	288°C, 8 Mpa. de presión. ( agua saturado con aire). CE 0.06μS/cm CS a 0.57 a 0.49 μS/cm
Acero 304 Sensibilizado 1.5 E-7 s <sup>-1</sup> detenida a 0.446 mm	1 hr. 1050° enfriamiento al agua + 4 hr a 650°C, enfriamiento al agua	288°C, 8 Mpa. de presión. (agua saturado con aire). CE 0.06μS/cm CS 0.52 a 0.49 μS/cm
Acero 304L Soldado + simulación de RIS 1E-6 s <sup>-1</sup>	Soldadura + 29.75 hr a 650°C, enfriamiento al agua.	288°C, 8 Mpa de presión. (agua saturado con aire). CE 0.060 μS/cm. CS 1.19 a 1.09 μS/cm

*Conductividad de entrada CE, conductividad de salida CS.*

#### **4.5. Pruebas de especímenes de tensión cargadas uniaxialmente. ULTST. (Uniaxially Loaded Tensile Speciment Test).**

Estas pruebas se realizaron en las mismas condiciones ambientales, en el circuito MEX-02-U2, el cual cuenta con un brazo de palanca para aplicar carga constante mediante pesas. Esta unidad fue instrumentada con una celda de carga, un *LVDT* para medir el desplazamiento de las probetas y se diseñaron y construyeron diversas partes para hacerla compatible con los especímenes cilíndricos, además de utilizar tarjetas adquisidoras de datos. Las figuras 4.7 y 4.8 muestran la autoclave MEX-02-U2 “brazo de palanca”, con toda la instrumentación desarrollada para este estudio. Esta autoclave cuenta también con un circuito de acondicionamiento, limpieza y recirculación, similar al circuito MEX-01 previamente descrito.

#### **4.6 Determinación del grado de sensibilización.**

Esta determinación se realizó utilizando las técnicas EPR-SL y EPR-DL previamente descritas. Para estas técnicas se utilizó un equipo GILL AC, con una celda electroquímica de cinco bocas, y un arreglo de tres electrodos. La prueba EPR-SL se realizó a 30°C, como marca la Norma ASTM G108<sup>63</sup>, empezando a +200 mV vs. el electrodo saturado de calomel (ESC) y manteniendo este potencial durante 2 minutos y barriendo a una velocidad de 1.67 mV/s, hasta alcanzar el potencial de circuito abierto, que se encontraba aproximadamente a -400 mV vs. ECS. La figura 4.9 muestra el equipo utilizado. La prueba EPR-DL se realizó iniciando el barrido en el potencial de circuito abierto, (aproximadamente -400 mV vs. ECS), a una velocidad

de 1.67 mV/s, hasta alcanzar los 300 mV vs. ECS y aplicando el barrido en reversa hasta regresar nuevamente al potencial de circuito abierto.

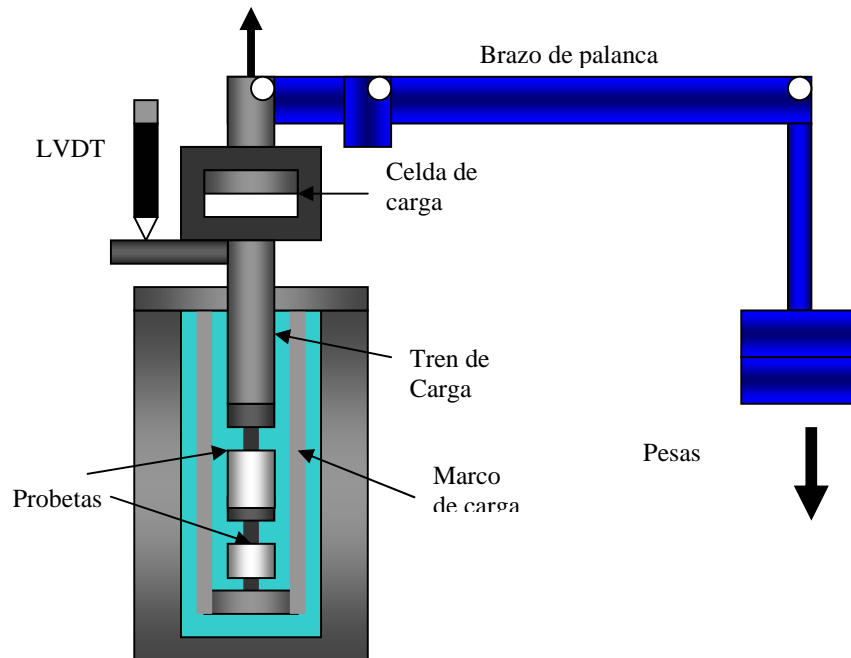


Figura 4.7 Diagrama del autoclave Autoclave MEX-02 U2 "Brazo de Palanca".



Figura 4.8 Autoclave MEX-02 U2 "Brazo de Palanca", mostrando la instrumentación realizada, como la celda de carga y el lector de la misma, el LVDT para medir desplazamiento .

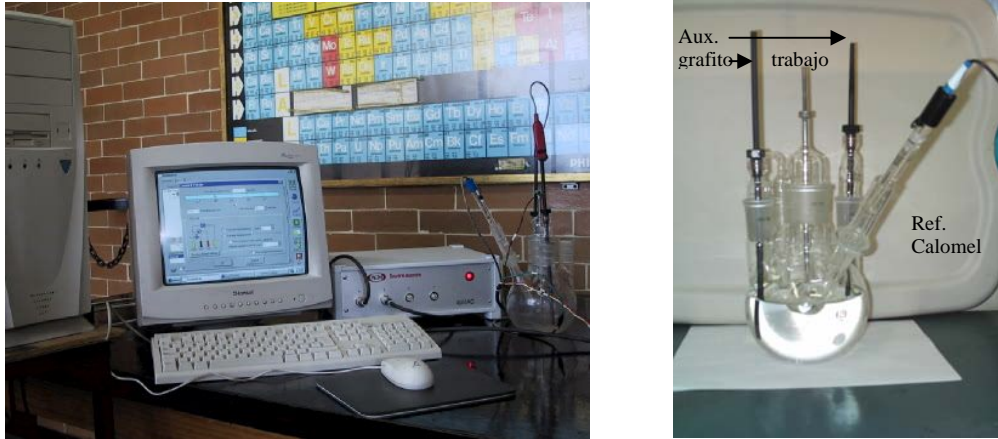


Figura 4.9 Equipo Electroquímico GILL AC y arreglo de tres electrodos utilizado para realizar los ensayos EPR.

#### 4.7 Análisis Metalográfico.

El análisis metalográfico se realizó preparando las muestras hasta pulido a espejo y atacando con ácido oxálico al 10%, de acuerdo al estándar ASTM A-262 práctica A<sup>62</sup>, y en algunos casos, atacando con agua regia. Las metalografías fueron obtenidas con un microscopio metalográfico óptico Union modelo Versamet, un SEM marca Phillips modelo XL30 con una sonda EDAX de Análisis de energías dispersivas de rayos X (EDS) y un SEM Jeol modelo JSM5000LV acoplado a una sonda EDS marca Oxford. Esta técnica se aplicó en los materiales después de los tratamientos térmicos descritos, y posterior al proceso de soldadura. No se realizaron metalografías después de realizar las pruebas EPR.

# **CAPÍTULO 5.0**

## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

## 5.0 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En este capítulo se presentan los resultados de la caracterización de los materiales utilizados, empezando por sus microestructuras y fases presentes, utilizando *SEM* y análisis por *EDS* y los niveles de sensibilización obtenidos en las condiciones metalúrgicas ensayadas, mediante las pruebas *EPR-SL*<sup>64</sup>, *EPR-DL*<sup>63</sup> y ASTM A262 practica A ataque con ácido oxálico<sup>62</sup>.

En segundo lugar los resultados de las pruebas *SSRT*, y su fractografía mediante *SEM*, son presentados y discutidos, así como la influencia de parámetros como la sensibilización y la conductividad del medio sobre la velocidad de crecimiento de grietas.

Se incluye una calibración realizada en las autoclaves del potencial electroquímico de corrosión en función del contenido de oxígeno disuelto en el agua.

Posteriormente se muestran los resultados de pruebas a *SSRT* con muesca y las series de tiempo en corriente y potencial obtenidas con el segundo arreglo experimental de ruido electroquímico. Se realizan algunos comentarios y una discusión ligera de los resultados, presentándose la fractografía mediante *SEM* de la superficie agrietada y *EDS* de las partículas de productos de corrosión encontradas

Por presentar las envolventes del núcleo un estado de carga constante, más que un estado de esfuerzos dinámicos, se presentan los resultados de los ensayos *ULTST*, sus zonas de esfuerzos aplicados y su registro de desplazamiento y su fractografía mediante *SEM*.

### 5.1 Microestructura de los materiales utilizados.

#### 5.1.1 Acero 304

Las figuras 5.1 muestran la microestructura del acero 304 solubilizado (1050°C 1 hora + enfriamiento al agua). Es posible observar que este material por provenir de una placa de 2.54 mm, presenta ferrita delta, la cual se puede caracterizar morfológicamente y por el contenido de Cr cercano al 25% de acuerdo a Tseng *et al.*<sup>76</sup>. El material presentó tamaño de grano ASTM, de 6 a 5.

El acero 304 solubilizado, presentó una estructura de escalón y por lo tanto libre de sensibilización de acuerdo al estándar ASTM A-262 practica A<sup>62</sup>. Sin embargo presenta valores de Ir/Ia de 0.002 y Pa de 0.3547 C/cm<sup>2</sup>, que lo colocan por encima de los límites de las estructuras no sensibilizadas de Ir/Ia = 0.001 y Pa < 0.10 C/cm<sup>2</sup>. Esta desviación podría atribuirse a la presencia de la ferrita delta detectada. Como el contenido de Cr del acero es de 18%, al existir fases ricas en Cr (25%), deben empobrecer de Cr las zonas adyacentes de la austenita. Las técnicas EPR están diseñadas precisamente para reactivar las zonas empobrecidas en Cr y por lo tanto estas técnicas determinarán valores de corriente de reactivación y carga de disolución mayores si existen otras zonas de empobrecimiento de Cr, aunque no estén asociadas a la precipitación de Carburos de Cr en los límites de grano como es el concepto clásico de sensibilización.

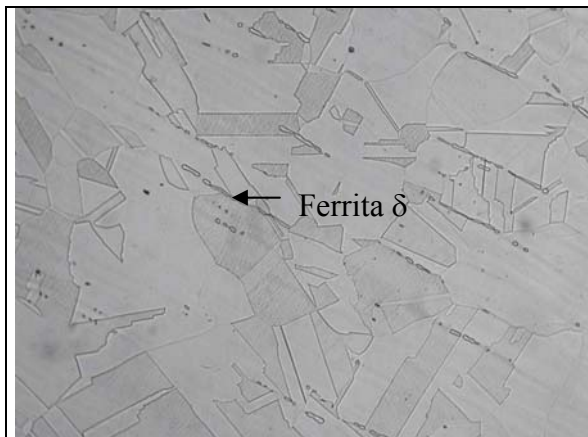


Figura 5.1 a) Microestructuras acero 304 solubilizado, granos de austenita y listones de ferrita delta, estructura de escalón. Microscopio óptico. 300x, Ataque ácido oxálico

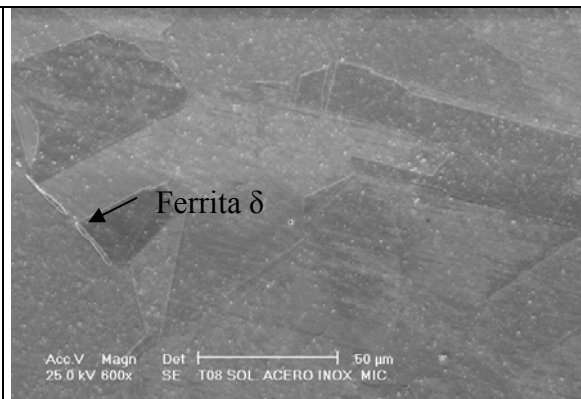
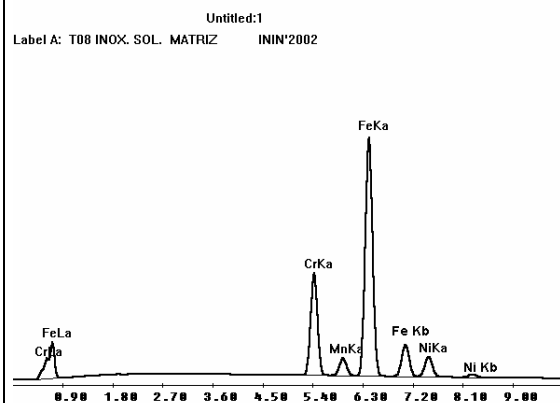
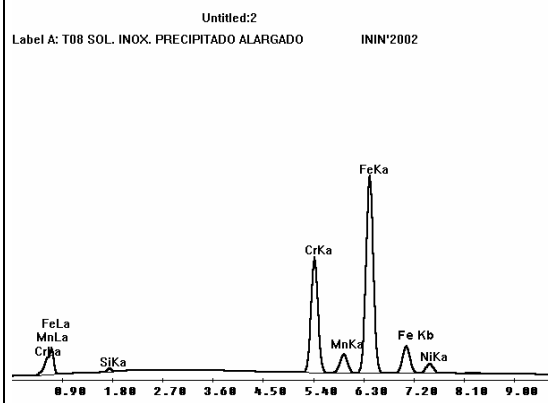


Figura 5.1 b) Microestructuras acero 304 solubilizado, granos de austenita, estructura de escalón y ferrita delta en límite de grano indicada por la flecha. SEM, 600x, Ataque ácido oxálico .



Element	Wt %	At %
CrK	18.42	19.61
MnK	1.32	1.33
FeK	70.52	69.88
NiK	9.73	9.18
Total	100	100

Figura 5.1 d) Espectro EDS de la matriz de austenita.



Element	Wt %	At %
SiK	0.64	1.25
CrK	24.2	25.43
MnK	1.28	1.27
FeK	68.64	67.16
NiK	5.24	4.88
Total	100	100

Figura 5.1 d). Espectro EDS de la ferrita delta.

En el caso de la microestructura del acero 304 sensibilizado (1050°C 1 hora + enfriamiento al agua + 650°C 4 horas + enfriamiento al agua), esta es también de granos equiaxiales de austenita, con presencia de ferrita delta y precipitados de carburo de cromo en límite de grano (Ver figuras 5.2), los cuales al disolverse dejan zanjas, que de acuerdo a la norma ASTM-A262 practica A<sup>62</sup>, corresponden a una estructura sensibilizada. Los valores de Ir/Ia de 0.666 y Pa de 26.83 C/cm<sup>2</sup>, confirman la alta sensibilización de esta condición metalúrgica.



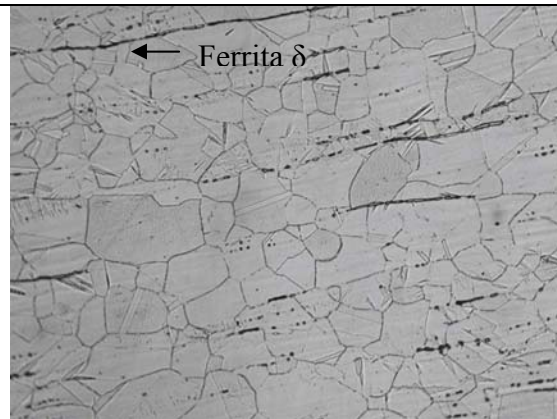


Figura 5.2 a) Microestructura acero 304 sensibilizado, granos de austenita, estructura de zanjas. Microscopio óptico 200x. ataque ácido oxálico.

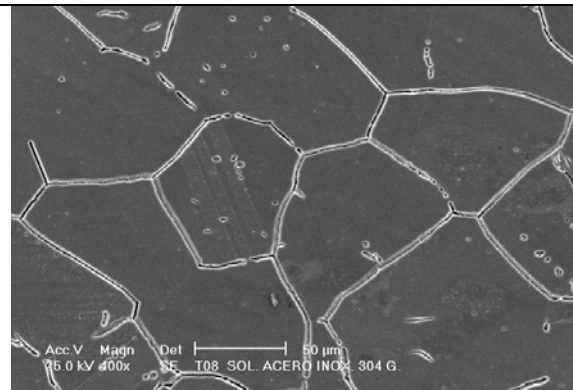


Figura 5.2 b) Microestructuras acero 304 sensibilizado, granos de austenita, estructura de zanjas. SEM. 400x. Ataque ácido oxálico.

Element	Wt %	At %
SiK	0.55	1.06
S K	0.38	0.64
CrK	26.18	27.44
MnK	1.18	1.17
FeK	65.81	64.21
NiK	5.9	5.48
Total	100	100

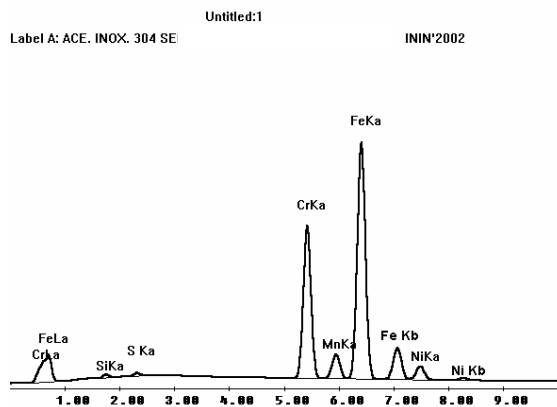


Figura 5.2 c) Espectro y resultados de EDS en la ferrita delta

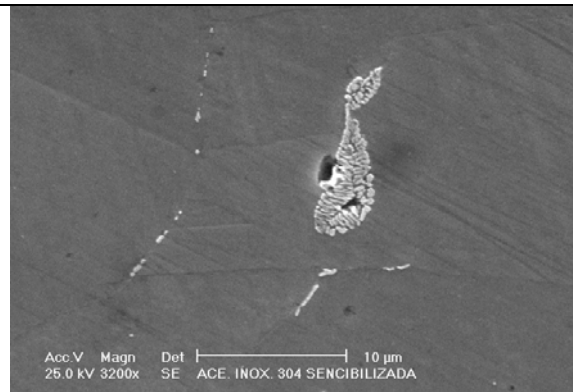


Figura 5.2 d) Microestructuras acero 304 sensibilizado, detalle de límite de grano y en isla de ferrita delta. SEM 3200x. Ataque agua regia.

De acuerdo a Tseng<sup>76</sup>, la ferrita delta sufre una transformación de fase a austenita y a carburo del tipo  $M_{23}C_6$ , produciendo una estructura de placas alternas de ambas fases. La partícula mostrada en la figura 5.2 d, parece corroborar esto, ya que las partículas blancas están alternadas con lo que parece ser austenita (Tiene el mismo color que la matriz), y su composición de esta fase blanca tiene 8.56% de Carbono, 17.04%Cr, 9.22% Ni, 1.53% Mn y Hierro, por lo que posiblemente se trate de carburo del tipo  $M_{23}C_6$ , proveniente de la isla de ferrita delta original, después del tratamiento de 1050°C por 1 hora y enfriamiento al agua +650°C 4 hrs. y enfriamiento al agua. Se puede observar en esta foto también partículas blancas en límite de grano.

## Capítulo 5. Resultados y discusión.

El acero 304 normalizado presenta una estructura dual, que es del tipo de sensibilización ligera, sin embargo el valor de  $Ir/Ia$  es de 0.175 y el  $Pa$  de  $3.410\text{ C/cm}^2$ , valores que colocan este material como sensibilizado. Otra vez puede deberse a la interferencia de esta segunda fase, debido a la naturaleza de las pruebas EPR. (Ver la figura 5.3.)

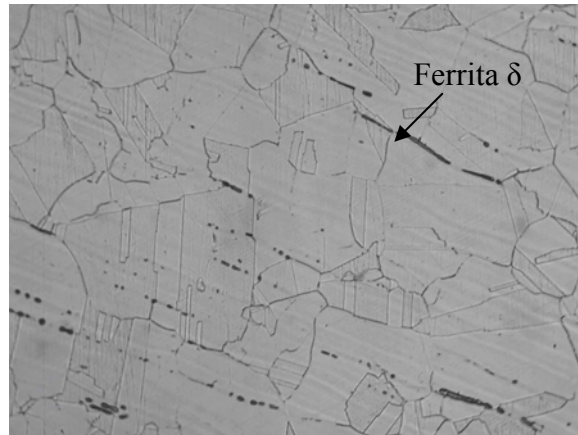


Figura 5.3 Microestructura del acero 304 normalizado, granos de austenita, estructura dual y listones de ferrita delta.. Microscopio Óptico 300x. Ataque ácido oxálico

### 5.1.2 Acero 304L.

Las figuras 5.4 muestran las microestructuras encontradas en el acero 304L en condición de llegada y posterior a la soldadura. La microestructura presentada en la soldadura difiere a lo largo del espesor, ya que en el centro del bisel, la conducción del calor es por conducción y en este caso es bastante rápida. A medida que se acerca a la superficie, la transferencia de calor es por convección natural, lo que produce una extracción menor y una zona afectada por el calor mayor. Esta es del orden de 1 a 3 mm. Los sucesivos pasos de soldadura provocan recristalización de la microestructura original y bandas sucesivas de granos grandes y pequeños. Estas microestructuras ya fueron reportados en un trabajo previo<sup>78</sup>.

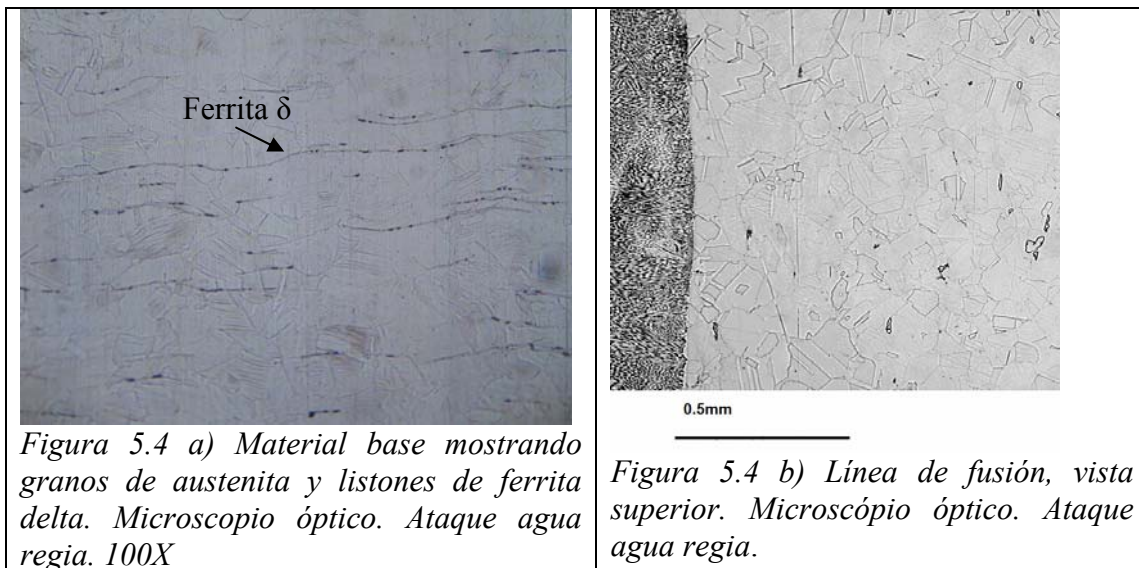


Figura 5.4 a) Material base mostrando granos de austenita y listones de ferrita delta. Microscopio óptico. Ataque agua regia. 100X

Figura 5.4 b) Línea de fusión, vista superior. Microscopio óptico. Ataque agua regia.

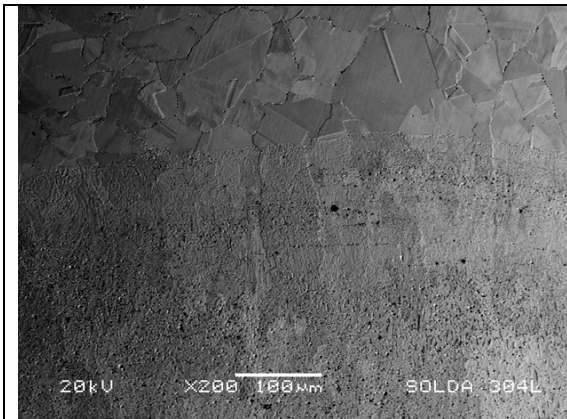


Figura 5.4 c) Línea de fusión, vista superior Estructura dual. SEM. Ataque ácido oxálico.

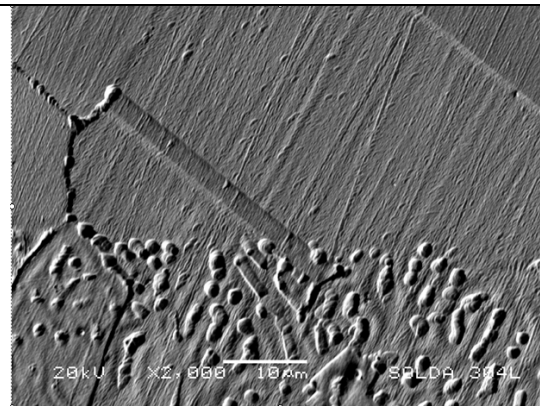


Figura 5.4 d) Línea de fusión, vista superior. Límites de grano con zanjas y carburos. SEM. Ataque ácido oxálico.

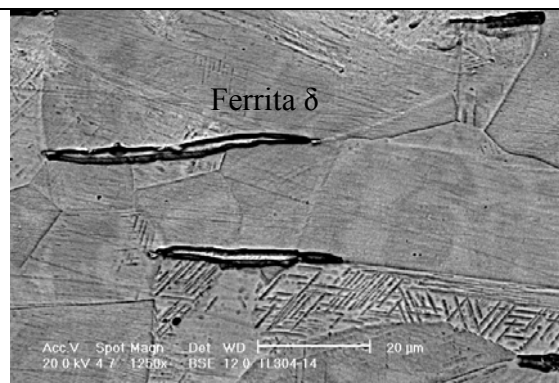


Figura 5.4e) Vista transversal del metal base, acero 304L, granos de Austenita y listones de ferrita delta, SEM 1250x. Ataque agua regia

Element	Wt %	At %
C K	5.04	19.5
CrK	24.95	22.32
MnK	1.44	1.22
FeK	65.03	54.16
NiK	3.54	2.8
Total	100	100

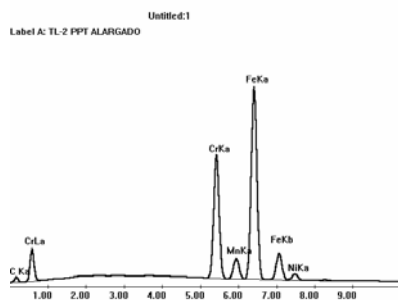


Figura 5.4f) Análisis EDS de los listones de ferrita delta.

Este acero fue sometido a diversos tratamientos de sensibilización con el fin de simular la segregación inducida por radiación, siguiendo la ecuación 13 de Ford<sup>8</sup>, y cuyos resultados han sido reportados previamente<sup>75</sup>.

Al aplicar el tratamiento de 29.75 hrs., a 600°C, y enfriamiento al aire, a la probeta soldada de acero 304L se obtuvo una sensibilización térmica de 0.740 C/cm<sup>2</sup>, ya que no es posible sensibilizar más allá de cierto límite el acero 304L<sup>78</sup>, por que no se dispone de carbono suficiente para precipitar masivamente carburos de cromo y después de alcanzar un máximo de sensibilización, esta empieza a disminuir. Las figuras 5.5 muestran las microestructuras obtenidas. Otra vez hay evidencia de ferrita delta transformada a austenita y carburos después del tratamiento de sensibilización.

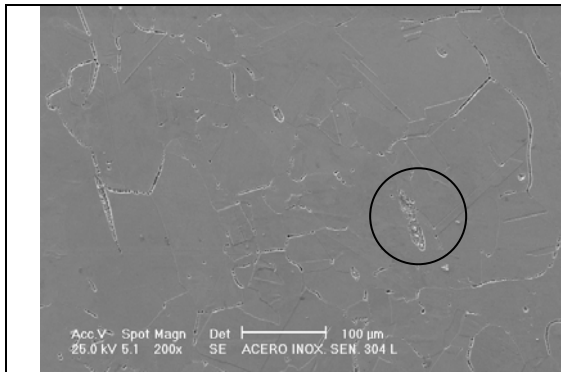


Figura 5.5 a) Microestructura del acero 304L Soldado y con tratamiento térmico de simulación de RIS, granos de austenita, estructura dual. SEM 200x. Ataque ácido Oxálico

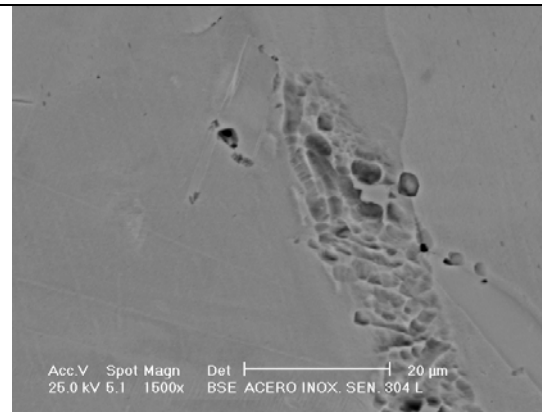


Figura 5.5b) Detalle de la transformación delta  $\rightarrow$  austenita + carburos (zanjas) en el acero 304L SEM, 1500X, Ataque ácido oxálico.

El acero 304L solubilizado, presenta una estructura de escalón, valores de Ir/Ia de 0.0073 y un Pa de  $0.482 \text{ C/cm}^2$ . Los valores de Ir/Ia corresponden a una estructura ligeramente sensibilizada y el Pa, pasa el límite de  $0.4 \text{ C/cm}^2$  para estructuras sensibilizadas. Esta discrepancia también puede deberse a zonas empobrecidas de Cr adyacentes a la ferrita delta detectada. La ferrita delta transforma de 600 a  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ , de acuerdo a Tseng *et al.*<sup>76</sup> a austenita + carburos del tipo  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ , por lo cual el tratamiento térmico de solubilización pudo haber producido nuevos carburos que hacen que la técnica EPR-SL detecte mayor carga de disolución de zonas empobrecidas de Cr, que no correspondan a los carburos de Cr precipitados en límite de grano.

El tratamiento de solubilización (  $1050^\circ\text{C}$  1 hr. + enfriamiento al aire) aplicado al acero 304L en su condición de llegada no disolvió a la ferrita delta previa, como se aprecia en la figura 5.6

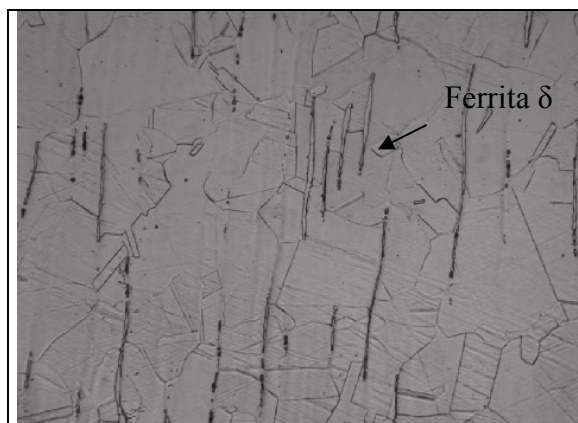


Figura 5.6 a) Microestructuras del Acero 304L solubilizado, granos de austenita, estructura de escalón. Microscopio óptico, 300x. Ataque ácido oxálico.

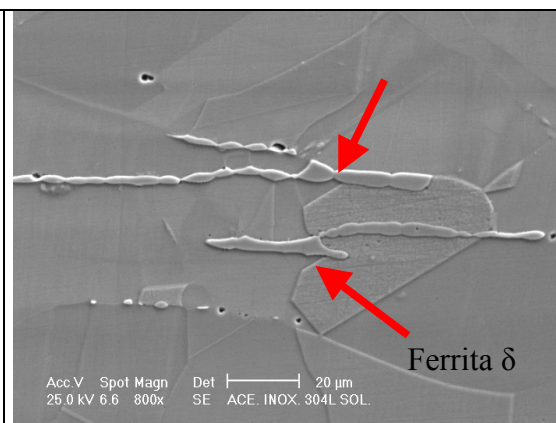


Figura 5.6 b) Microestructuras del Acero 304L solubilizado, granos de austenita y listones de ferrita delta que no desaparecen después del tratamiento de solubilización. 800x. SEM. Ataque ácido oxálico.

Capítulo 5. Resultados y discusión.

La tabla 5.1 muestra los resultados de sensibilización de los aceros utilizados y su asignación de sensibilización de acuerdo a las técnicas *EPR-SL* (ASTM G-108<sup>63</sup>), *EPR-DL*<sup>64</sup> y *ASTM A 262*<sup>62</sup>.

*Tabla 5.1 Resultados de Sensibilización de los aceros utilizados, mediante las diferentes técnicas y su interpretación.*

Acero	EPR-SL (ASTM G-108) <sup>63</sup> EPR o Pa Coulombs/cm <sup>2</sup>	EPR-DL <sup>64</sup> Ir/Ia	ASTM A262 <sup>62</sup> Práctica A
Acero 304 Solubilizado. (1050°C 1 hora + enfriamiento al agua)	0.3547 Microestructura ligeramente sensibilizada	0.002 Microestructura ligeramente sensibilizada	Escalón Estructura libre de sensibilización (listones de ferrita delta)
Acero 304 Normalizado. (1050°C 1 hora + enfriamiento al aire)	3.410 Microestructura sensibilizada	0.0175 Microestructura sensibilizada	Dual Ligeramente sensibilizada
Acero 304 Sensibilizado. (1050°C 1 hora + enfriamiento al agua +650°C 4 horas + enfriamiento al agua)	26.83 Microestructura Sensibilizada.*	0.666 Microestructura Sensibilizada	Zanja Microestructura Sensibilizada
Acero 304L Solubilizado. (1050°C 1 hora + enfriamiento al agua)	0.482 Microestructura Sensibilizada	0.0073 Microestructura Ligeramente sensibilizada	Escalón Microestructura libre de sensibilización (Listones de ferrita delta)
Acero 304L Soldado y Sensibilizado simulando RIS (650°C 29.75 hora + enfriamiento al agua).	0.740 Microestructura Sensibilizada	0.0132 Microestructura Ligeramente sensibilizada	Dual Ligeramente sensibilizada



## 5.2 Condiciones ambientales simuladas de la soldadura H4 de la envolvente del Núcleo de reactores BWR.

La figura 5.8, muestra los resultados de potenciales electroquímicos de corrosión en función del contenido de oxígeno, para acero 304 sensibilizado de las diversas pruebas SSRT. Si se utiliza agua desmineralizada en una autoclave y no se renueva, el contenido de oxígeno baja a 20 ppb y el potencial de corrosión tiende a valores más negativos. Igualmente si se inyectan mezclas de gases de tal manera que la concentración de oxígeno disuelto alcance los 200 ppb por no tener la autoclave la presencia de radiación como un reactor nuclear, no se tienen los productos de radiólisis y el potencial tiende a ser más negativo que el requerido para simular el ambiente en los BWR. La única forma de alcanzar potenciales de corrosión en acero 304L, en autoclave similares a los de la envolvente del núcleo de un reactor tipo BWR, es compensando la cantidad de oxidantes, utilizando un alto valor de oxígeno disuelto, o peróxido de hidrógeno, pero este último tiene el inconveniente que se descompone fácilmente y es difícil de analizar.

Cabe mencionar que el equipo Asset, para medir oxígeno disuelto, con que contaban inicialmente los circuitos, era un equipo muy delicado e inestable, que requería múltiples calibraciones, por lo cual su medida no es tan confiable como se desearía. Por lo tanto, aún cuando en las primeras pruebas se inyectaron mezclas de gases, se decidió finalmente utilizar agua saturada con oxígeno atmosférico, ya que el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares se encuentra alrededor de 3000 m. sobre el nivel del mar, lo que produjo contenidos de oxígeno de 4000 ppb y por lo tanto, potenciales de corrosión para el acero 304 de alrededor de 150 mV vs EEH, valor bastante aproximado para simular el medio al que está sometida la soldadura vertical H4, de la envolvente del núcleo de la Central Laguna Verde. Además del ahorro en el gasto de mezclas gaseosas. En todo caso, se aclara en los resultados cuando el agua estaba saturada con aire atmosférico.

Finalmente el oxímetro fue reemplazado por un medidor comercial más robusto, marca Oakton, el cual no requiere de tanto mantenimiento, aunque tiene una precisión de  $\pm 10$  ppb, el cual fue el que se utilizó en las últimas pruebas.

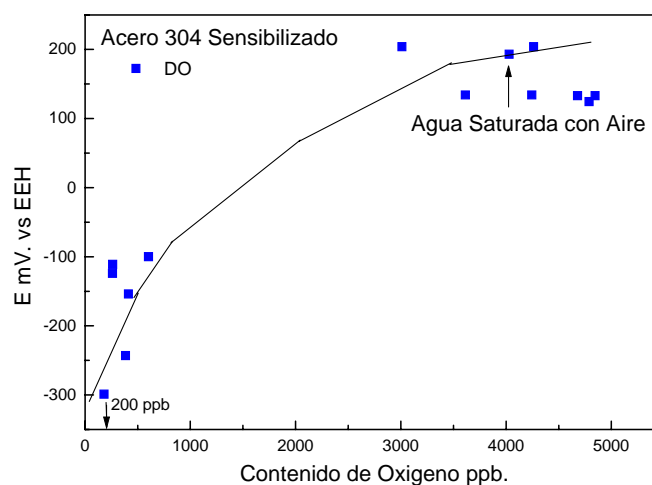


Figura 5.8 Potencial electroquímico de corrosión en función del contenido de oxígeno disuelto en acero 304 Sensibilizado en autoclaves.

### 5.3 Resultados de las pruebas SSRT preeliminares.

Las Tablas 5.2 y 5.3 Muestra los resultados obtenidos en las pruebas SSRT preeliminares expresados como porcentaje de reducción de área RA%, deformación máxima a la falla  $\% \epsilon_f$ , última resistencia a la tensión UTS y tiempo de falla  $T_f$ .

Con la longitud de grieta encontrada “a” y con el  $T_f$ , se obtiene la velocidad de crecimiento de grieta. En la tabla 5.3 se muestran las relaciones de ductilidad ente el medio de prueba “m” y el medio inerte “i”, así como las categorías de susceptibilidad propuesto por McIntyre<sup>71</sup>. En el caso del acero 304L, se tomó como referencia la prueba realizada en acero 304L solubilizado en medio BWR, aunque esta condición presentó ligero agrietamiento transgranular.

Tabla 5.2 Principales resultados obtenidos en las pruebas SSRT.

Probeta	T.T.	Ir/Ia	Pa C/cm <sup>2</sup>	RA%	$\% \epsilon_f$	UTS Mpa.	$T_f$ (s)	a mm	da/dt mm/s
SSRT-01	sen	0.666	26.83	27.77	16.04	442.0	160436	1.01	$6.29 \cdot 10^{-6}$
SSRT-02	sol	0.002	0.354	67.27	46.23	466.3	462340	0.114	$2.46 \cdot 10^{-7}$
SSRT-03	nor	0.175	3.410	61.00	31.0	474.4	310223	0.130	$4.19 \cdot 10^{-7}$
SSRT-04	nor	0.175	3.410	26.74	34.07	449.0	340770	-----**	-----
SSRT-05	sen	0.666	26.83	41.79	13.16	363.0	131630	1.34	$1.01 \cdot 10^{-5}$
SSRT-06	sen	0.666	26.83	14.01	12.2	361.6	122603	1.07	$8.7 \cdot 10^{-6}$
SSRT-07	sol	0.002	0.354	59.96	47.64	491.0	476400	----+	-----+
SSRT-08	304L RIS	0.013	0.740	76.18	26.09	468.9	260900	1.07	$4.10 \cdot 10^{-6}$
SSRT-09	304L sol	0.007	0.482	71.42	53.66	415.3	536600	0.287	$5.34 \cdot 10^{-7}$

\*\* La fractura presentaba mezclas frágil-dúctil que hicieron difícil la medición de la longitud de grieta  
+ Prueba en Aire.

Tabla 5.3 Relaciones de ductilidad y categorías de comportamiento de acuerdo a McLntyre<sup>9</sup>

Probeta	Ir/Ia	Pa C/cm <sup>2</sup>	RAm/RAi	$\epsilon_{fm}/\epsilon_{fi}$	$T_{fm}/T_{fi}$	Categorías <sup>74</sup> .
SSRT-01	0.666	26.83	0.4631	0.336	0.336	V*
SSRT-02	0.002	0.354	1.12	0.97	0.97	II-III*
SSRT-03	0.175	3.410	1.01	0.659	0.651	IV*
SSRT-04	0.175	3.410	0.44	0.71	0.71	IV*
SSRT-05	0.666	26.83	0.69	0.27	0.27	IV*
SSRT-06	0.666	26.83	0.23	0.25	0.25	V*
SSRT-08	0.002	0.740	1.0	0.486	0.486	III+

\*Presencia de Agrietamiento.

+Tomando como referencia SSRT-09, aunque presentó ligero agrietamiento.

Categorías: **II**. Ligeramente Susceptible, **III** Susceptible en condiciones extremas, **IV** Susceptibilidad Moderada. **V** Susceptible.

Las figuras 5.9 y 5.10 muestran las curvas tensión-deformación de estos ensayos.

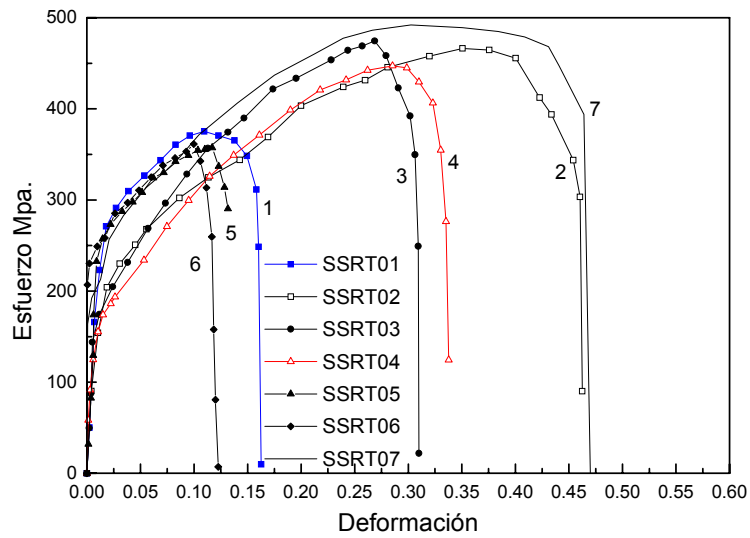


Figura 5.9 Resultados de pruebas SSRT en acero 304 en condiciones BWR. SSRT01, SSRT05, SSRT06 sensibilizado ( $Ia/Ir$  0.666), SSRT03, SSRT04, normalizado ( $Ia/Ir$  0.175), SSRT02 solubilizado ( $Ia/Ir$  0.002), SSRT7 solubilizado ensayado en Aire.

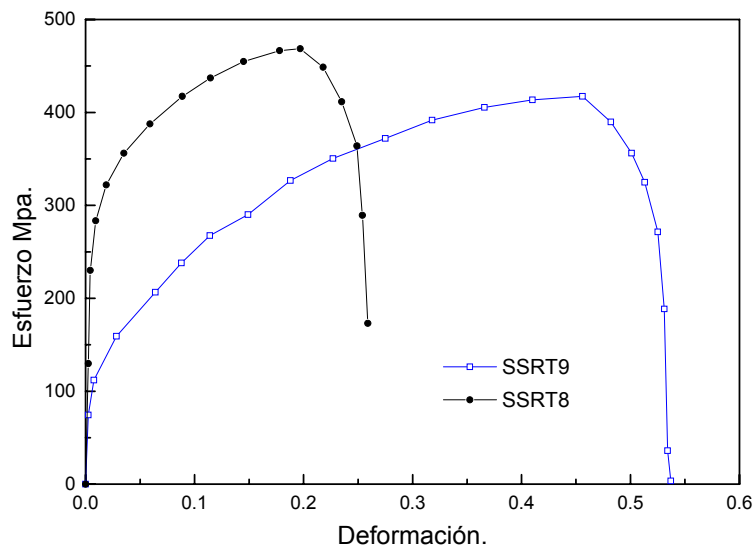


Figura 5.10 Acero 304L SSRT8 solubilizado ( $Ia/Ir$  0.0073), acero 304L SSRT9 soldado + TT, simulación de RIS ( $Ia/Ir$  0.0132).

### 5.3.1 Fractografía.

Se puede mencionar que las probetas de acero 304 sensibilizadas ( $Ir/Ia=0.666$ ), presentaron fracturas intergranulares en un inicio, del tipo de la imagen mostrada en la figura 5.11a.



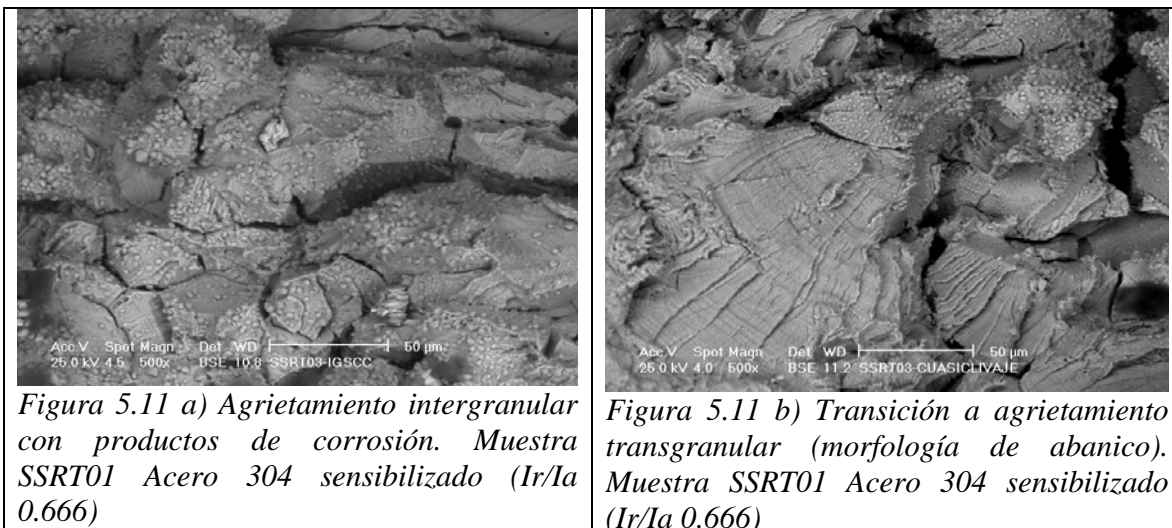
## Capítulo 5 Resultados y discusión

Posteriormente presentaron una transición a agrietamiento transgranular, del tipo abanico como lo muestra la Figura 5.11b con patrones de río y estrías. Finalmente estos aceros presentaron fractura dúctil mecánica en el centro de la probeta (Figura 5.11 c).

Las probetas de acero 304 normalizado ( $Ir/Ia=0.175$ ), presentan agrietamiento con características transgranulares, de la categoría llamada por Solomon<sup>60</sup> transgranular granulada y posteriormente la transición al mecanismo transgranular y la fractura dúctil en el centro. La figura 5.11d muestra la morfología de agrietamiento transgranular granulada.

La probeta de acero 304 solubilizado ( $Ir/Ia=0.002$ ) de acero 304 presenta agrietamiento transgranular del tipo abanico. (Figura 5.11 e) Cabe mencionar que esta probeta mostró nucleación abundante de grietas, pero éstas son de poca profundidad. (Figura 5.11 f)

El acero 304L, por su parte en su estado de solubilizado ( $Ir/Ia= 0.0073$ ) y en su estado de soldado y con tratamiento de simulación de RIS ( $Ir/Ia=0.0132$ ), presentaron sólo agrietamiento transgranular, algunas con morfologías de abanico (Figuras 5.11 g y h) y otras con morfologías de transgranular continua, seguidas de fractura dúctil en el centro de la probeta. De nuevo la condición solubilizada presenta gran nucleación de grietas secundarias de poca profundidad, como el acero 304.



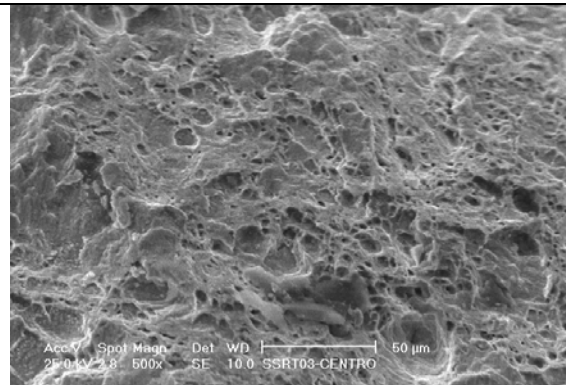


Figura 5.11 c) Fractura dúctil con microcavidades en la zona central. Muestra SSRT01 Acero 304 sensibilizado ( $Ia/Ir$  0.666)

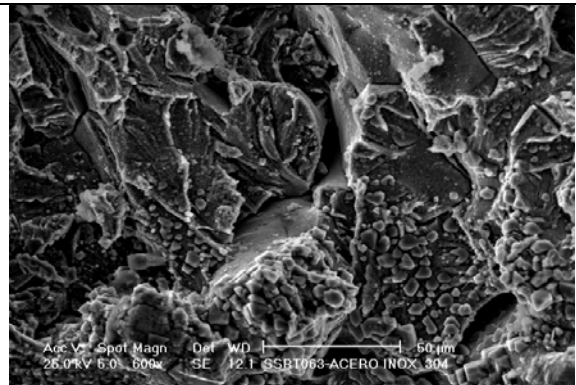


Figura 5.11 d) Morfología transgranular granulada con productos de corrosión. SSRT-04 Acero 304 normalizado ( $Ia/Ir$  0.175)

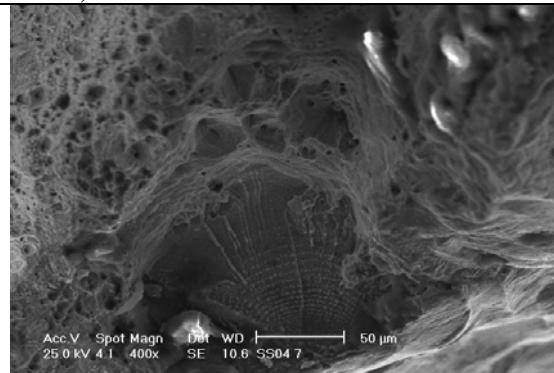


Figura 5.11 e) Inicio de grieta transgranular con morfología de abanico. Muestra SSRT-02 Acero 304 solubilizado ( $Ia/Ir$  0.002)

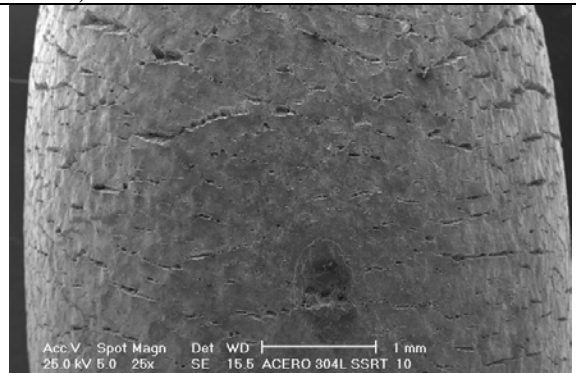


Figura 5.11 f) Vista lateral mostrando agrietamiento secundario. Muestra SSRT-02 Acero 304 solubilizado ( $Ia/Ir$  0.002)

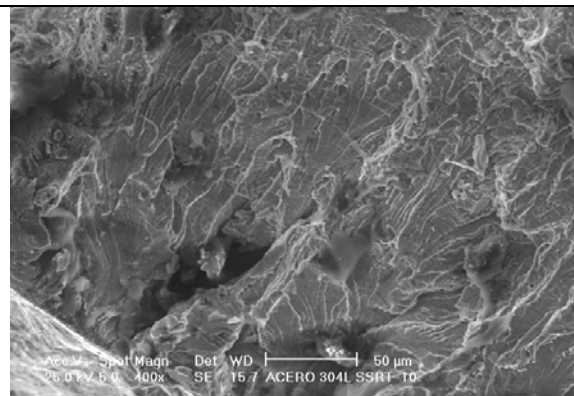


Figura 5.11 g) Agrietamiento transgranular (morfología de abanico.) Muestra SSRT-09 Acero 304L solubilizado ( $Ia/Ir=0.0073$ )

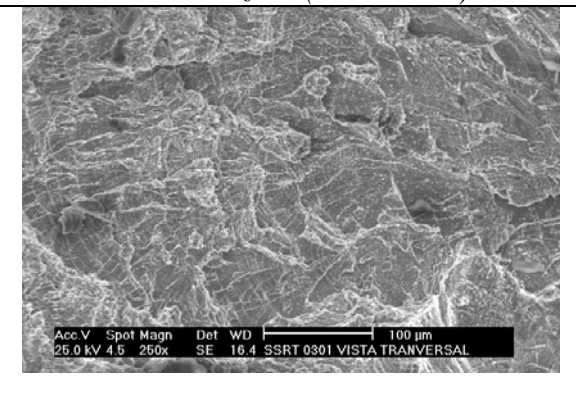
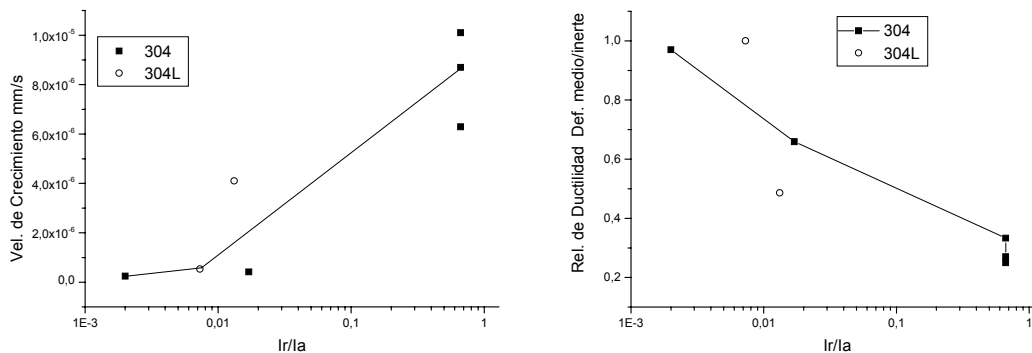


Figura 5.11 h) Agrietamiento transgranular, (morfología de abanico). Muestra SSRT-08 Acero 304L Soldado+ TT simulación de RIS. ( $Ia/Ir= 0.0132$ )

### 5.3.2 Susceptibilidad al Agrietamiento.

Las curvas obtenidas en las pruebas *SSRT* preliminares, muestran que en la medida que se aumenta el grado de sensibilización, en el acero 304, la elongación final obtenida es menor, independientemente de la diferencia en medios utilizados. Las propiedades mecánicas también se ven afectadas por los tratamientos térmicos, encontrándose mayor pérdida de ductilidad en el medio en el tratamiento térmico de 1 hr. 1050° enfriamiento al agua + 4 hr. a 650°C enfriamiento al agua (sensibilizado  $I_a/I_r = 0.666$ ), seguido del tratamiento de 1 hr. 1050° enfriamiento al agua +4 hr. a 650°C, enfriamiento al aire (normalizado  $I_a/I_r = 0.017$ ) y finalmente del tratamiento de 1 hr. 1050° enfriamiento al agua (solubilizado  $I_a/I_r = 0.002$ ).

Esto se puede apreciar en la figuras 5.12, donde se observa que la relación de ductilidad entre el medio de prueba y el medio inerte basada en la elongación a la fractura, disminuye al aumentar el grado de sensibilización  $I_r/I_a$ . La velocidad de agrietamiento, aumenta también con el grado de sensibilización  $I_a/I_r$ .



Figuras 5.12 a) Efecto del grado de sensibilización sobre la velocidad de crecimiento de grieta. b) Efecto del grado de sensibilización en la relación de ductilidad basada en la deformación a la falla  $\epsilon_{fm}/\epsilon_{fi}$  para acero 304 y 304L.

El acero 304 sensibilizado, presenta una influencia de la conductividad sobre la velocidad de agrietamiento. Al aumentar la conductividad, la velocidad de agrietamiento aumenta, sin embargo a baja conductividad, el efecto del oxígeno disuelto parece ser más importante, como se muestra en las figuras 5.13. A contenidos de oxígeno alrededor de 4.5 ppm, la conductividad tiene un efecto mayor. Un análisis más formal requiere un modelo de variables múltiples y un mayor número de datos. De acuerdo al modelo de crecimiento de grietas en acero inoxidable del EPRI<sup>35</sup>, el contenido de oxígeno y la conductividad contribuyen a la velocidad de agrietamiento.

Las velocidades de crecimiento de grietas reportadas en la tabla 5.2, son menores a las reales, ya que involucran el tiempo total de ensayo y no descuentan el tiempo de inicio de agrietamiento.

## Capítulo 5 Resultados y discusión

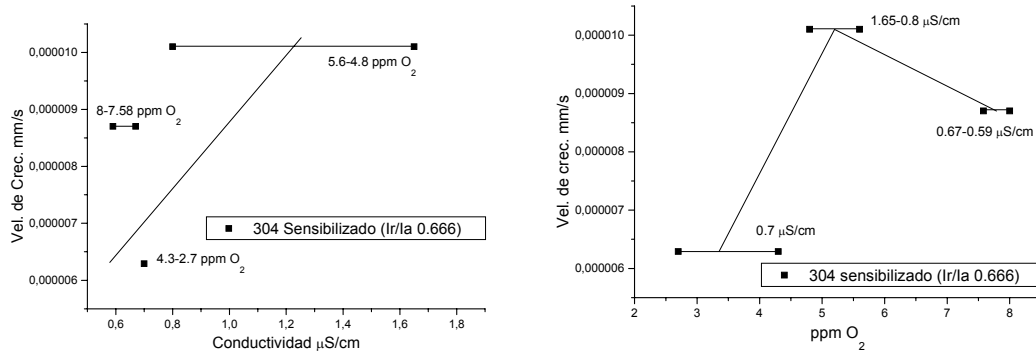


Figura 5.13 a) Efecto de la conductividad sobre la velocidad de agrietamiento en acero 304 sensibilizado. b) Efecto del contenido de oxígeno en la velocidad de agrietamiento en acero 304 sensibilizado.

### 5.3.3 Mecanismos de agrietamiento IGSCC o TGSCC

El mecanismo de deslizamiento disolución, como se mencionó en el capítulo 2, propone la exposición de metal fresco en la punta de la grieta a través del deslizamiento de planos debido a la velocidad de deformación en la punta de la grieta, como se muestra en la figura 5.14

De acuerdo a Mao *et. al.*<sup>77</sup>, la velocidad de formación de planos de deslizamiento en la punta de la grieta  $V_{pd}$ , está en función del número de bandas de planos de deslizamiento por unidad de longitud  $N$ , el número de de planos de dislocaciones que participan en la formación de una banda de deslizamiento  $m$ , el factor de orientación entre la dirección del plano de deslizamiento y el esfuerzo tensil  $\phi$ , el vector de Burger  $b$  y la velocidad de deformación en la punta de la grieta  $\epsilon^{\cdot}$ . (Ver figura 5.14)

$$V_{pd} = \frac{\epsilon^{\cdot}}{Nmb\phi} \dots 6.1$$

Por otro lado desde el punto de vista electroquímico, la velocidad de disolución en la punta de la grieta está controlada por la difusión de especies en la punta de la grieta, por la diferencia de potencial entre la punta activa y las paredes o el exterior, que tienen un potencial más positivo y a la celda de aeración diferencial entre la punta y la pared. La disolución de iones metálicos en la punta, creará también un desbalance de cargas positivas, que provocará la migración hacia la punta de especies negativas como  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2+}$ , etc., incrementando la agresividad del medio dentro de la grieta, por efecto de hendidura. La figura 5.15 muestra este modelo.

## Capítulo 5 Resultados y discusión

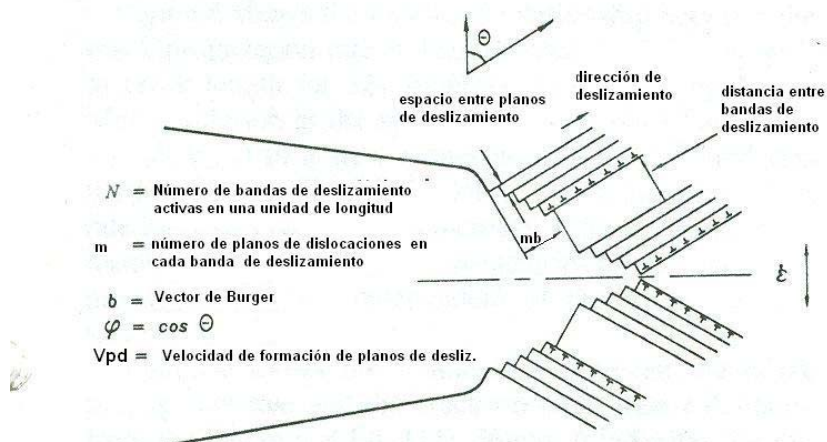


Figura 5.14 Modelo de agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo con planos de deslizamiento por dislocaciones en la punta de la grieta.

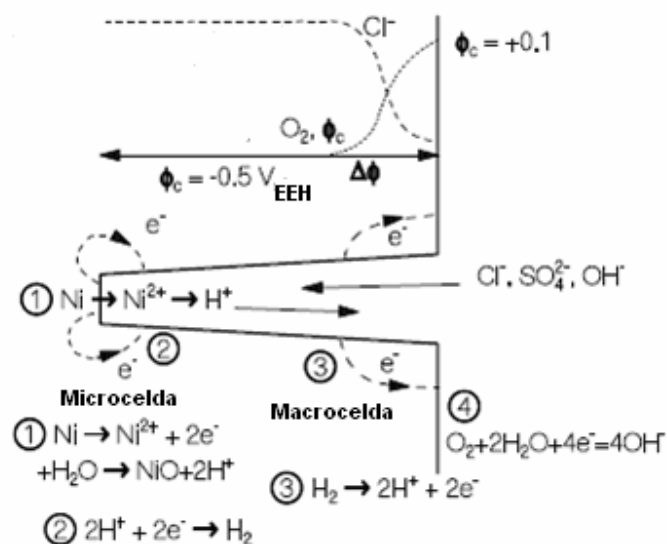


Figura 6.15 Modelo de disolución de la grieta y especies involucradas para acero 304 en condiciones de reactores BWR.

Para el acero solubilizado ( $I_r/I_a=0.002$ ), el agrietamiento se presenta de forma transgranular, iniciando con morfología de abanico. Este acero no presenta bordes de granos empobrecidos de Cr, y en estos casos de acuerdo a Saito et al.<sup>61</sup> las grietas pueden propagarse preferencialmente a lo largo de los planos cristalográficos donde las superficies de deslizamiento son creadas favorablemente por la deformación dinámica, ya que la velocidad de deslizamiento de planos  $V_{dp}$  es mayor que la velocidad de disolución  $V_{corr}$ . Saito et al.<sup>61</sup> mencionan que esta preferencia cristalográfica es observada en el plano (100) en acero inoxidable 304 en soluciones de cloruro de magnesio en ebullición. Al incrementarse la deformación y el esfuerzo en la prueba

SSRT, se incrementa el tamaño de grieta y por lo tanto el factor de intensidad de esfuerzos se incrementa en la probeta. (Ver figura 5.16)

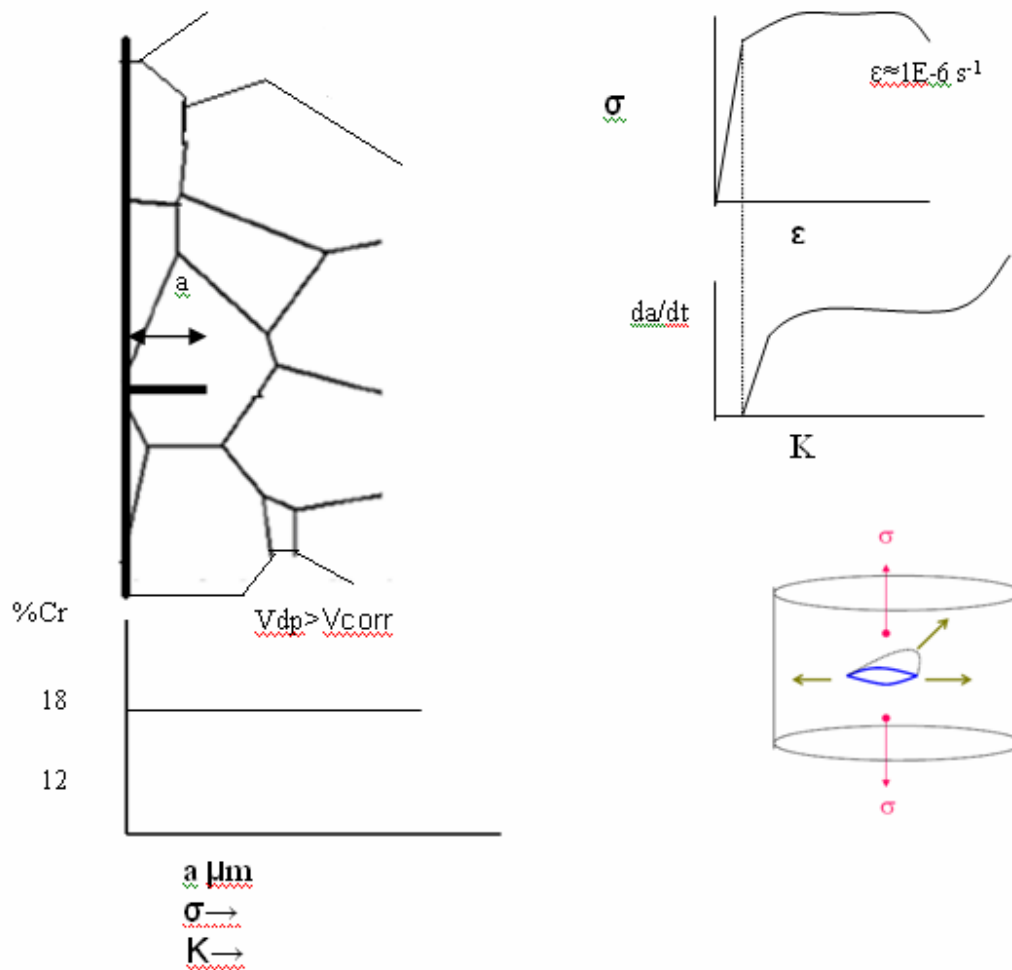


Figura 5.16 Mecanismo de agrietamiento transgranular por corrosión bajo esfuerzo.

Para el acero sensibilizado ( $I_a/I_r = 0.666$ ), la zona empobrecida de cromo se corroe preferencialmente durante la ruptura continua de la película de óxido causada por la deformación dinámica. De acuerdo a Saito *et al.*<sup>61</sup> en materiales con una resistencia a la corrosión reducida en las fronteras de grano, la grieta se propagará rápidamente a lo largo de la frontera de grano, es decir  $V_{corr} > V_{dp}$ . Si el material está severamente sensibilizado, la velocidad de corrosión en la frontera de grano será mayor a las de las superficies creadas por el deslizamiento y el modo de fractura será IGSCC<sup>61</sup>. La figura 5.17 muestra este mecanismo.

Las grietas intergranulares y transgranulares propagan normales a la dirección principal del esfuerzo, en un sentido macroscópico. En una base grano por grano, las grietas intergranulares pueden dirigirse a más de  $45^\circ$  fuera de el plano normal al esfuerzo. Ver figura 5.18

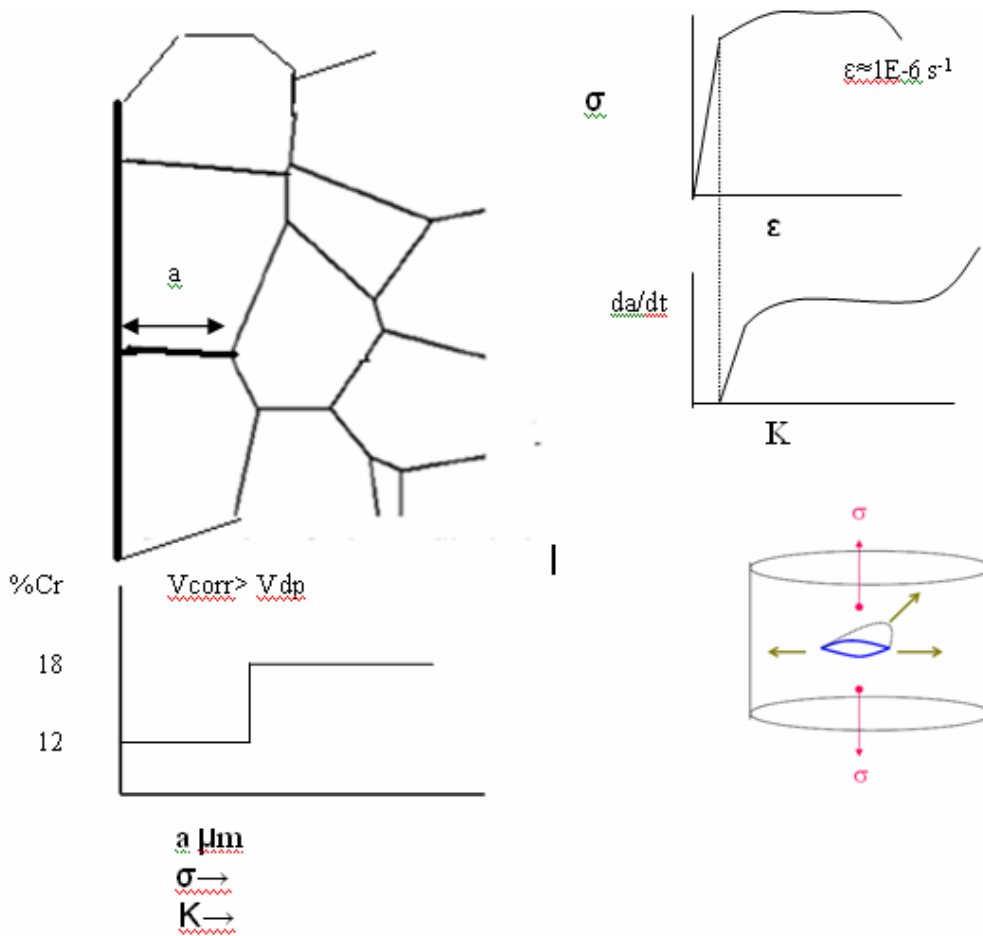


Figura 5.17 Mecanismo de agrietamiento intergranular por corrosión bajo esfuerzo.

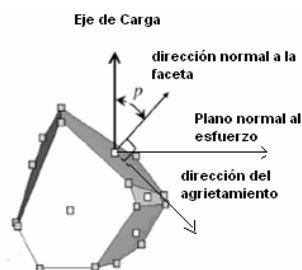


Figura 5.18 Diferencias entre la dirección del agrietamiento IGSCC y el plano normal al esfuerzo.

Las grietas transgranulares pueden mantenerse más fácilmente en el plano normal al esfuerzo. El agrietamiento intergranular también produce grandes áreas de superficie que el agrietamiento transgranular. La ganancia de energía superficial es una pérdida en la energía cinética de la grieta. El efecto de la energía superficial y la orientación de los límites de grano complican el IGSCC y promueve la competencia del modo TGSCC.

## Capítulo 5 Resultados y discusión

En el caso del acero 304 sensibilizado ( $I_r/I_a=0.666$ ), estos presentan una zona empobrecida de Cromo en sus límites de grano por lo cual estos se corroen más rápidamente que la matriz, iniciando el *IGSCC*. Sin embargo, a medida que avanza esta grieta, el área no agrietada disminuye, aumentando los esfuerzos, el factor de intensidad de esfuerzos  $K$  y seguramente la velocidad de deformación en la punta de la grieta, haciendo que ahora la velocidad de deslizamiento de planos aumenta, provocando así que este mecanismo provea mayor área expuesta recién formada que sea mucho más favorable a disolverse que la propia frontera de grano, favoreciendo el mecanismo de *TGSCC*. La pérdida de energía por la creación de mayor superficie en el modo *IGSCC*, puede promover o hacer que sea más fácil el modo *TGSCC* que produce superficies menores. Una vez que la trayectoria es transgranular, la grieta abandona la zona empobrecida de Cromo, reduciendo la velocidad de disolución del acero. La figura 5.19 muestra este mecanismo.

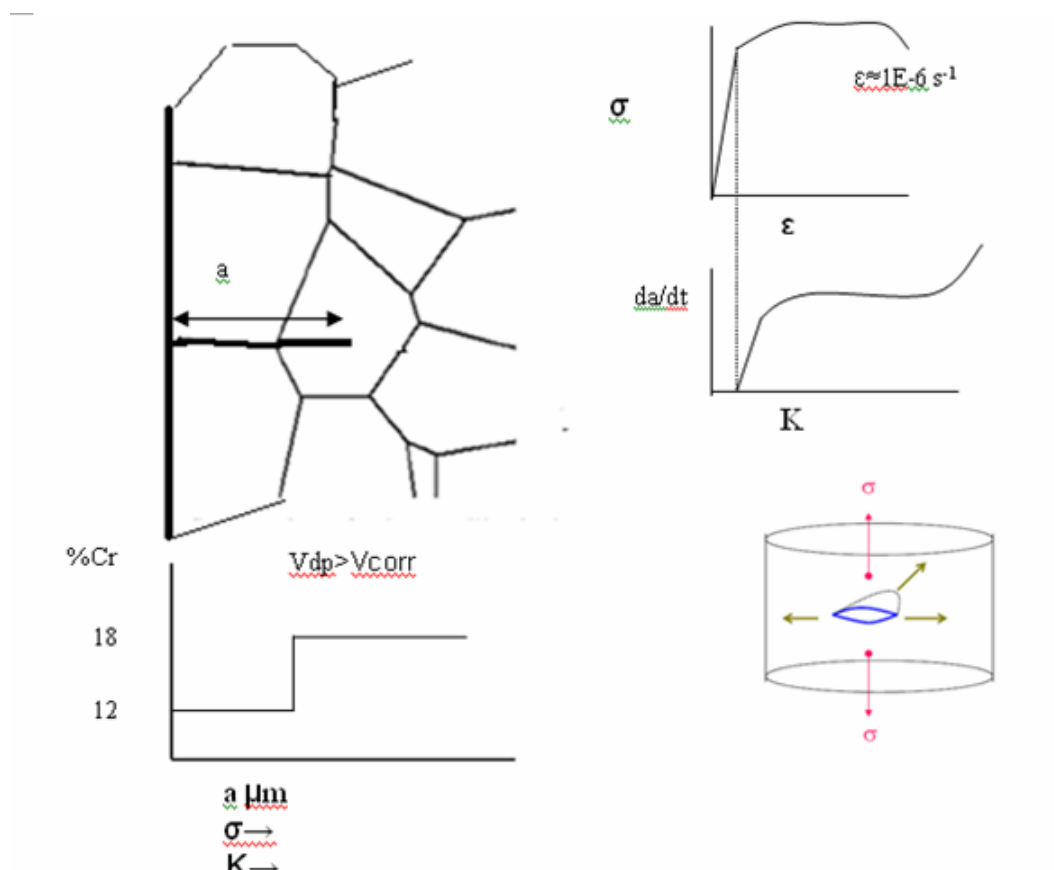


Figura 5.19 Mecanismo de transición de IGSCC a TGSCC en aceros sensibilizados.



## Capítulo 5 Resultados y discusión

Al aumentar los esfuerzos, se forma el cuello por estricción, rompiendo capas pasivas y al alcanzar la última resistencia a la tracción *UTS*, la probeta se rompe por colapso plástico y promoviendo la aparición de microcavidades, del mecanismo típico dúctil.

En el caso del acero 304 normalizado (*Ir/Ia* 0.0175), la fractografía encontrada es del tipo *TGSCC* granulada mencionada por Solomon<sup>60</sup>, donde la disolución en las fronteras de grano y la velocidad de deslizamiento de planos se iguala, dando lugar a esta morfología.

### 5.4 Resultados con el arreglo para ruido electroquímico en pruebas *SSRT*.

En esta sección se presentan los resultados obtenidos en pruebas *SSRT* con muesca, con el arreglo experimental de ruido electroquímico y con monitoreo durante toda la prueba.

#### 5.4.1. Acero 304 solubilizado (velocidad de deformación de $1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ).

La figura 5.20 muestra las series de tiempo en densidad de corriente y potencial para el acero 304 solubilizado, obtenido en una prueba *SSRT* realizada a una velocidad de deformación aparente de  $1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ , así como su registro de carga. Las figuras 5.21 muestran la fractografía de este ensayo.

En el intervalo de 0 a 13 500 s, la probeta inicia la prueba a los  $-98 \text{ mV}$ . vs. el electrodo de Pt. y empieza a sufrir una pequeña activación por la aplicación del esfuerzo, hasta  $-103 \text{ mV}$ . La señal de corriente mientras tanto permanece aproximadamente constante, en el valor de  $9 \text{E-}5 \text{ mA/cm}^2$ . Este intervalo se le puede asociar por la ausencia de transitorios, como el intervalo previo de no agrietamiento (NO SCC), indicado en la figura 5.20

En el intervalo de 13 500 a 130 500s, empiezan una serie de transitorios en corriente y voltaje, que marcan el inicio del agrietamiento. El potencial se mueve en los transitorios hasta valores más activos, hasta alcanzar los  $-160 \text{ mV}$  pero al final de este largo periodo regresa a valores de  $-104 \text{ mV}$ . La corriente también se dispara a valores en la dirección anódica en estos transitorios, alcanzando un valor de  $1.7 \text{E-}4 \text{ mA/cm}^2$ , sin embargo al terminar este largo periodo, el sistema regresa a un valor de  $1 \text{E-}4 \text{ mA/cm}^2$ . Este intervalo se asoció con la presencia de agrietamiento Transgranular bajo esfuerzo *TGSCC*, como se muestra en la evidencia fractográfica (Figuras 5.21 a-g).

En el intervalo de 130 500 a los 164 900 s, se presenta una zona de baja actividad electroquímica en donde las series de tiempo de ruido electroquímico presentan pequeños transitorios simétricos de poca intensidad. Estos se asociaron al inicio del agrietamiento dúctil o a la formación de cuello de la probeta.

De los 164 900s a los 185,200 s, se presentó en la prueba una descarga y la posterior carga mecánica del espécimen y el valor de la corriente alcanza un valor de  $1.64 \text{E-}4 \text{ mA/cm}^2$ , indicándonos una reactivación del sistema y el potencial alcanza los  $-166 \text{ mV}$  vs. Pt. Sin embargo el sistema tiende a regresar a su estado previo a la descarga.

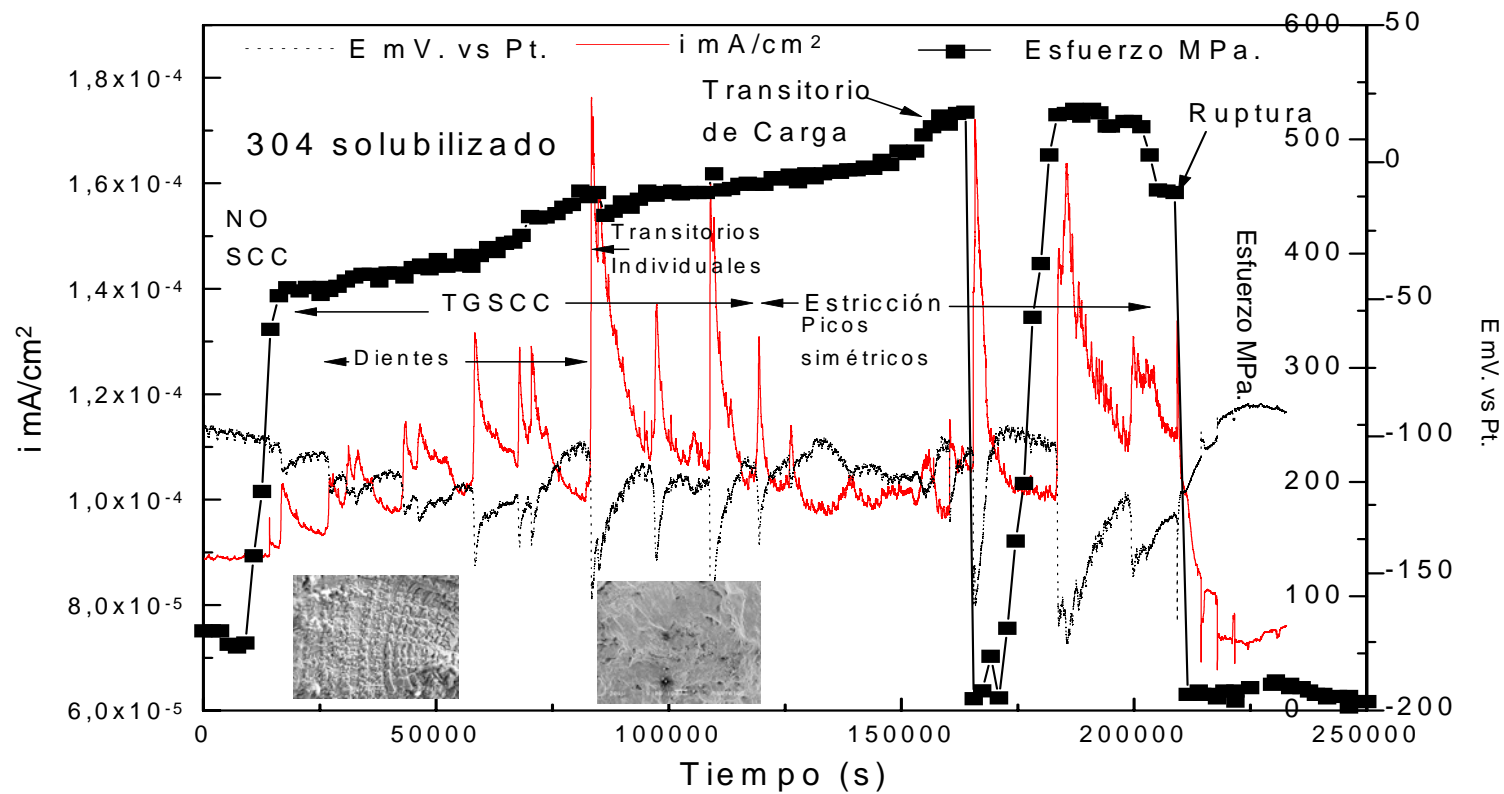


Figura 5.20 SSRT acero inoxidable 304 solubilizado 1 hora a 1050°C+ enfriamiento al agua. 288°C, 8MPa. de presión, 4131 a 7896 ppb de oxígeno (agua saturada con aire), conductividad de salida 2.60 a 0.50  $\mu$ S/cm, conductividad de entrada 0.06  $\mu$ S/cm..

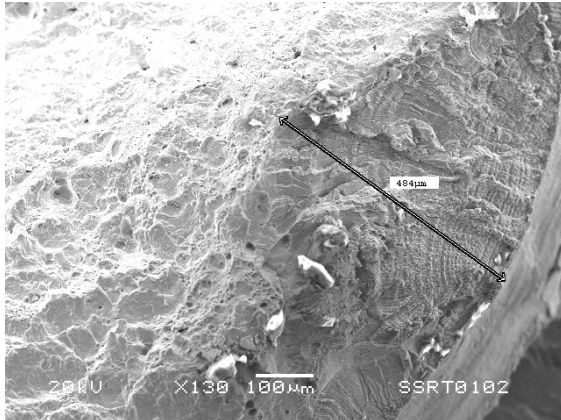


Figura 5.21 a) Vista transversal, Zona que muestra inicio de agrietamiento TGSCC

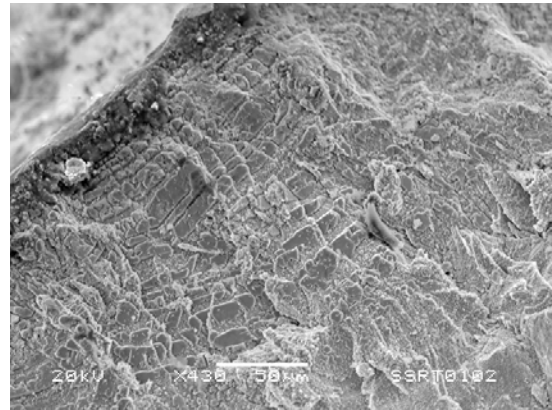


Figura 5.21 b) otra zona mostrando agrietamiento transgranular tipo abanico y TG Tipo2

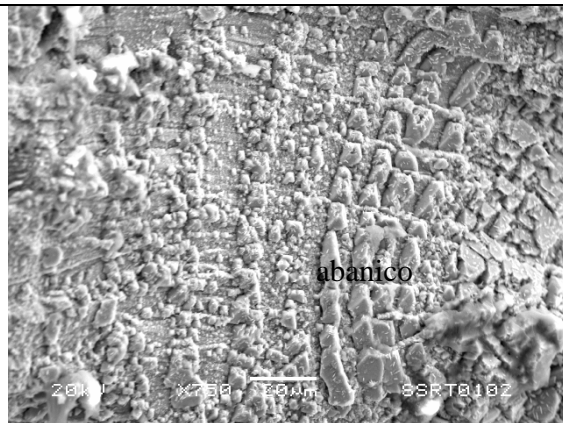


Figura 5.21 c) Fractura transgranular mostrando marcas de arresto de grieta, Tipo Abanico.

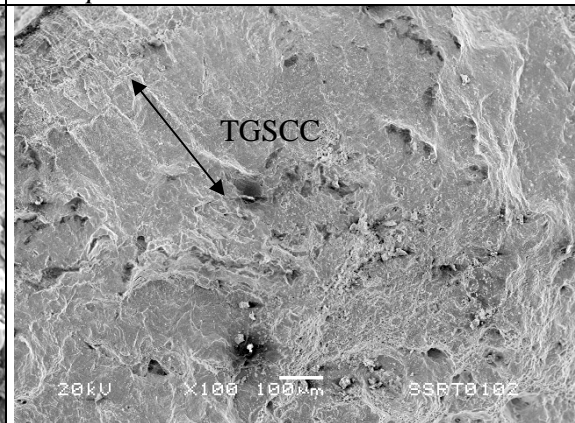


Figura 5.21 d) Vista general del crecimiento transgranular y la fractura dúctil en el centro.

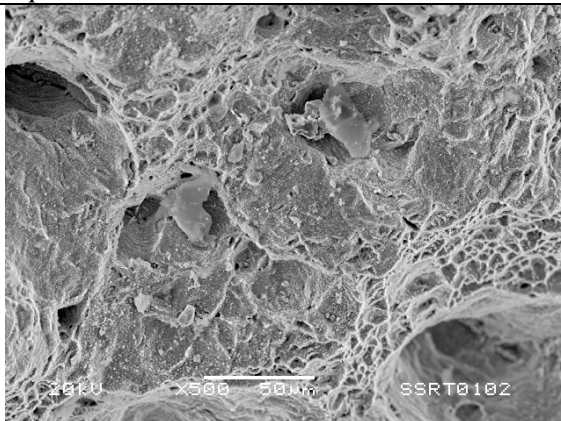


Figura 5.21 e) Fractura dúctil en el centro de la probeta.

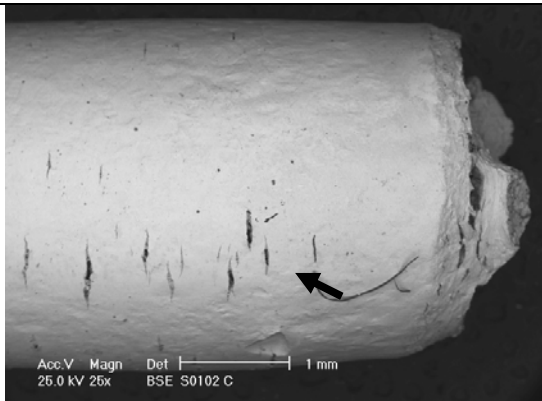
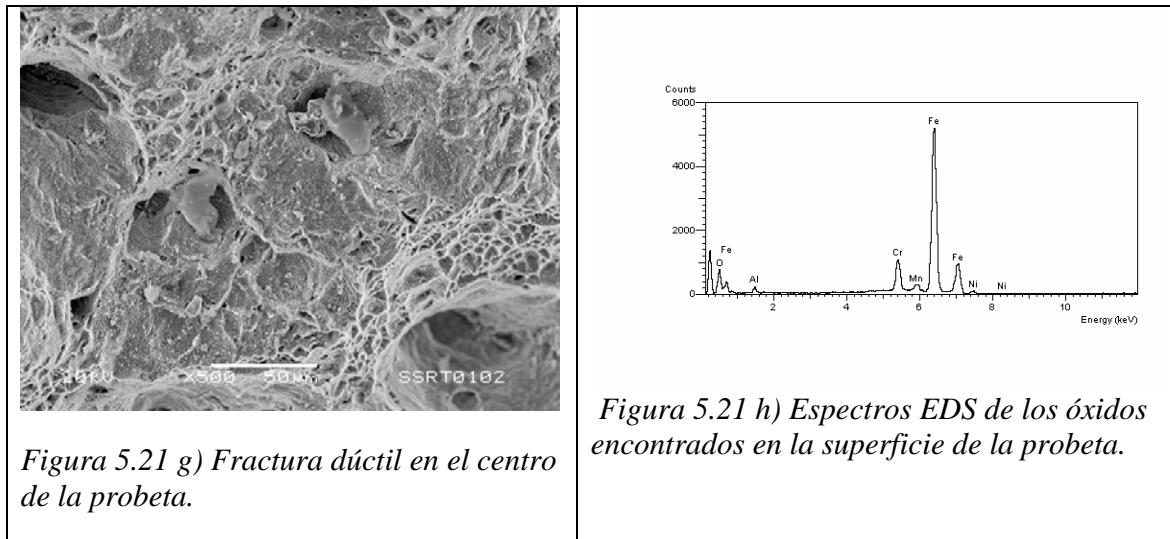


Figura 5.21 f) Vista lateral mostrando agrietamiento secundario.



Al finalizar el ensayo y presentarse el rompimiento de la probeta, se detectó un salto en el potencial hacia valores positivos y en la corriente hacia valores negativos.

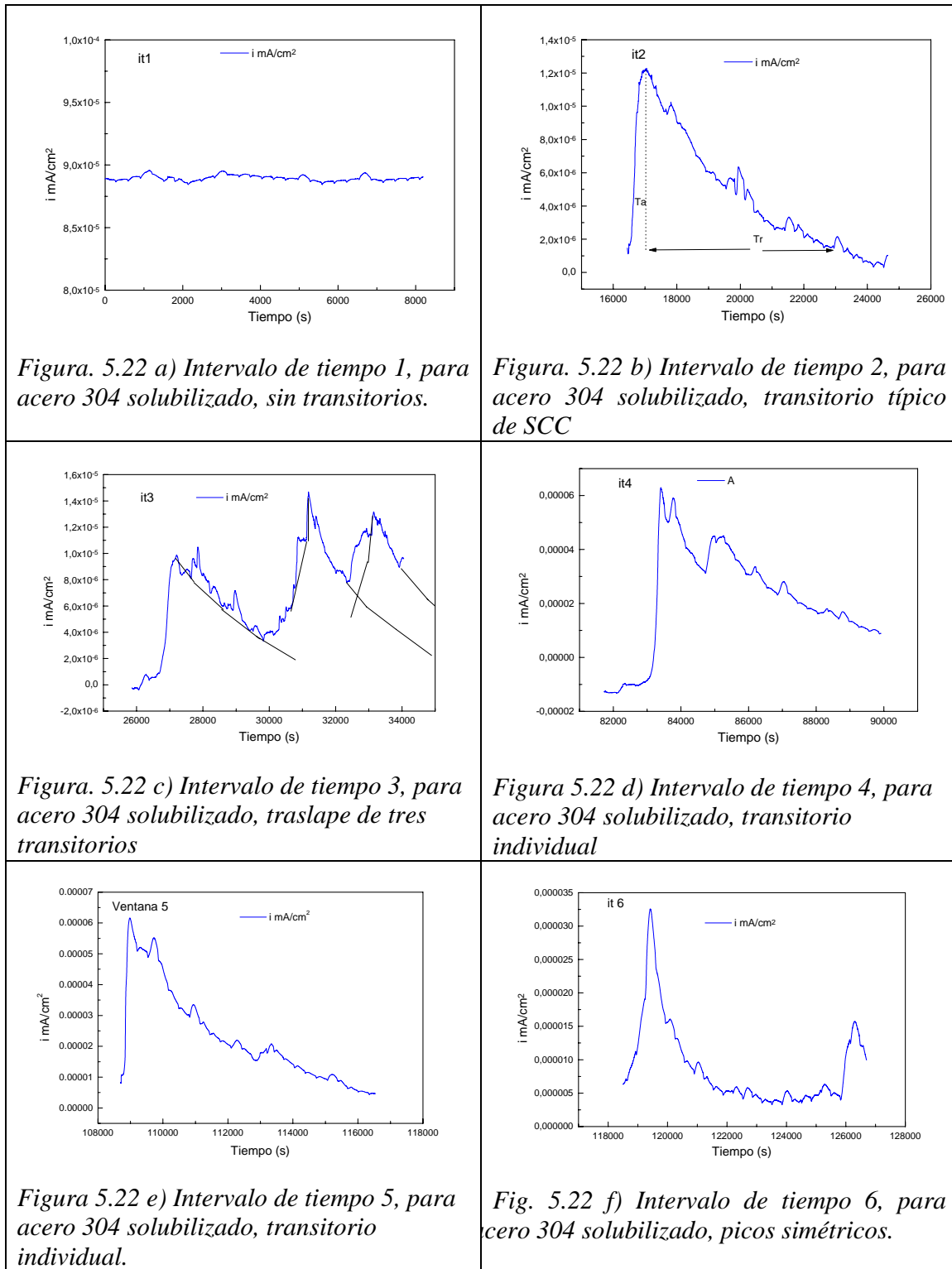
La microscopía electrónica de barrido muestra un inicio por agrietamiento por corrosión transgranular bajo esfuerzo, pero con marcas de arresto de grietas, (Ver Figuras 5.21 a, b y c) de acuerdo al modelo de avance escalonado o discontinuo, partiendo de un punto de inicio en forma de abanico propuesto por Newman<sup>17</sup> para materiales FCC. (Ver figura 2.4). En todo caso la naturaleza discontinua del avance de grieta puede explicarse por el mecanismo de clivaje inducido por la película<sup>6,7</sup>.

La morfología del agrietamiento cambia a Transgranular tipo 3, de acuerdo a la clasificación de Solomon<sup>60</sup>. Este tipo de agrietamiento presenta una superficie de planos múltiples, donde desaparecen las marcas de abanico, indicando que el crecimiento ya no es discontinuo, si no uniforme en la punta de la grieta.

Posterior a este agrietamiento, se presenta la fractura dúctil con cavidades, típica del agrietamiento mecánico, donde el medio no interviene. Figuras 5.21 a, 5.21 d y 5.21 g.

Se eligieron algunos intervalos de tiempo de la serie de tiempo en ruido electroquímico en densidad de corriente representativos de las diferentes zonas de 8192s, los cuales se utilizaron para realizar un análisis de espectros de frecuencia mediante los métodos de transformada rápida de Fourier *FFT* y el método de máxima entropía *MEM* utilizando el software batchEN Analyse.

Capítulo 5 Resultados y discusión



## Capítulo 5 Resultados y discusión

La figura 5.22 a muestra el intervalo de tiempo 1 de 8192s. que correspondiente a la ausencia de transitorios.

El primer transitorio se presenta después de los  $1.7E4$  s, con crecimiento rápido en la corriente, tiempo al que se denominó tiempo de activación ( $t_a$ ) y decaimiento lento, típico de transitorios de SCC, al que se denominó tiempo de repasivación ( $t_r$ ), (Ver figura 5.22 b) que en este caso se asociaron al agrietamiento tipo abanico, mostrada en la figura 5.21 a, b, y c. Estos empiezan incrementar su amplitud y se traslapan formando lo que se denominó en un principio la forma de “dientes”, pero que analizando en forma más detallada, corresponde a tres o cuatro transitorios traslapados (Ver figura 5.22 c). La sobreposición puede ser debido al crecimiento de grieta discontinuo, que produce que no se repasive la grieta, si no que se presenten activaciones múltiples, o puede ser que estas reactivaciones se deban al agrietamiento secundario (Ver figura 5.21f), es decir que la grieta principal se pasiva al mismo tiempo que inicia la propagación de grietas secundarias y cuando estas se pasivan, inicia el agrietamiento en una grieta terciaria etc..., produciendo el traslape de las señales de cada grieta.

El segundo tipo de transitorio, es muy parecido en forma, pero de mayor amplitud, al que se denominó transitorios individuales, por presentarse casi siempre sin traslapes y se asoció a la fractura Transgranular continua presentada por este acero (Ver figuras 5.21 a y 5.21 d) y al final de la prueba, aparecen transitorios simétricos, con tiempos de activación ( $t_a$ ) y tiempos de recuperación ( $t_r$ ), prácticamente del mismo orden, que se denominaron “picos simétricos”, a los que se asociaron con la formación del cuello antes de la fractura dúctil (Ver figuras 5.22 g). Este acero presentó un inicio, un incremento en la intensidad de las señales y luego un decremento en las mismas, interrumpidas lamentablemente por el transitorio de carga presentado, el cual provocó una perturbación que afectó a la señal posterior.

La tabla 5.4 muestra los intervalos de tiempos seleccionados como ejemplo de los diferentes tipos de transitorios encontrados y sus características de tiempo de activación, tiempo de repasivación, amplitud en corriente y potencial y la carga de disolución entre el área obtenida de la integración del área bajo la curva del transitorio.

Las señales iniciales y los primeros transitorios tienen cargas de disolución del mismo orden de las encontradas por Stewart *et. al.* <sup>13</sup> para aceros 304 sensibilizados en medios similares que presentan agrietamiento intergranular. (10 a 200  $\mu\text{C}$ ) Sin embargo los transitorios individuales del orden los 500  $\mu\text{C}$ , son mucho más grandes que los reportados por estos autores.

En este caso, todo el agrietamiento es del tipo *TGSCC*, aunque con sus variantes de iniciar en forma de abanico, el traslape de transitorios asociado a agrietamiento secundario y/o a la discontinuidad del *TGSCC* en forma de abanico y la posterior transición al *TGSCC* continuo y finalmente los picos simétricos se asocian a la formación del cuello en la probeta.

## Capítulo 5 Resultados y discusión

Tabla 5.4 Intervalos de tiempo y tipos de transitorios presentes en el acero 304 solubilizado ensayado a  $1E-6s^{-1}$ .

Intervalos de tiempo	Comentarios	td (s)	Tr (s)	Intensidad mA/cm <sup>2</sup>	Intensidad mV.	i*t Q
1 Sin transitorios 0-8192s	Zona elástica Sólo pequeños transitorios de poca magnitud	----	-----	-----	-----	-----
2 Transitorio 16443- 24635s	Zona plástica. Asociado a TGSCC morfología de abanico.	429 7 m.	2526 42.1m	1.03E-5	8	0.038 mC/cm <sup>2</sup> 107E- 6C
3 Tren de transitorios formando el “diente” 25861- 34053s	Asociado a TGSCC morfología de abanico o a agrietamiento secundario.	----	-----	1.4E-5	17.6	0.060 mC/cm <sup>2</sup> 170 E-6 C
4 Transitorio Individual 81722- 89914s	Asociado a TGSCC	389 6.4m	11260 36.7m	7.06E-5	48	0.173 mC/cm <sup>2</sup> 487E- 6C
5 Transitorio Individual 108539- 116731s	Asociado a TGSCC	338 5.6m	7635 27.2m	5.34E-5	48	0.180 mC/cm <sup>2</sup> 507 E- 6C
6 Pico simétrico 118504- 126696s	Asociados a la estricción.	768	1537	2.7E-5	30	0.028 mC/cm <sup>2</sup> 78E-6C

### 5.4.2 Acero 304 Sensibilizado (velocidad de deformación de $1 \times 10^{-6} s^{-1}$ ).

La figura 5.23 muestra la serie de tiempo de ruido electroquímico en potencial y en corriente, así como el registro de la carga en relación al tiempo de ensayo, para un acero 304 sensibilizado, ensayado a  $1 \times 10^{-6} s^{-1}$  de velocidad de deformación aparente.

La microscopia electrónica de barrido presenta una grieta principal y múltiples grietas secundarias (figura 5.24a). El inicio de la grieta es por el modo IGSCC (figuras 5.24 f, g),

## Capítulo 5 Resultados y discusión

aunque algunas facetas de granos presentan parches de *TGSCC* (figuras 5.24 k). Posteriormente este modo de agrietamiento sufre una transición a *TGSCC*, con morfología de abanico, (figura 5.24 i) aunque las marcas no son muy claras y *TGSCC* sin marcas, del tipo 3 de acuerdo a Solomon<sup>60</sup>.

Desde el inicio de la prueba hasta los 8 860 s, el valor de la densidad de corriente permanece relativamente constante en un valor de  $-1.97E-5$  mA/cm<sup>2</sup> y el potencial permanece en un valor de 41mV vs. Pt sin transitorios. Este intervalo corresponde al no agrietamiento (NO SCC). El primer intervalo de tiempo seleccionado en esta zona se presenta en la figura 5.25 a) y corresponde a la zona elástica de la probeta antes del límite de cedencia.

De los 8 860s hasta los 44 580 s, empieza una primera serie de transitorios anódicos, que corresponden al inicio del agrietamiento. Sin embargo estos transitorios se transforman de la típica forma de activación y repasivación lenta exponencial a otra irregular. Por la evidencia fractográfica este agrietamiento es del tipo *IGSCC*. La densidad de corriente se desplaza hacia valores más positivos en todo este intervalo hasta alcanzar un valor de  $-3.4E-6$ , mientras que el potencial termina en este intervalo con un valor de  $-42$  mV vs. Pt, indicando claramente una activación.

Los primeros son semejantes en forma a los encontrados para *IGSCC* en medios similares por Stewart *et. al.*<sup>13</sup> y Watanabe *et. al.*<sup>12</sup> La figura 5.25 b) muestra un ejemplo de estos transitorios y se pueden asociar al agrietamiento integranular por ser esta la morfología inicial (Figuras 5.24 f, g,h,k y l).

A partir de los 25E3 s, aparecen una serie de transitorios irregulares, que por su forma son parecidos a los reportados por Wells *et alt.*<sup>57</sup> el cual los asoció al avance de la *IGSCC* entre una faceta de grano. Un ejemplo de estos transitorios se presentan en la figura 5.25 d .

Posteriormente, el sistema permanece relativamente sin transitorios importantes, hasta que a los 49 930 s, se inicia una segunda serie de transitorios anódicos con formas diferentes, más rápidos, quasiperiódicos y de mayor intensidad. Estos por la evidencia fractográfica pueden corresponder al *TGSCC*. La densidad de corriente se desplaza y alcanza un valor alrededor de  $-4.2E-7$  mA/cm<sup>2</sup>, pero en el transitorio de mayor magnitud alcanza un valor de  $9E-6$  mA/cm<sup>2</sup>. El potencial por su parte se desplaza hasta alcanzar un valor alrededor de  $-61$  mV, indicando activación del material.



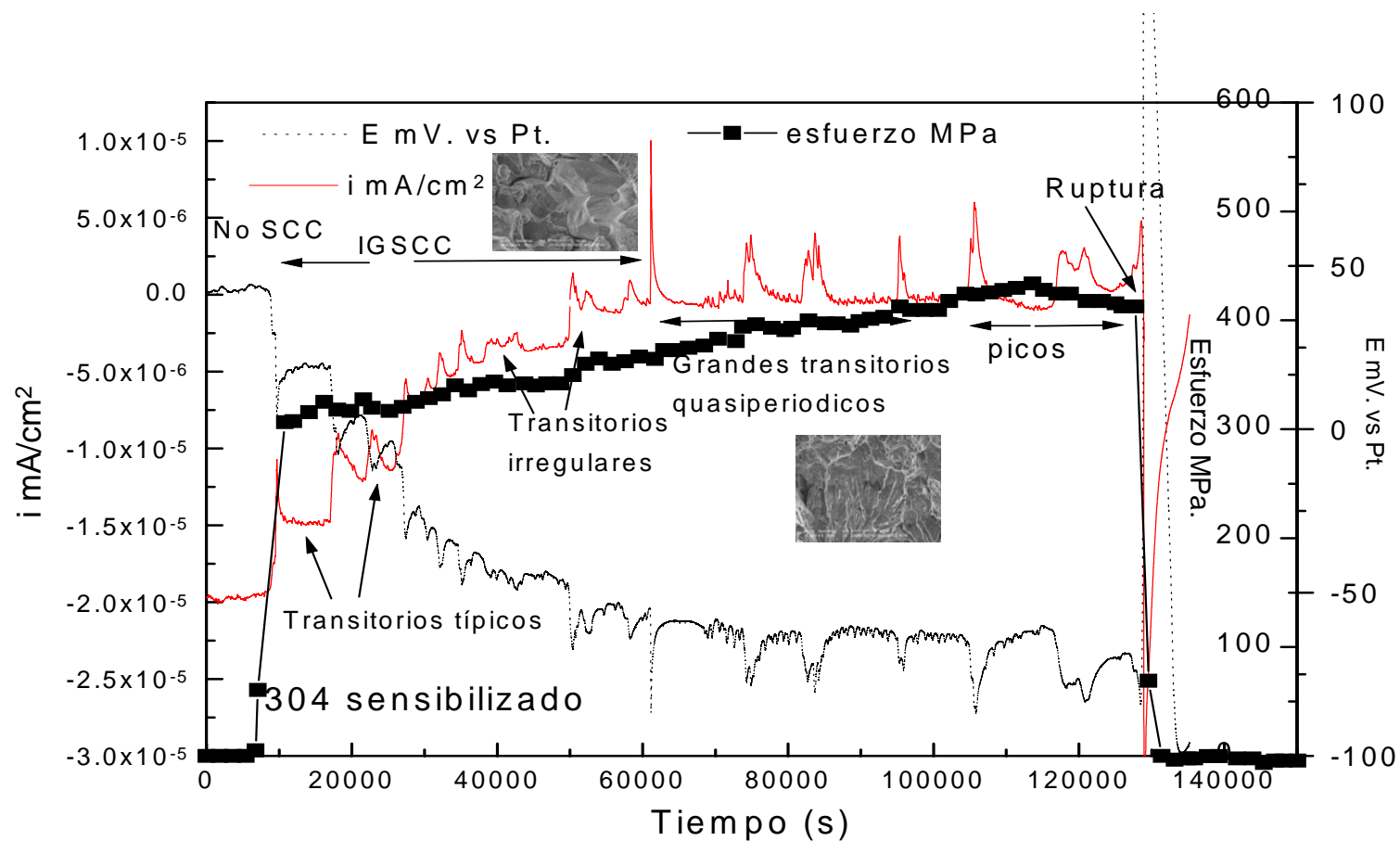
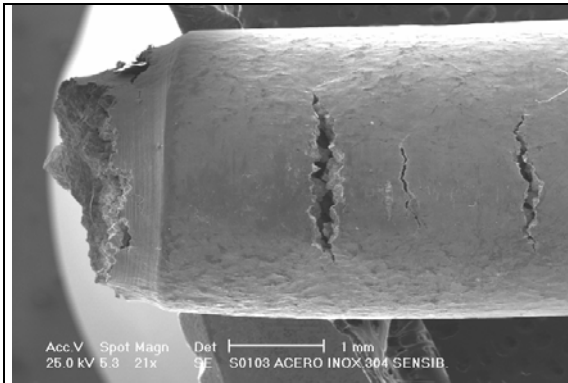
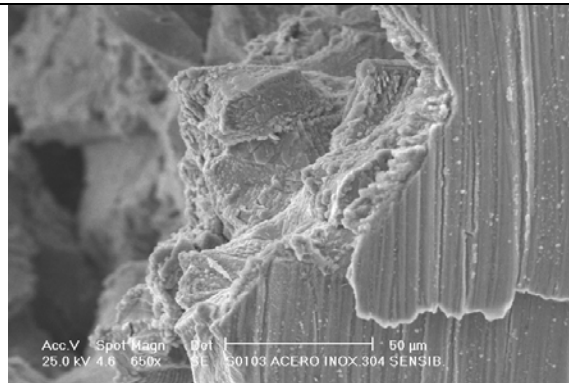


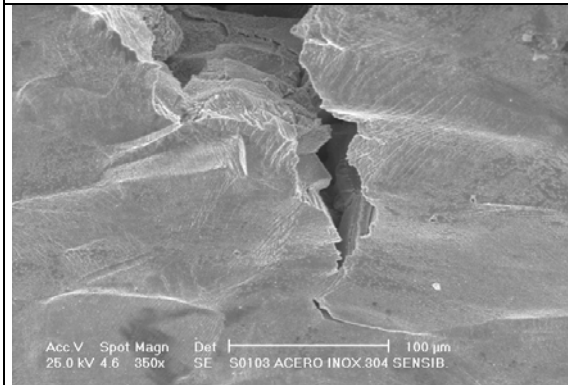
Figura 5.23 SSRT Acero inoxidable 304 sensibilizado 1 hora a 1050oC + enfriamiento al agua + 4 horas a 650oC + enfriamiento al agua.  $1E-6S-1$ , 288°C., 8MPa. de presión, 4000 ppb de oxígeno, (agua saturada por aire), conductividad de salida  $0.95\mu\text{S}/\text{cm}$ , conductividad de entrada  $0.06\mu\text{S}/\text{cm}$



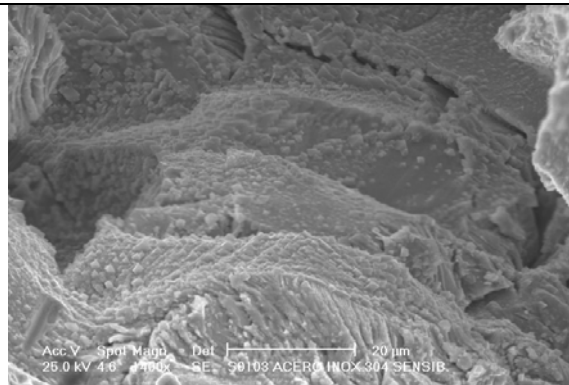
*Figura 5.24a) Vista transversal. Agrietamiento principal IGSCC y secundario.*



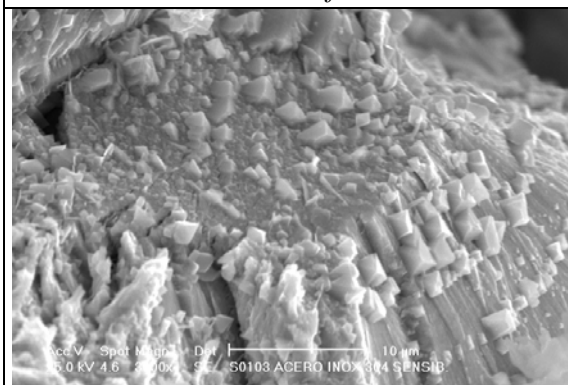
*Figura 5.24b) Vista transversal. Agrietamiento principal IGSCC.*



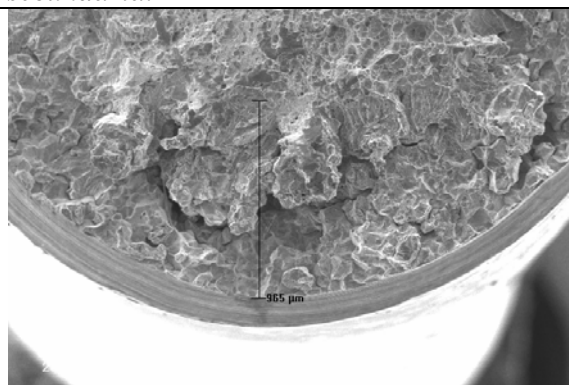
*Figura 5.24 c) Extremo de una grieta secundaria mostrando deformación*



*Figura 5.24 d) Interior de la grieta secundaria.*



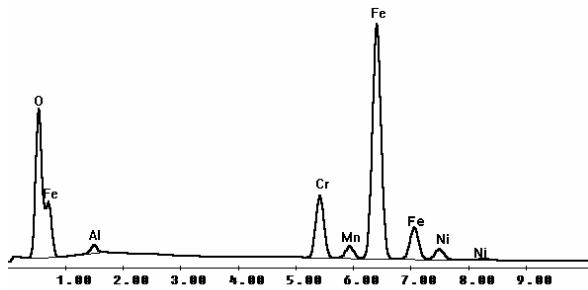
*Figura 5.24 e) Detalle del interior, mostrando líneas de deslizamiento.*



*Figura 5.24 f) Vista Transversal mostrando IGSCC*

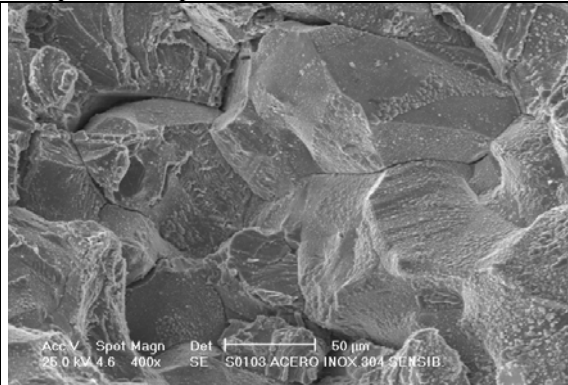
## Capítulo 5 Resultados y discusión

D:\USR\CMATERIA\S0103L4P.spc  
 Label A: S0103304 A. INOX. SENSIBILIZADO PRODUCTO DE CORROSION ININ'2004

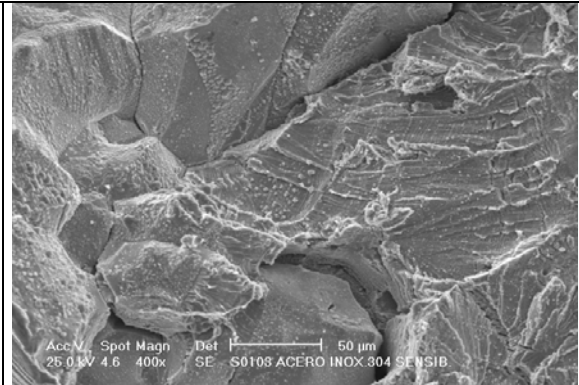


Element	Wt %	At %
O K	28.12	56.92
AlK	1.76	2.11
CrK	9.29	5.79
MnK	0.89	0.52
FeK	55.92	32.43
NiK	4.03	2.22
Total	100	100

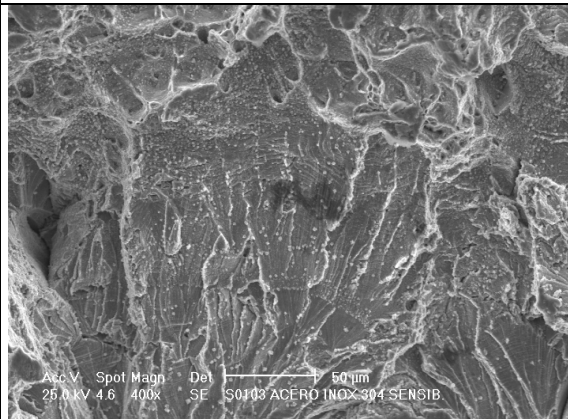
*Espectro EDS de los productos de corrosión encontrados en la grieta, Figura 5.24 e) y composición química de los mismos.*



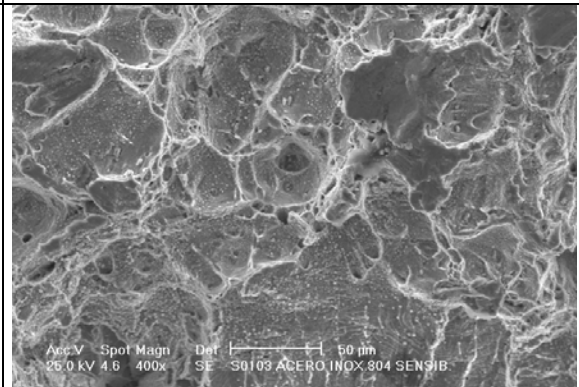
*Figura 5.24 g) Detalle de la IGSCC*



*Figura 5.24 h) Detalle de transición de IGSCC a TGSCC*



*Figura 5.24 i) TGSCC, con ligeras marcas de abanico.*



*Figura 5.24 j) Fractura dúctil en el centro de la probeta.*

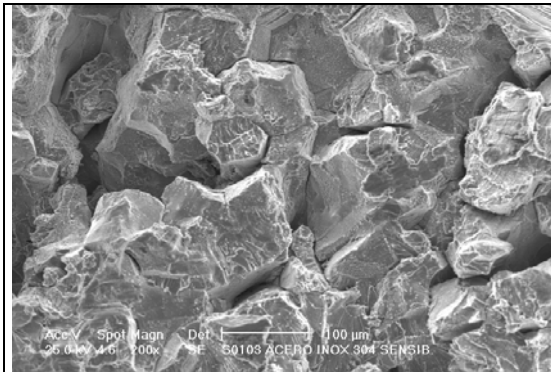


Figura 5.24 k) Morfología Intergranular.

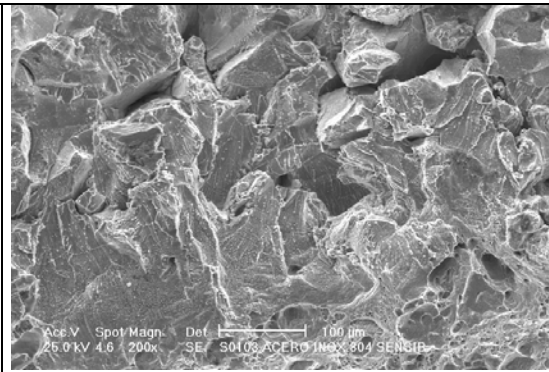


Figura 5.24 l) Transición Intergranular-Transgranular.

La figura 5.25e muestra un ejemplo de estos transitorios y estos se asociaron al agrietamiento transgranular continuo, o con pocas marcas de abanico

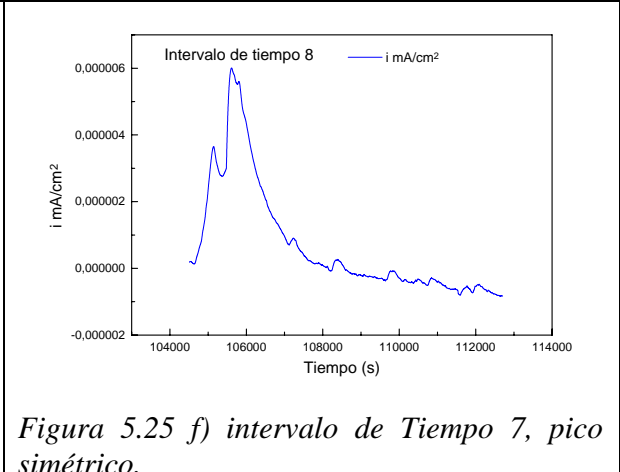
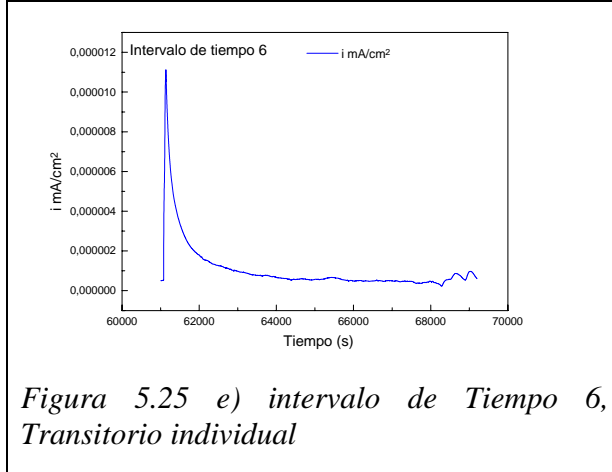
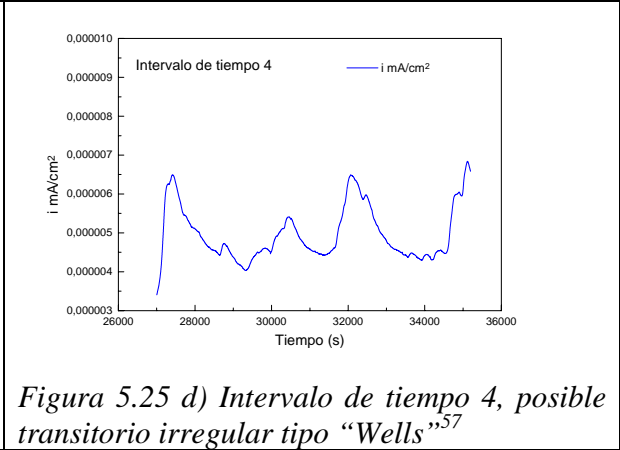
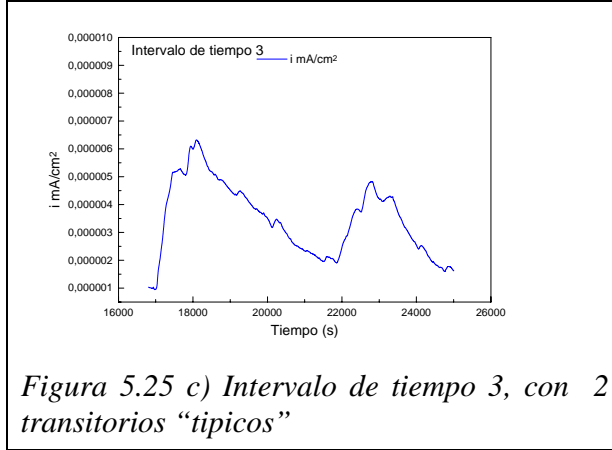
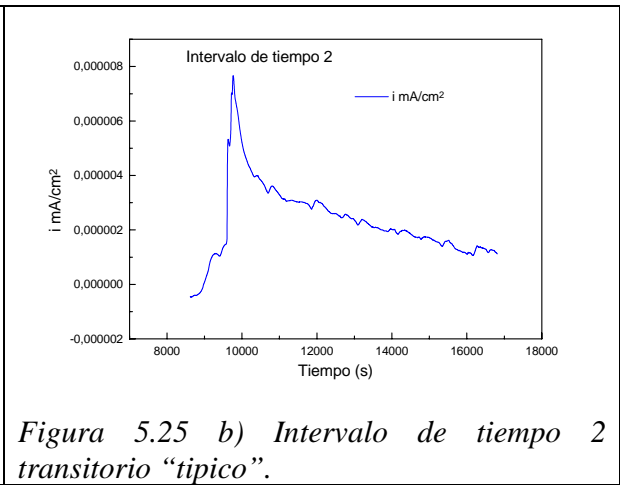
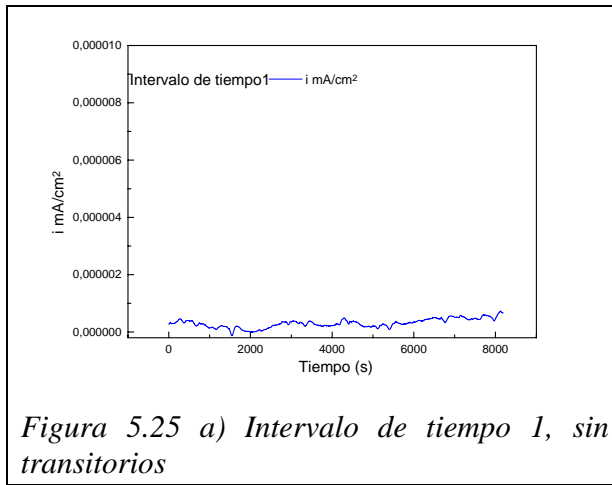
Es difícil definir donde termina este proceso, pero alrededor de los 116 965 s, los transitorios cambian de ser muy agudos a unos picos simétricos mas lentos y los valores de corriente y voltaje permanece en los valores anteriores. Estos se pueden asociar al proceso de estricción de la probeta. Ejemplo de este tipo de transitorio se muestran en la figura 5.25 f.

Al presentarse la ruptura, las señales de densidad de corriente presentan un salto en la dirección negativa y el potencial un salto en la dirección positiva. La fractura finalmente presenta en el centro de la probeta, microcavidades típicas de la fractura dúctil, como se muestra en la figura 5.24 j.

Las cargas de disolución encontradas en este ensayo concuerdan con las reportadas por Wells *et. al*<sup>57</sup>. para agrietamiento de acero 304 sensibilizado en medio 10 ppm ( $9 \cdot 10^{-5}$  M) de tiosulfatos ( $1-25 \mu\text{C}$ ), así como a los primeros transitorios en el trabajo de Stewart *et. al.*<sup>13</sup>. para aceros en agua desmineralizada a 288°C. ( $20-170 \mu\text{C}$ ).

La Tabla 5.5 presenta los intervalos de tiempo seleccionados con los tipos de transitorios presentes en el acero 304 Sensibilizado  $1\text{E}-6\text{s}^{-1}$ .

Capítulo 5 Resultados y discusión



## Capítulo 5 Resultados y discusión

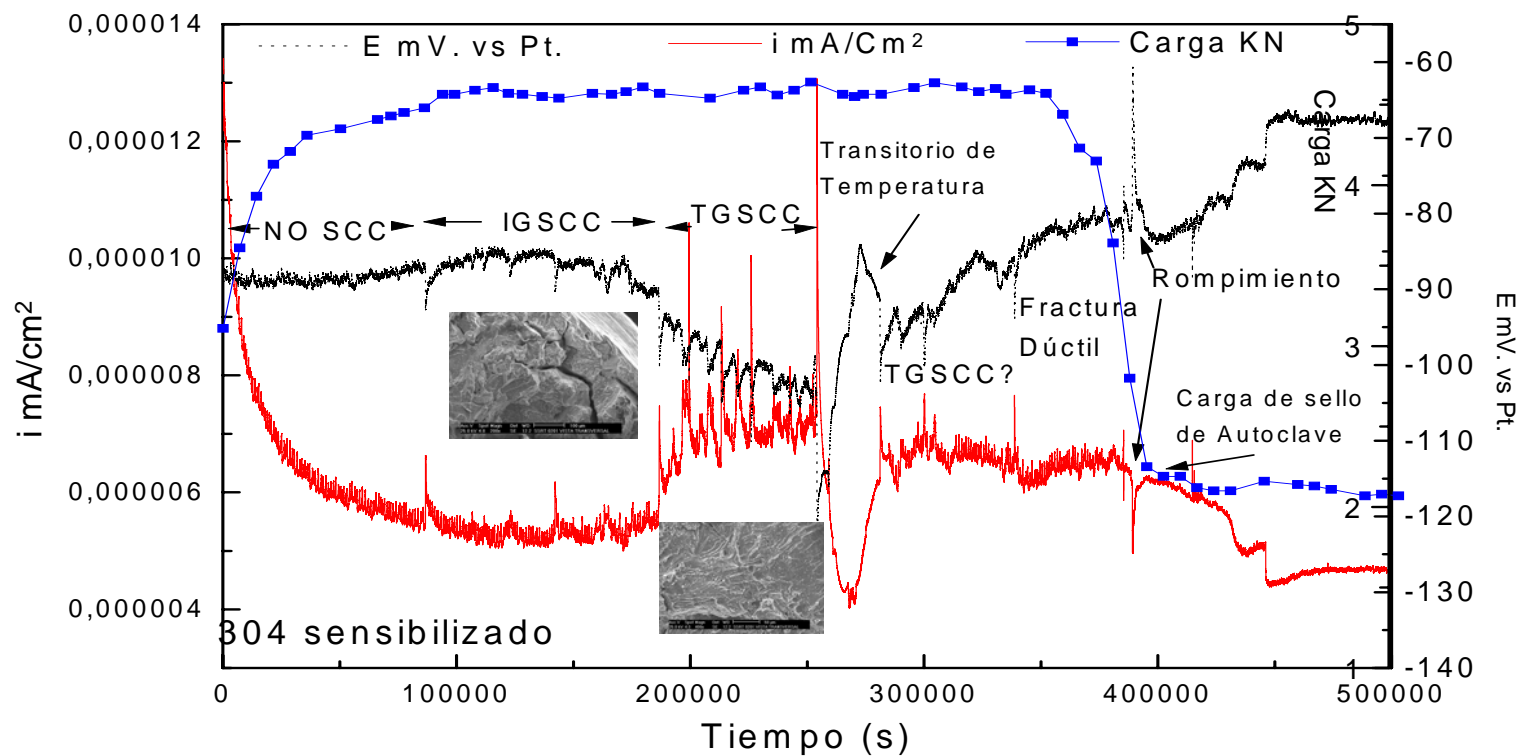
Tabla 5.5 Tipos de Transitorios presentes en el acero 304 Sensibilizado  $1E-6s^{-1}$ ,

Intervalo de Tiempo	Comentario.	td (s)	Tr (s)	Intensidad mA/cm <sup>2</sup>	Intensidad mV.	i*t Q C
1 Sin transitorios 0-8192s	Zona elástica	---	----	-----	-----	----
2 Típico 8619-16731s	Inicio de IGSCC	182s 3m	949s 15m.	6.19E-6	26	0.010 mC/cm <sup>2</sup> 28.2 E-6 C
3 Típico 168811-25003s	IGSCC Avance de grietas cortas	1076 17 m.	2472 41m	4.6E-6	23	0.013 mC/cm <sup>2</sup> 29.64E-6 C
4 Irregular 27003-35195s	IGSCC Avance entre facetas de granos	508	1654	4.3E-6	20	-----
5 irregular 37990-46182s	IGSCC avance entre facetas de granos	737 12 m	1091 18m	4.1	20	-----
6 Transitorio individual 61007-69199s	Zona Plástica Asociado a TGSCC continua	93	3341	5.43E-6	48	0.006 mC/cm <sup>2</sup> 16.92 E-6 C
7 Transitorio individual 74080-82272s	Zona Plástica Asociado a TGSCC continua	1143	4484	3.6E-5	31	0.0129 mC/cm <sup>2</sup> 36.3E-6 C
8 Pico simétrico 104512-112704	Asociada a estricción	631	10388	6.2E-6	16.92	0.007 mC/cm <sup>2</sup> , 20.02 E-6 C

### 5.4.3 Acero 304 Sensibilizado (velocidad de deformación $1.5 \times 10^{-7} s^{-1}$ ).

Los resultados de ruido electroquímico en densidad de corriente y potencial en la prueba *SSRT* de acero 304 sensibilizado en condiciones que simulan el ambiente de la envolvente del núcleo de reactores *BWR* (Agua desmineralizada a 288°C, 8 Mpa. de presión y saturada con oxígeno atmosférico), se muestran la figura 5.26, así como su registro de carga.

Las figuras 5.27 muestran las características de las fracturas encontradas en este ensayo.



Figuras 5.26 ) SSRT Acero inoxidable 304 sensibilizado 1 horas a 1050°C + enfriamiento al agua + 3 horas a 650°C + enfriamiento al agua. 288°C., 8Mpa. de presión, 2 870 a 9 659 ppb de oxígeno, (agua saturada por aire), conductividad de salida 0.57 a 0.49  $\mu$ S/cm, conductividad de entrada. 0.06  $\mu$ S/cm

## Capítulo 5 Resultados y discusión

En el intervalo de 0 a 85 570 s, se aprecia una caída exponencial de la corriente, desde  $1.25E-5$  mA/cm<sup>2</sup>, hasta alcanzar  $5.75E-6$  mA/cm<sup>2</sup>, y el potencial se mantiene relativamente constante en un valor alrededor de  $-88.4$  mV. Esto indica una pasivación y se puede asociar a la zona de no agrietamiento NO SCC. La figura 5.28 a muestra el intervalo de tiempo seleccionado en esta zona.

Desde los 85 570s hasta los 184, 445 s, se presentan una primera serie de transitorios en donde el potencial cambia muy poco de  $-88$  mV a  $86$  mV y donde la densidad de corriente se mantiene en un valor de  $5.75E-6$  mA/cm<sup>2</sup>, aunque en su transitorio mayor, alcanza valores de  $1.05E-5$  mA/cm<sup>2</sup>. Este intervalo se asocia por la evidencia fractográfica, al inicio del agrietamiento del tipo *IGSCC*. La figuras 5.28 b y c muestra este tipo de transitorio.

En el intervalo de los 184, 445 s hasta los 255, 180 s, se presentan una segunda serie de transitorios anódicos, de mayor intensidad y frecuencia y que presentan quasiperiodicidad. En este intervalo la densidad de corriente aumenta a  $7.15E-6$  mA/cm<sup>2</sup> y el potencial alcanza los  $-102$  mV. Esta segunda serie puede estar asociada al *TGSCC*, de acuerdo a la evidencia fractográfica. La figura 5.28 d y e muestran transitorios seleccionados en esta zona.

Posteriormente de los 255 180 s a los 283 080 s, se presentó un enfriamiento en la autoclave, que fue detectado en las series de tiempo en densidad de corriente y potencial. Al terminar este transitorio de temperatura, el sistema regresa a un valor de  $6.6E-6$  mA/cm<sup>2</sup> en densidad de corriente y a  $-97.63$  mV de potencial.

Al terminar este cambio en la temperatura, se presentan nuevos transitorios, pero es difícil asociarlos de nuevo a *TGSSC* o la fractura dúctil que se debe empezar a formar, en todo caso el sistema en densidad de corriente se mantiene aproximadamente constante, bajando ligeramente y el voltaje aumenta a  $-80.6$  mV, indicando una ligera pasivación.

La figura 5.28 f muestra uno de estos transitorios, asociados a la estricción del espécimen.

Al presentarse la ruptura del espécimen, la serie de tiempo en densidad de corriente detecta un salto en la dirección negativa y el potencial en la dirección positiva, detectando ambas este evento. En general en este ensayo, la intensidad del ruido de fondo casi es comparable con los transitorios.

La probeta ensayada presentó una grieta principal en la muesca y agrietamiento secundario tanto en la muesca como fuera de ella. (Figura 5.27 b).

La sección transversal muestra que el inicio fue por *IGSCC*. Este se observa en la figura 5.16 b,c y d aunque algunas facetas de granos presentan características de *TGSCC*.

Posteriormente se presenta una transición a *TGSCC* donde no se observa la formación de la morfología de abanico y es más bien una *TGSCC* del tipo 3 de acuerdo a Solomon<sup>60</sup> (Figura 5.27 d y f)



## Capítulo 5 Resultados y discusión

Finalmente en el centro de la probeta se presenta la fractura dúctil con microcavidades, como se muestran en la figura 5.27 g.

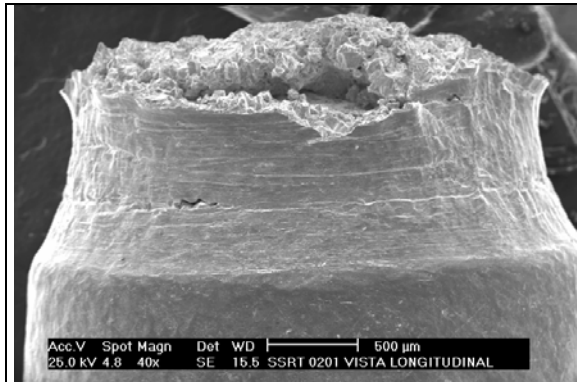


Figura 5.27 a) Vista longitudinal mostrando la fractura y agrietamiento secundario

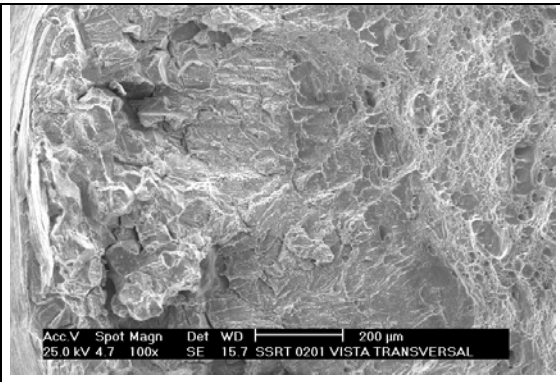


Figura 5.27 b) Vista transversal mostrando los tres tipos de morfología IGSCC+TGSCC+ fractura dúctil.

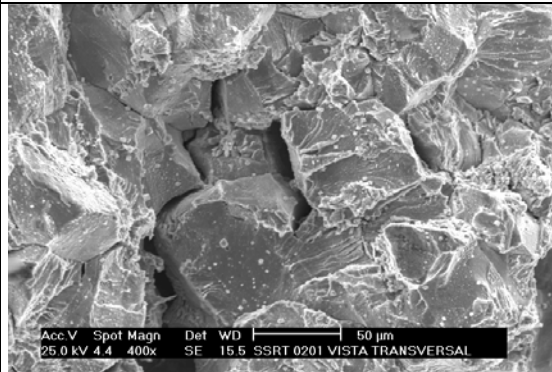


Figura 5.27 c) Detalle del inicio del IGSCC.

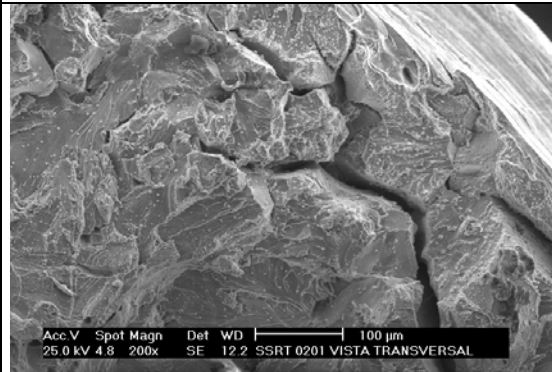


Figura 5.27 d) Detalle del inicio del IGSCC en otra zona

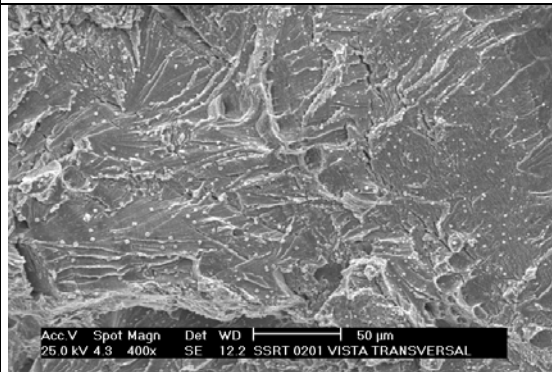


Figura 5.27 f) Detalle del final del TGSCC..

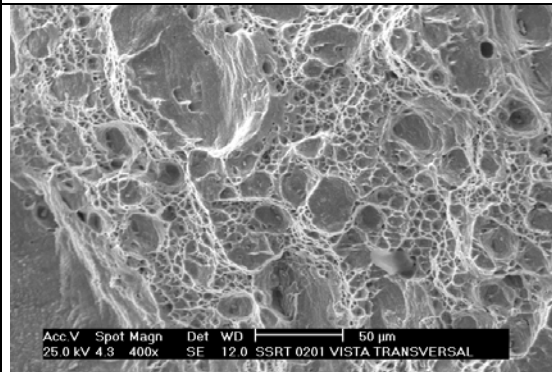
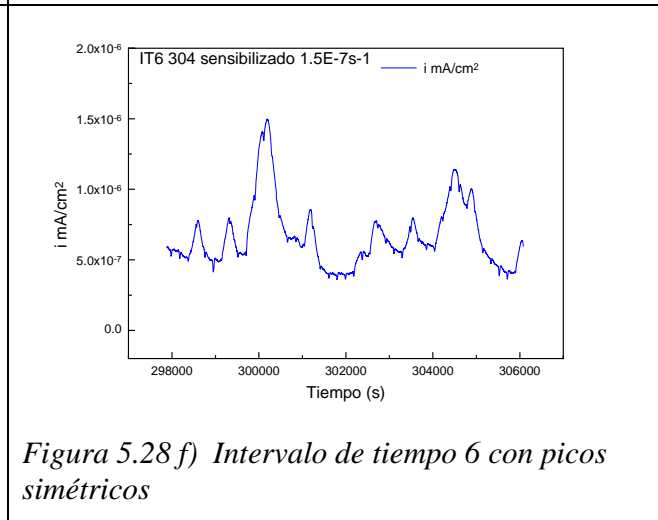
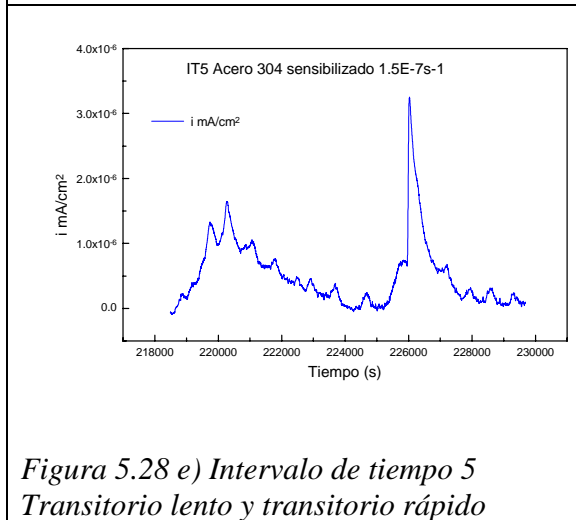
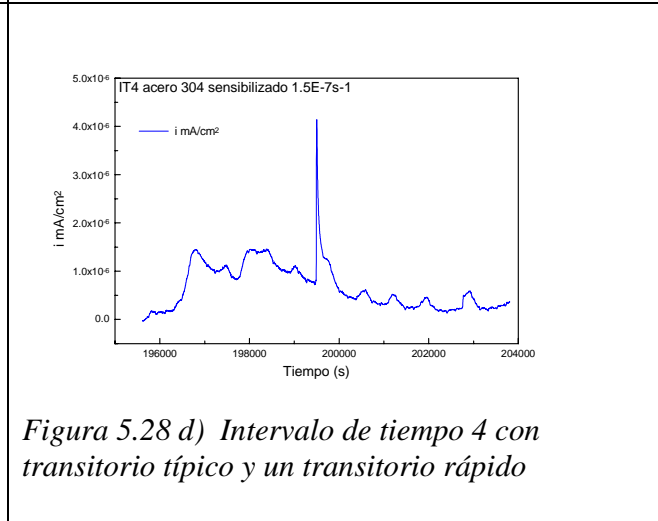
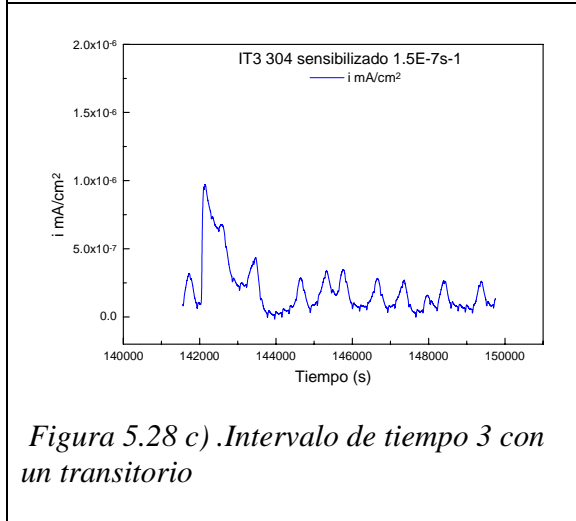
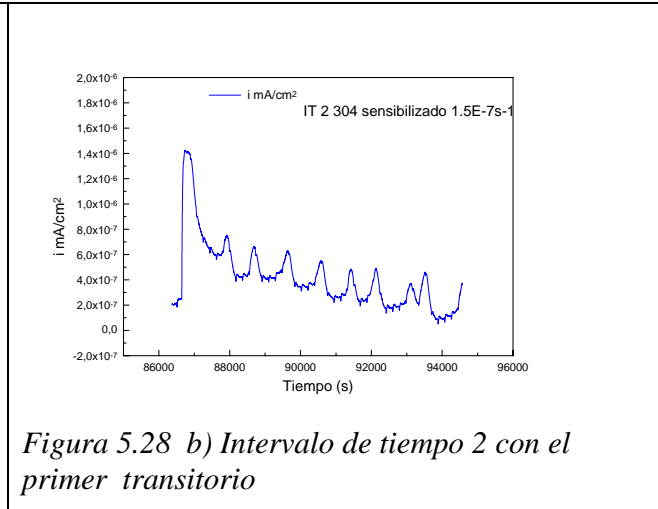
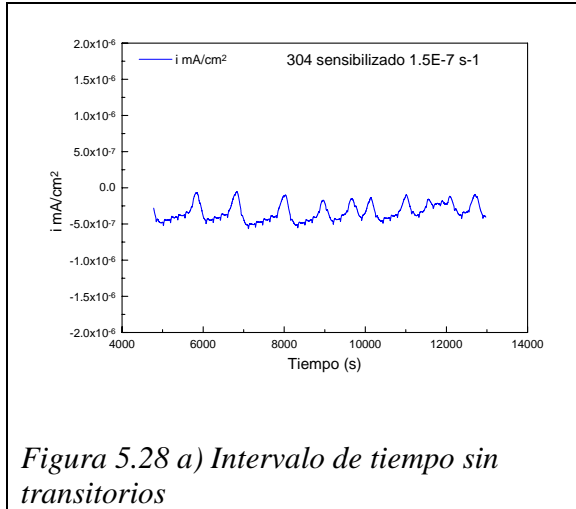


Figura 5.27 g) Detalle de la fractura dúctil con microcavidades en el centro de la probeta

Capítulo 5 Resultados y discusión



## Capítulo 5 Resultados y discusión

La tabla 5.6 muestra las características de de los diferentes tipos de transitorios presentados en esta prueba.

Tabla 5.6. Intervalos de Tiempo Acero 304 sensibilizado ensayado a 1.5E-7s-1 .

Intervalos de tiempo	Comentarios	td (s)	Tr (s)	Intensidad mA/cm <sup>2</sup>	Intensidad mV.	i*t Q
1 Sin transitorios 4781-12973s	Zona elástica Sólo pequeños transitorios periodicos de poca magnitud.	----	-----	-----	-----	-----
2 Transitorio 86373-94565s	Zona plástica. Asociado a Inicio de IGSCC	115	4401 73.3 (min)	1.1E-6	6	0.0044mC/cm <sup>2</sup> 12E-6C
3 141557-149749s	Transitorio algo irregular asociado a IGSCC	115	1644 26.8 (min)	0.95E-6	5	0.0007mC/cm <sup>2</sup> 2.0E-6 C
4 195615-203807s	Transitorio lento y rápido asociado a TGSCC	545  25	4657 77.6 (min)  519	1.3E-6	7.5	0.005mC/cm <sup>2</sup> 14.1E-6C
5 218493-229685s	Transitorio lento y rápido Asociado a TGSCC	1114  32	4487  1686	1.3E-6  3.0E-6	10.3	0.005 mC/cm <sup>2</sup> 14.1E-6C
6 Pico simétrico 297887-306079s	Asociados a la Transición a fractura dúctil.	523	523	0.98E-6	7.5	0.001mC/cm <sup>2</sup> 2.8E-6C

## Capítulo 5. Resultados y discusión.

### 5.4.4 acero 304 sensibilizado detenida a 0.446 mm, velocidad de deformación $1.5 \times 10^{-7} \text{s}^{-1}$ .

Los resultados de ruido electroquímico en densidad de corriente y potencial son mostrados en la figura 5.29 para un acero 304 sensibilizado, ensayado a una velocidad de deformación aparente de  $1.5 \times 10^{-7} \text{s}^{-1}$ , y detenida a 0.446 mm.

Las figuras 5.30 muestran que el espécimen presenta una grieta principal, con morfología en zig-zag, que al parecer avanza entre las fronteras de grano, del tipo *IGSCC*. Esta grieta llega a presentar ramificaciones, y productos de corrosión que corresponden a óxidos de FeNiCr.

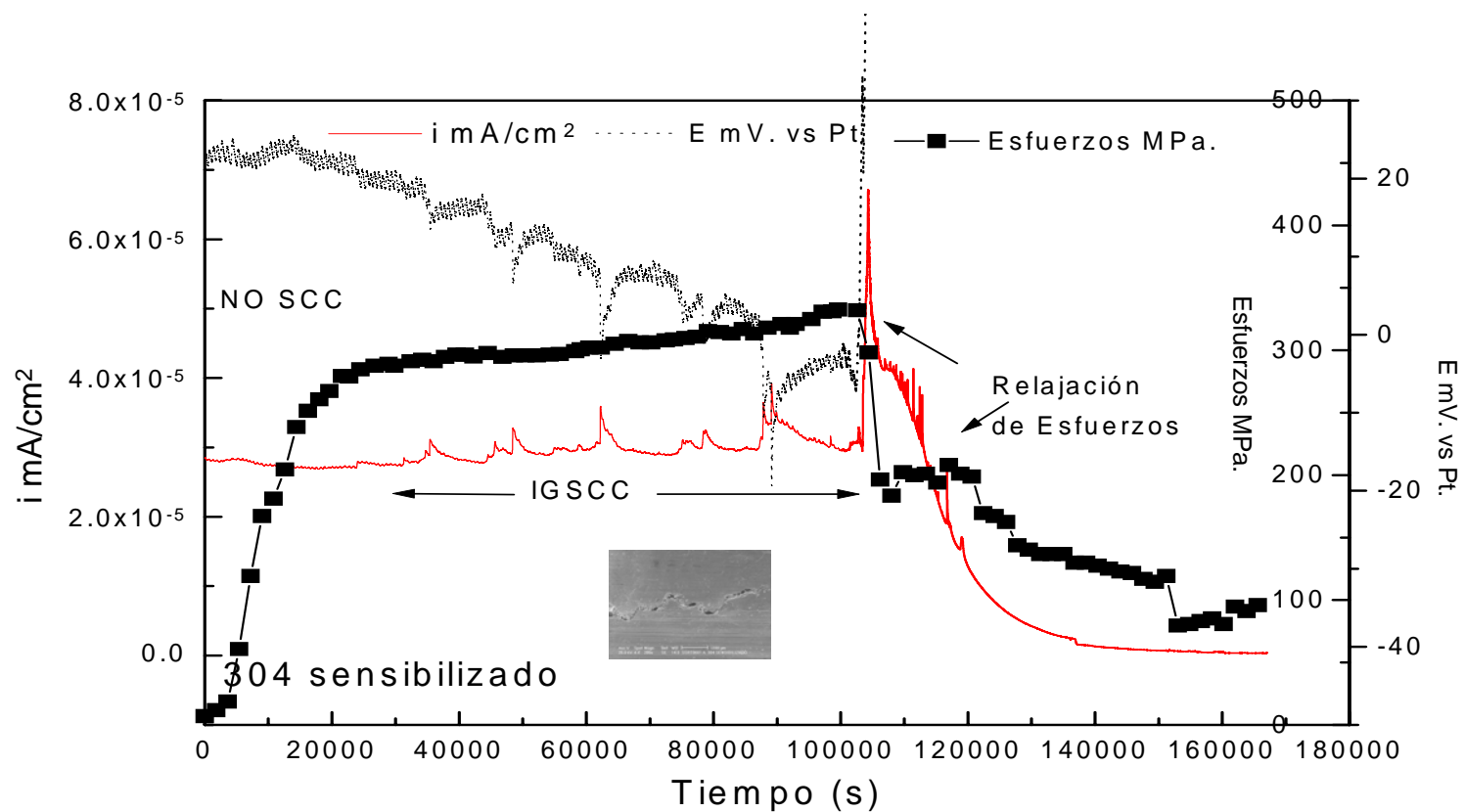
Desde el inicio de la prueba hasta los 24 140 s, la señales en densidad de corriente se mantiene aproximadamente constante en un valor de 2.80 a  $2.67 \text{E-}5 \text{ mA/cm}^2$ . La señal de potencial tiene un ligero descenso de 22 mV a 20 mV vs Pt. Esta zona no presenta transitorios, por lo que se puede asociar a una zona de no agrietamiento NO SCC. La figura 5.31 a muestra un intervalo de tiempo en esta zona.

De los 21, 140 s hasta la detención de la prueba, se presentan transitorios anódicos en las series de tiempo en densidad de corriente y potencial, cuyo intervalo empieza con un escalón y posteriormente los transitorios. Durante este intervalo, la densidad de corriente sigue con el mismo valor base, pero en los transitorios se alcanzan valores de  $3.7 \text{E-}5 \text{ mA/cm}^2$ . El potencial sufre un desplazamiento a valores más negativos de 20 a  $-5.63 \text{ mV}$ ., lo que indica cierta activación. Esta etapa se puede asociar al agrietamiento *IGSCC*, de acuerdo a la microscopía electrónica de barrido de las caras laterales de esta probeta.

Las figuras 5.31 b y d muestran ejemplos de estos transitorios. Posteriormente estos transitorios parecen superponerse unos a otros y aumentan en intensidad. La figura 5.31 e muestra dos transitorios traslapados dentro del mismo intervalo de tiempo 4, o lo que posiblemente podría ser un transitorio “irregular”.

Al detener la prueba, las señales de potencial y densidad de corriente presentan un salto en la dirección positiva, a diferencia de lo encontrado cuando se presenta la ruptura. Al detenerse el ensayo, la probeta sufre de una pasivación, reflejada en la disminución del valor de la densidad de corriente.

Los transitorios presentes están en el intervalo de las cargas de disolución reportadas por Stewart et. al<sup>13</sup> para acero 304 sensibilizado en un medio similar, como se muestra en la tabla 5.



Figuras 5.29) Series de tiempo de Ruido Electroquímico en Corriente y Voltaje SSRT, acero inoxidable 304 sensibilizado 1 horas a 1050oC + enfriamiento al agua + 4 horas a 650oC + enfriamiento al agua. Detenida a 0.446 mm. 288°C., 8MPa. de presión, 8.351 a 7.113 ppm de oxígeno (agua saturada con aire), conductividad de salida 0.49 a 0.52  $\mu\text{S}/\text{c}.$ , conductividad de entrada 0.06  $\mu\text{S}/\text{cm}.$

Capítulo 5. Resultados.

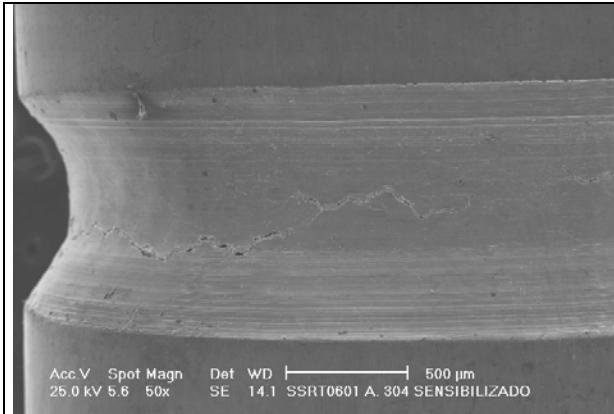


Figura 5.30 a) Vista lateral mostrando la grieta principal.

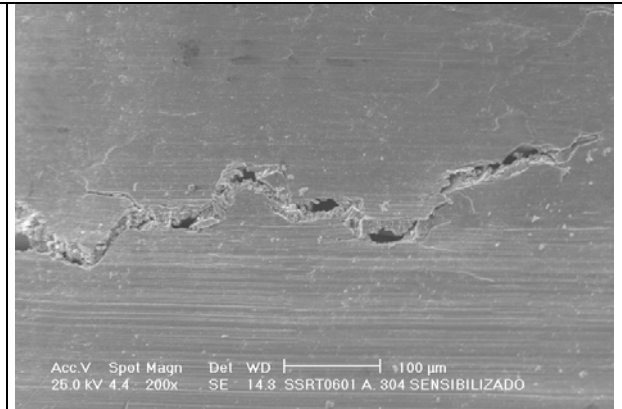


Figura 5.30 b) Vista a mayores aumento

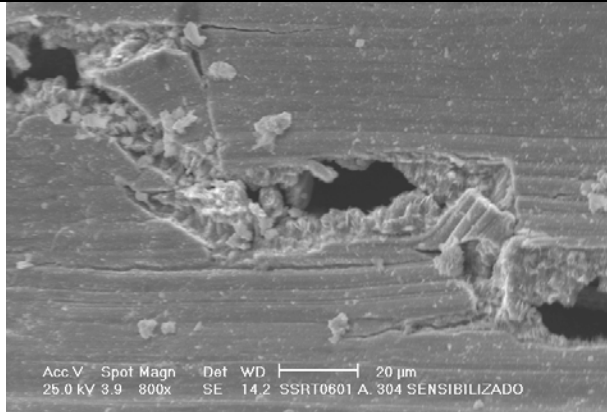


Figura 5.30 c) Ramificaciones de la grieta

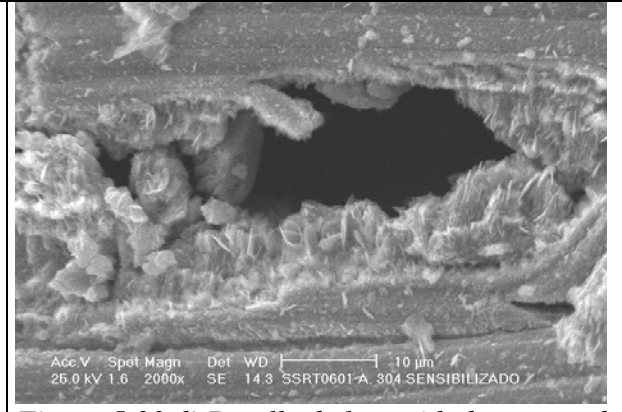


Figura 5.30 d) Detalle de la cavidad, mostrando cristales.

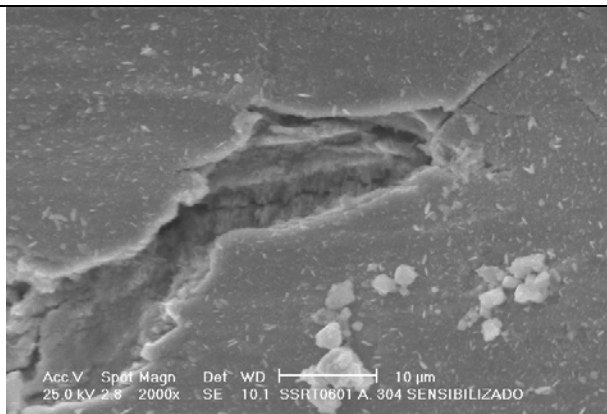


Figura 5.30 f) Detalle de un extremo de la grieta.

Element	Wt %	At %	K-Ratio
O K	18.4	41.79	0.0805
AlK	7.25	9.77	0.0211
CrK	2.67	1.87	0.0318
FeK	69.74	45.38	0.6705
NiK	1.94	1.2	0.0165
Total	100	100	

Composición química por EDS de los cristales mostrados en el interior de la fractura

## Capítulo 5. Resultados.

Ya que este ensayo sólo se presenta una grieta principal que avanza hacia adentro de la probeta y en la dirección circunferencial, los transitorios estarían asociados entonces a longitudes del orden de facetas de grano ( $100\ \mu\text{m}$ ) como lo proponen Wells et. al.<sup>57</sup>, más que a una relación uno a uno entre los transitorios y grietas cortas, ya que aquí existen cerca de 8 transitorios para una sola grieta. Hay que recordar también que las grietas son tridimensionales y avanzan en zigzag entre las facetas de los granos, hacia adentro de la probeta y en la dirección circunferencial.

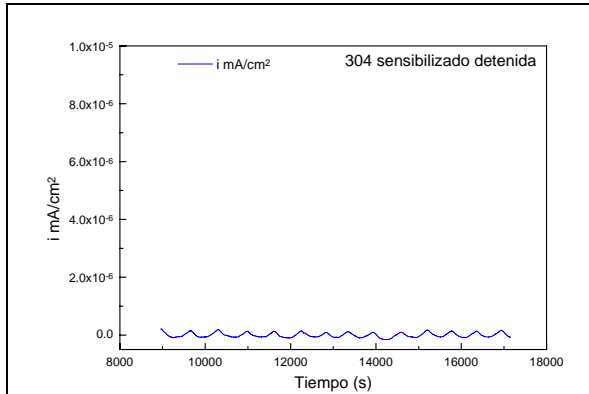


Figura 5.31 a) Primer intervalo de tiempo sin transitorios.

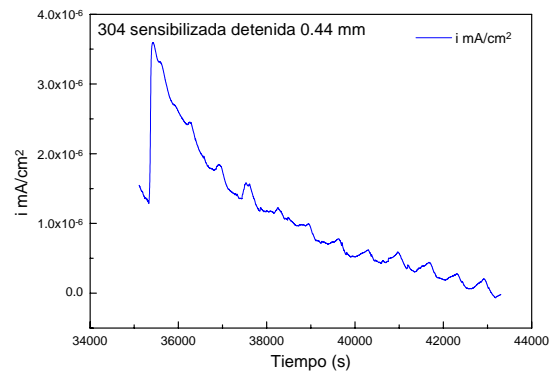


Figura 5.31 b) Intervalo de tiempo 2, mostrando transitorio "típico".

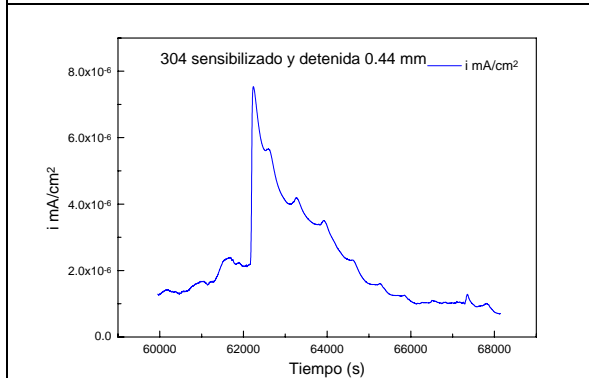


Figura 5.31 d) Intervalo de tiempo 3 mostrando transitorio "típico"

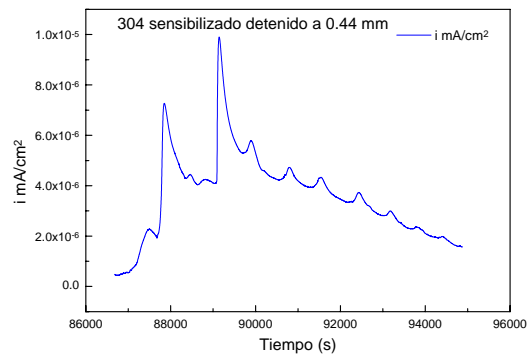


Figura 5.31 e) Intervalo de tiempo 4, superposición de dos transitorios o un transitorio "irregular".

Capítulo 5. Resultados.

Tabla 5.7 Tipos de Transitorios presentes en el acero 304 Sensibilizado ensayado a  $1.5E-7s^{-1}$  y detenida a 0.44 mm.

Intervalo de Tiempo	Comentario	td (s)	Tr (s)	Ampli. mA/cm <sup>2</sup>	Ampli. mV.	i*t Q C
1 8963-17155 s Sin transitorios	Zona elástica NO SCC	---	----	-----	-----	----
2 35109-30000s Transitorio típico	Zona Plástica Asociado a IGSCC	78s	7819s	2.25E-6	5	0.00831 mC/cm <sup>2</sup> 23.4E-6 C
3 59954-68146s Transitorio típico	Zona Plástica Asociado a IGSCC	52s	3948s	5.46E-6	12	0.0179 mC/cm <sup>2</sup> 50E-6C
4 86682-94874s 2 Transitorios típicos o un irregular	Zona Plástica Asociado a IGSCC	157 79	1128 1988	5.2E-6 5.72E-6	12 13	0.027 mC/cm <sup>2</sup> 76.1 E-6C

**5.4.4 Acero 304L Soldado y con T.T. de simulación de RIS.**

La figura 5.32 muestra las series de tiempo en densidad de corriente y potencial, así como también el registro de carga para el acero 304L soldado y con tratamiento térmico. de simulación de RIS. El acero sufre una activación de 0 hasta valores cercanos a  $1.5E-5$  mA/cm<sup>2</sup>, mientras que el potencial incluso tiende a subir, desde -20 mV vs. Pt., hasta 0 mV vs. Pt. Aunque después de los 125, 000 s, el potencial se activa y regresa a un valor promedio de -30 mV.

La fractografía de esta muestra se presenta en la figuras 5.33. La probeta presenta inicio de TGSCC orientada en columnas, con parches de zonas TGSCC con morfología de abanico, pero sólo en ciertas zonas de la periferia. En otras zonas se presenta la fractura dúctil con cavidades desde el borde la probeta, es decir el crecimiento del TGSCC no es uniforme en toda la periferia, si no en dos zonas opuestas. Es evidente los productos de contaminación por el proceso de soldadura.



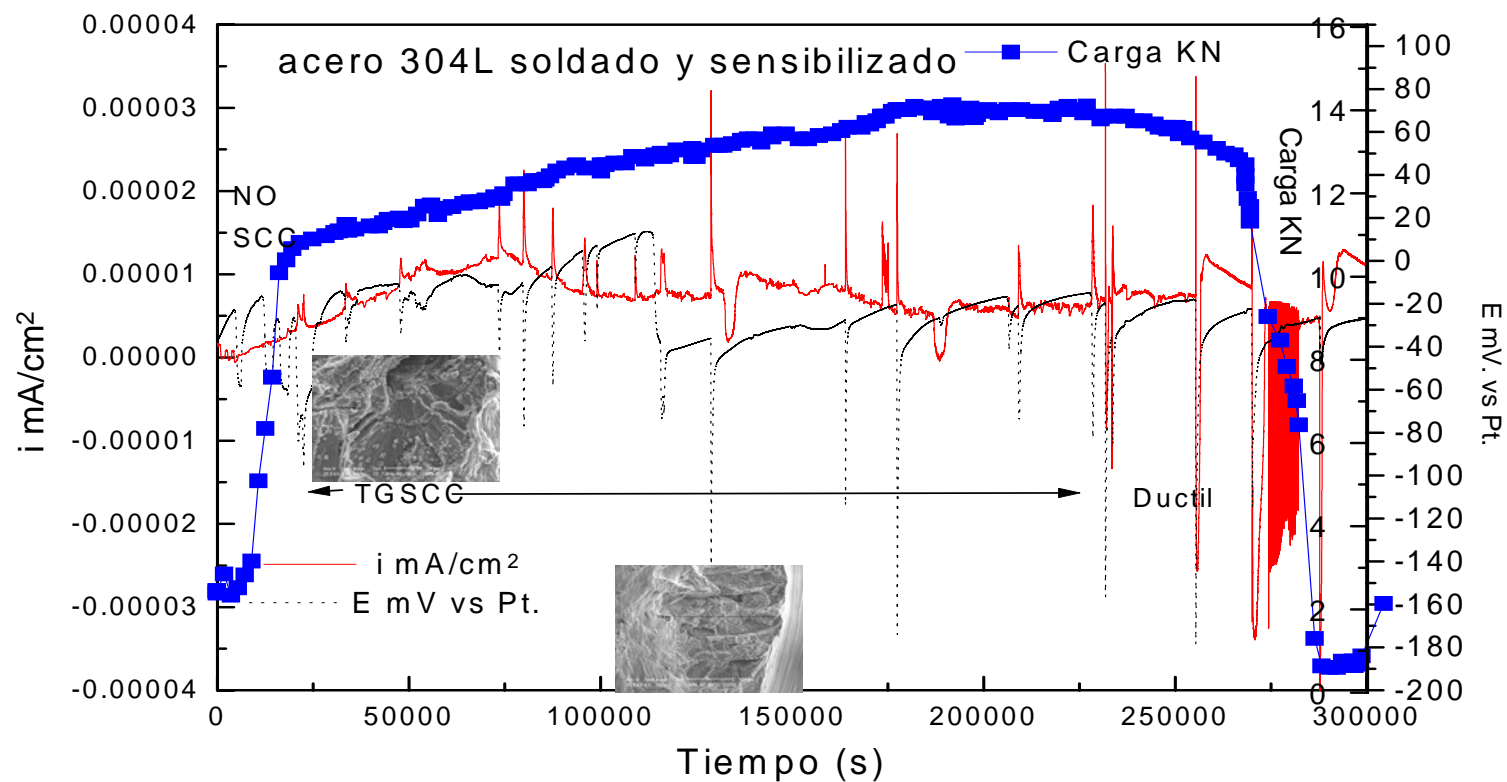
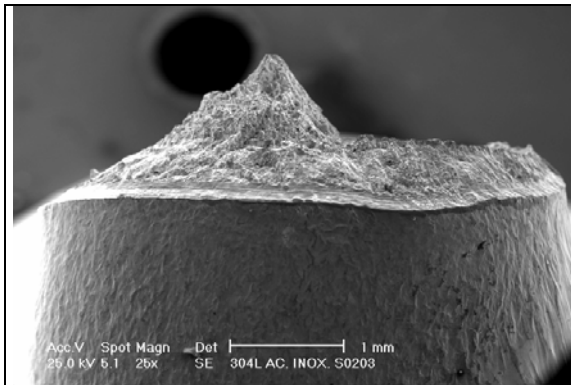
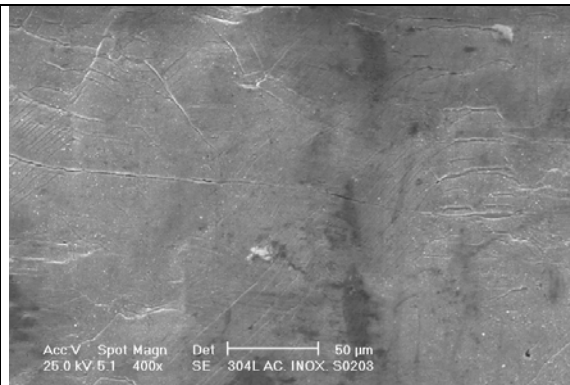


Figura 5.32 Prueba SSRT  $1E-6s^{-1}$ , Acero 304L soldado y con T.T. de simulación de RIS (29.75 hrs  $650^{\circ}C$  + enfriamiento al agua).  $288^{\circ}C$ , 8 Mpa. de Presión, 390-1580 ppb de Oxígeno (Agua saturada por aire), Conductividad de salida 1.19-1.09  $\mu S/cm$ . Conductividad de entrada 0.06  $\mu S/cm$ .

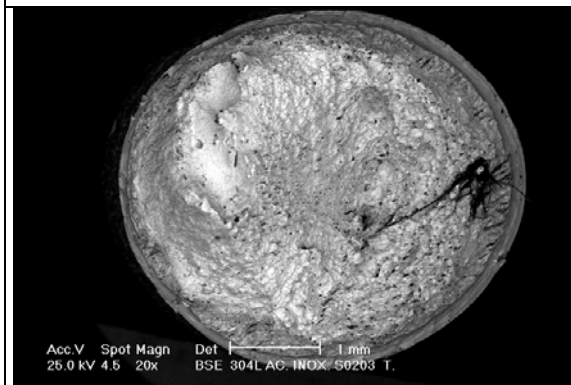
Capítulo 5. Resultados.



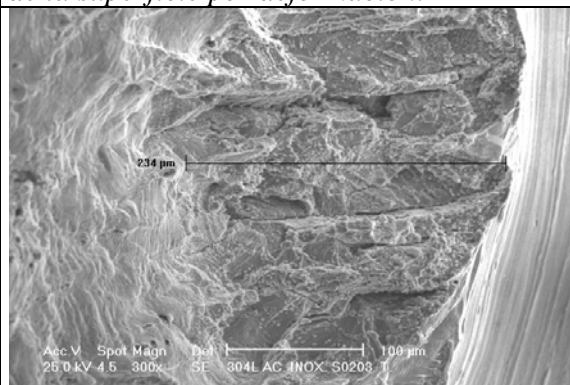
*Figura 5.33 a) Vista lateral mostrando fractura semicopa-semicono*



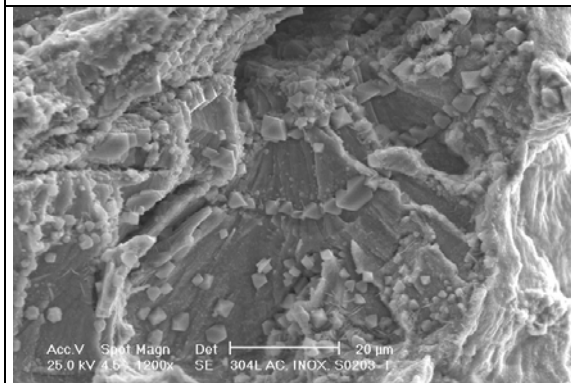
*Figura 5.33 b) Vista lateral mostrando ligero agrietamiento secundario y ruptura de la superficie por deformación.*



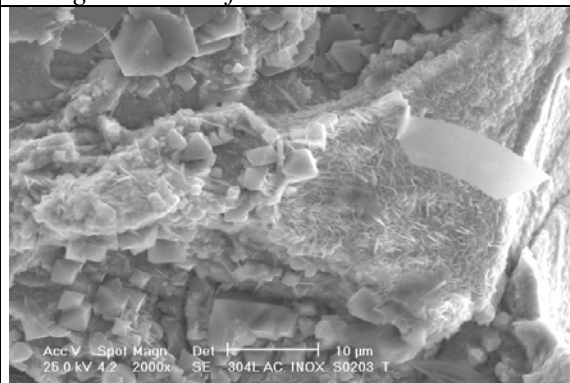
*Figura 5.33 c) Vista transversal.*



*Figura 5.33 d) Zona con fractura transgranular en forma orientada.*

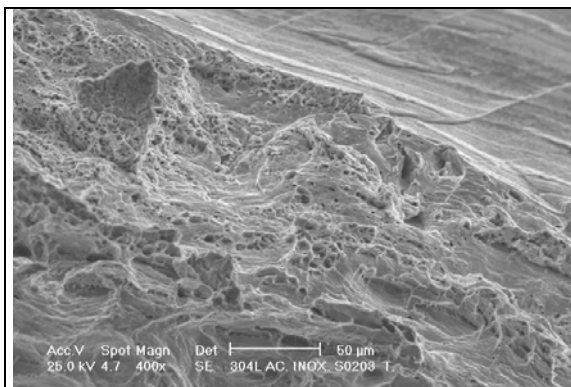
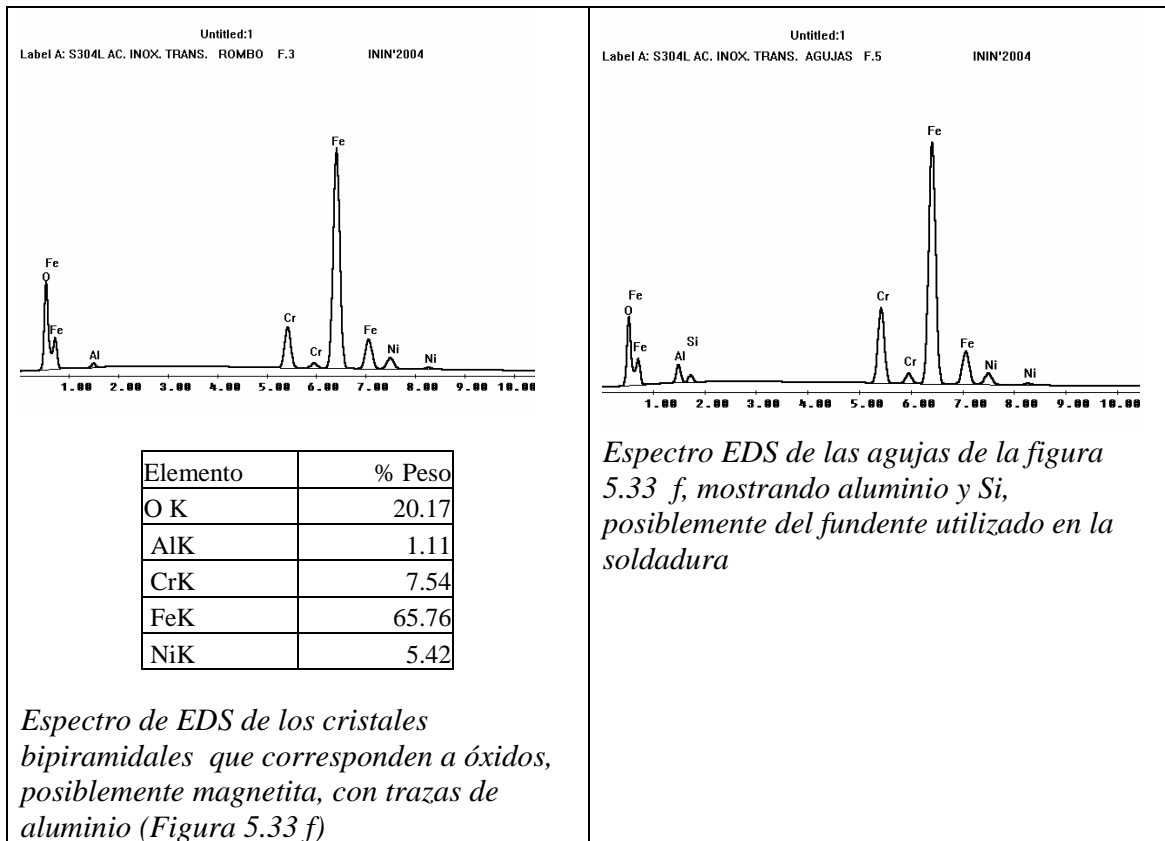


*Figura 5.33 e) Naturaleza transgranular de la fractura. (parches con morfología de abanico).*

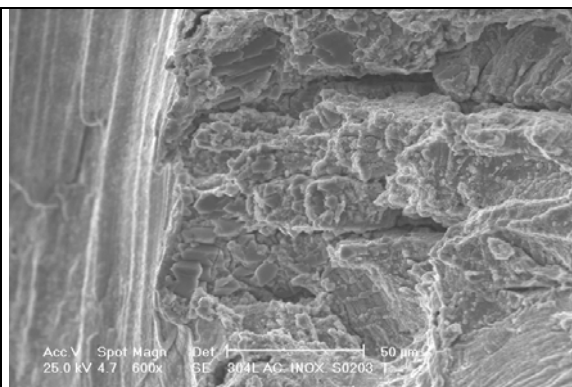


*Figura 5.33 f) Zona con agujas de productos de corrosión.*

Capítulo 5. Resultados.



*Figura 5.33 g) Vista transversal, zona con fractura dúctil en la superficie, con cavidades.*



*Figura 5.33 h), Vista transversal, fractura TGSCC.*

Capítulo 5. Resultados.

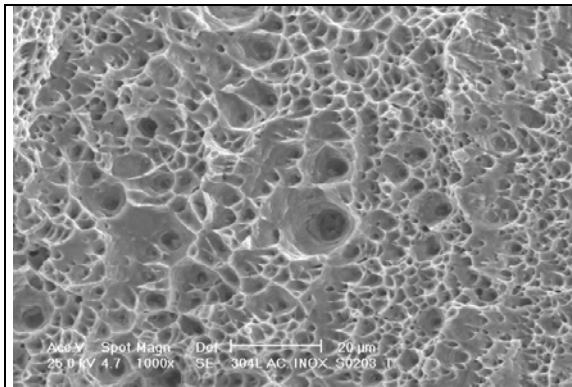


Figura 5.33 i) Zona dúctil en el cono de la probeta.

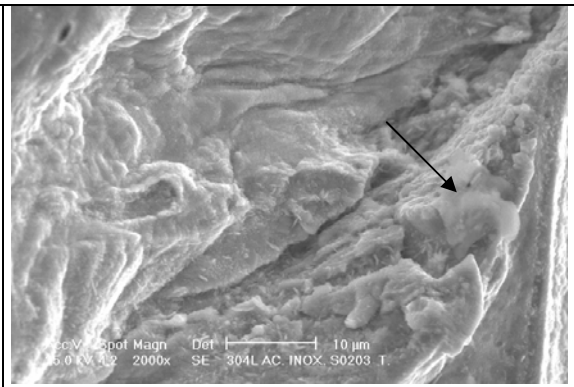
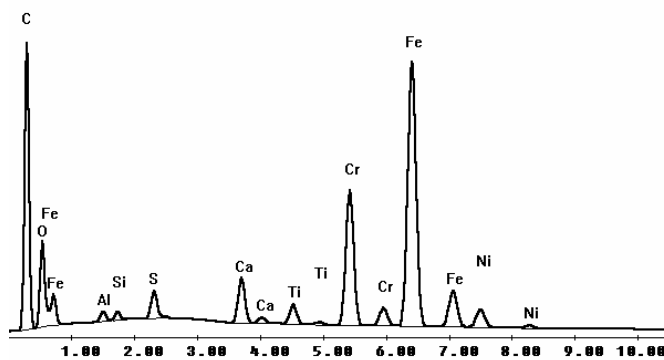


Figura 5.33 j) Fractura con partículas sobre la superficie

D:\USR\CMATERIA\ARGANIS\S304LT-6.spc  
 Label A: S304L AC. INOX. TRANS. GRUMO F.6 ININ'2004



C K	40.47
O K	14.97
AlK	0.56
SiK	0.41
S K	0.95
CaK	1.85
TiK	1
CrK	9.3
FeK	27.67
NiK	2.82

*Espectro EDS y composición química en % en peso de la partícula encontrada en la figura 5.33 j, mostrando Ti, Al, Si, S y C, proveniente posiblemente del fundente.*

En el intervalo de 0 hasta los 20,000s, se presenta la zona elástica, donde al principio existen ciertas fluctuaciones de en la densidad de corriente y fluctuaciones en el potencial, pero que no tienen correspondencia entre si, es decir cuando fluctua la corriente, no lo hace le potencial. Esta zona se designó como de no agrietamiento (NO SCC). La figura 5.34 a muestra el primer intervalo de tiempo sin transitorios significativos.

De los 20 000S hasta los 60,000 s se presenta una serie de transitorios con forma de “dientes”. La figura 5.34b., 5.34 c y 5.34 e son ejemplos de estos trasitorios. Estos pueden estar asociados al inicio del agrietamiento transgranular con morfología de abanico de corto avance o con pocas estrías como se muestran en la figura 5.33a.

De los 60,000s hasta los 70,000 s, existe un periodo en donde no se presentan transitorios.

## Capítulo 5. Resultados.

A partir de los 70,000 s, se presentan transitorios anódicos individuales, en donde la corriente alcanza valores de hasta  $2E-5$  mA/cm<sup>2</sup>, alternados con periodos de calma en una línea base de  $7.5E-6$  mA/cm<sup>2</sup>. El potencial se incrementa hasta valores de 15 mV.

En los 120,000s, se presenta una activación en el potencial el cual baja hasta -70 mV. y los transitorios de corriente cambian a picos.

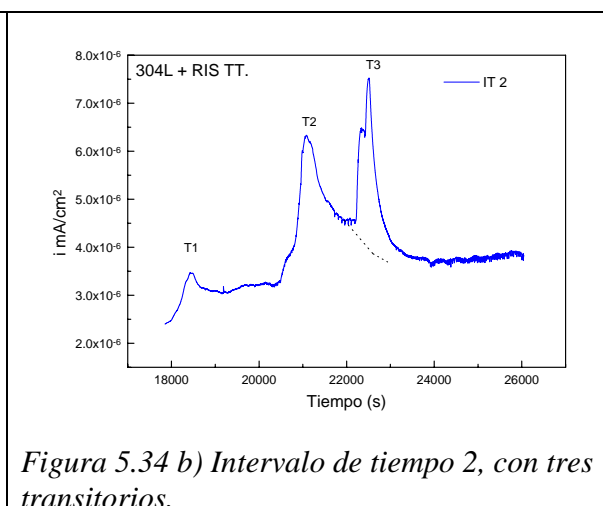
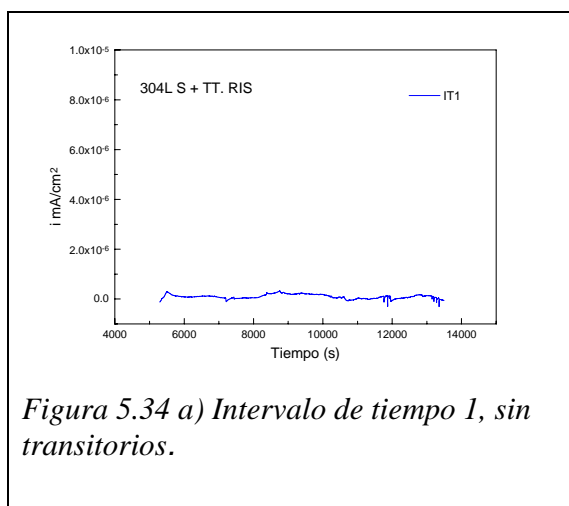
Posteriormente se presentan una alternancia de transitorios con activaciones rápidas, seguidos de recuperación exponencial, Estos transitorios son mucho más rápidos que los encontrados anteriormente, alternados con picos rápidos. (Figura 5.34 g). Estos pueden corresponder a la propagación del agrietamiento transgranular columnar o orientado, como se presenta en la figura 5.33a.

Al alcanzar los 230,000 s, se presentan pulsos catódicos, en corriente, con pulsos anódicos en potencial donde la corriente llega a a valores de  $-2.75E-5$  mA/cm<sup>2</sup>, y el potencial alcanza los -180 mV. en estos pulsos y sin embargo regresa a su línea base de -10 mV. (Figura 5.34i)

Posiblemente los picos catódicos estén asociados a reacciones de reducción en la superficie y en esta probeta se encontraron compuestos provenientes de los fundentes utilizados durante el proceso de soldadura, los cuales pueden reaccionar con el medio ambiente. Los picos simétricos se asociaron a la estricción previa a la fractura dúctil, aunque por la fractografía encontrada, esta probeta mostraba en el borde, fractura dúctil.

Al presentarse la ruptura se presenta en la densidad de corriente unas oscilaciones catódicas, mientras que el potencial presenta un salto anódico, correspondiente a la ruptura.

La tabla 5.8 muestra las características presentadas por los intervalos de tiempo seleccionados.



Capítulo 5. Resultados.

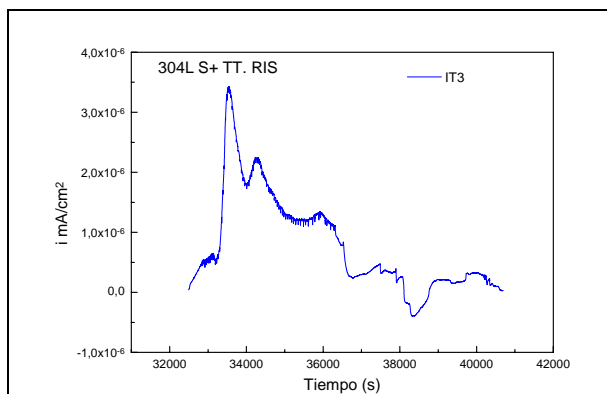


Figura 5.34 c) Intervalo de tiempo 3, Transitorio con tiempos de lentos.

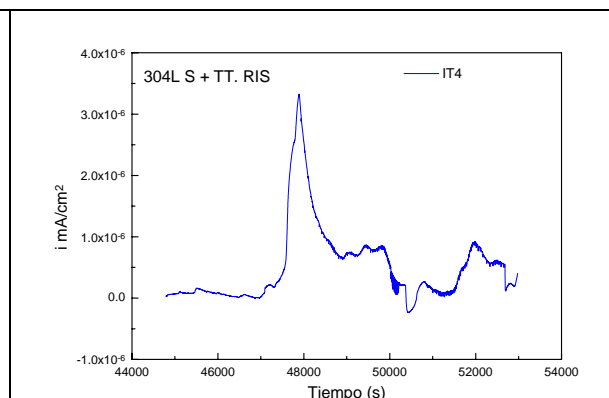


Figura 5.34 e) Intervalo de tiempo 4, Transitorio con tiempos de activación lentos.

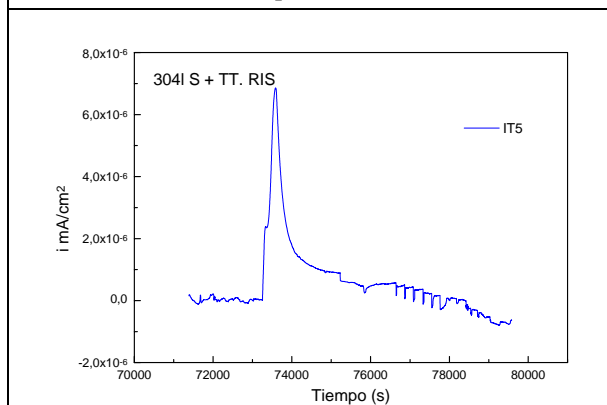


Figura 5.34 f) Intervalo de tiempo 5, Transitorio individuales quasiperiodicos

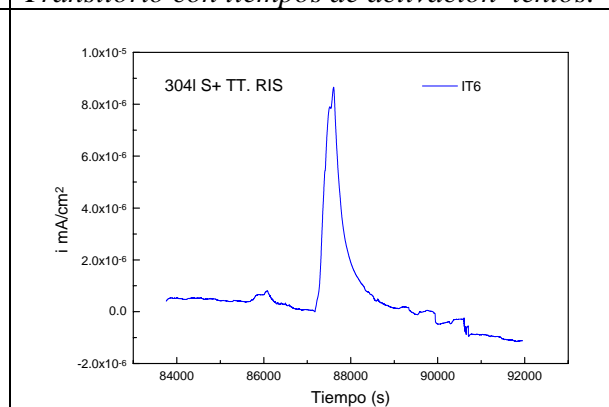


Figura 5.34 g) Intervalo de tiempo 6, transitorio mas simétrico

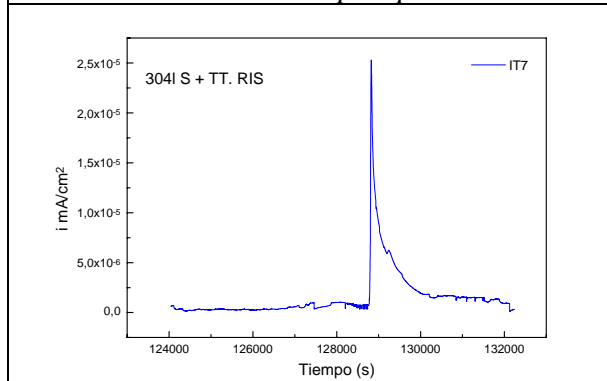


Figura 5.34 h) Intervalo de tiempo 7, transitorio individual.

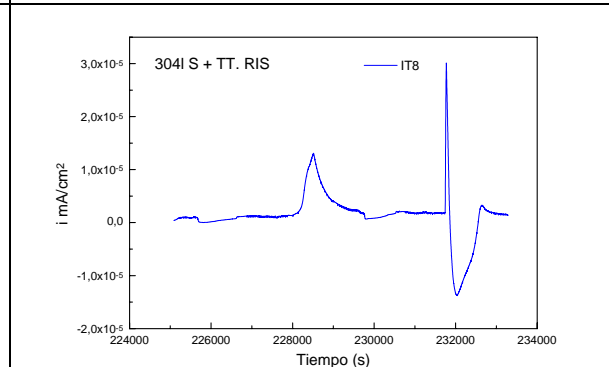


Figura 5.34 i) Intervalo de tiempo 8, pico simétrico y transitorio catódico..

Capítulo 5. Resultados.

Tabla 5.8 Intervalos de Tiempo Acero 304 L soldado con T.T. de simulación de RIS ensayado a  $1.E-6s-1$ .

Intervalos de tiempo	Comentarios	td (s)	Tr (s)	Ampli. mA/cm <sup>2</sup>	Ampli. mV.	i*t Q
1 Sin transitorios 5297-13489s	Zona elástica Sólo pequeños transitorios periódicos de poca magnitud.	----	-----	-----	-----	-----
2 Transitorio 17854-26046s	Tres transitorios, asociados a agrietamiento de abanico con pocas estrías o uno en forma de “dientes”	522 680 261	340 967* 1308	0.1E-6 3E-6 3.7E-6	46	1 mQ/cm <sup>2</sup> 5 mQ/cm <sup>2</sup>
3 32496-40688s	Transitorio individual deformado	259	3078	3.2E-6	24	8.9 mQ/cm <sup>2</sup>
4 44817-53081s	Transitorio Individual deformado	549	1072	2.8E-6	23	6.6 mQ/cm <sup>2</sup>
5 71388-79580s	Transitorio Individual	374	1525	6.8E-6	41.4	4.3 mQ/cm <sup>2</sup>
6 83756-91948s	Transitorio Individual	497	14396	8.4E-6	53.45	7.5 mQ/cm <sup>2</sup>
7 132238-124046s	Transitorio Individual agudo	52.6	1360	25E-6	81	9.9 mQ/cm <sup>2</sup>
8 225089-233281s	Pico Simétrico y transitorio catódico-anódico	550	732	12E-5	64.5	8.3 mQ/cm <sup>2</sup>

### 5.5 Diferencia de Potencial con respecto al Pt.

Los ensayos de los especímenes con muesca, muestran diferentes valores de diferencia de potencial con respecto al electrodo de Pt utilizado como sensor.

Esto indica que los ensayos no se realizaron en condiciones exactamente idénticas, debido a los diferentes tiempos de acondicionamiento y a la diferencia en la conductividad de salida, pese a que la conductividad de entrada se mantuvo constante, así como la saturación de oxígeno mediante aire atmosférico (aproximadamente 4000 ppb). La figura 5.35 muestra las diferentes posiciones con respecto al potencial de Pt. de los diferentes ensayos realizados. Cabe aclarar que el Pt no es estrictamente hablando un electrodo de referencia.

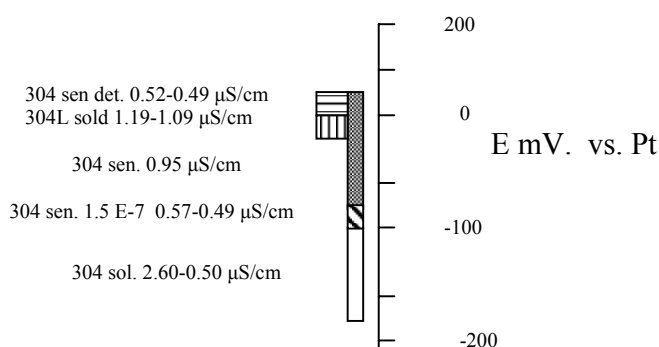
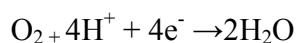
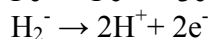
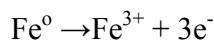


Figura 5.35 Posición relativa de los diferentes ensayos respecto al electrodo de Pt. usado como sensor y conductividades de salida.

El potencial electroquímico de corrosión del acero, depende de las reacciones de oxidoreducción presentes en el medio de la autoclave. Así se tiene la reducción de oxígeno disuelto.



Y las reacciones de oxidación



Para cada una de estas reacciones, la corriente esta dada por la ecuación de Buttler-Volmer tomando en cuenta le transporte de masa hacia ( $i_{\text{lim},r}$ ) y desde ( $i_{\text{lim},f}$ ) el electrodo<sup>78</sup>.

$$i_{R/O} = \frac{e^{(E-E^e_{R/O})/ba} - e^{-(E-E^e_{R/O})/bc}}{\frac{1}{i_{o,R/O}} + \frac{1}{i_{\text{lim},f}} e^{(E-E^e_{R/O})/ba} - \frac{1}{i_{\text{lim},r}} e^{-(E-E^e_{R/O})/bc}} \dots 5.1$$

Y el potencial electroquímico de corrosión será aquel valor de E, en el cual el valor de la corriente total es cero.



Capítulo 5. Resultados y discusión.

$$\sum_{j=1}^n i_{R/O}, j(E) + i_{corr}(E) = 0 \dots 5.2$$

De acuerdo a Kim<sup>33</sup>, el potencial mixto del acero depende la reducción de oxígeno sobre el acero y de la oxidación de H<sub>2</sub> sobre el mismo. (Ver figura 2.23 del capítulo 2), ya que el acero inoxidable en agua desmineralizada a 288°C en condiciones de alto oxígeno disuelto, forma rápidamente una capa de Hematita Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y por lo tanto la corriente de disolución del metal es muy pequeña y tiende a disminuir con el tiempo. La figura 5.36 muestra el diagrama de Pourbaix para el hierro a 300°C y los resultados de difracción de rayos X de la superficie de una probeta.

En la curva de calibración realizada (Ver figura 5.8 del capítulo 5), se obtuvieron potenciales entre 100 y 200 mV vs. *EEH* para el acero 304 sensibilizado. En estos ensayos no se tenía un pHmetro en línea, pero en ensayos posteriores, se encontró que el pH del agua desmineralizada saturada con aire atmosférico es alrededor de 6. En esta zona del diagrama de Pourbaix el acero se encuentra en su zona de la hematita Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> confirmando la suposición de Kim<sup>33</sup> al respecto y el DRX realizado sobre la superficies de las probetas lo confirma, como se observa en la figura 5.36

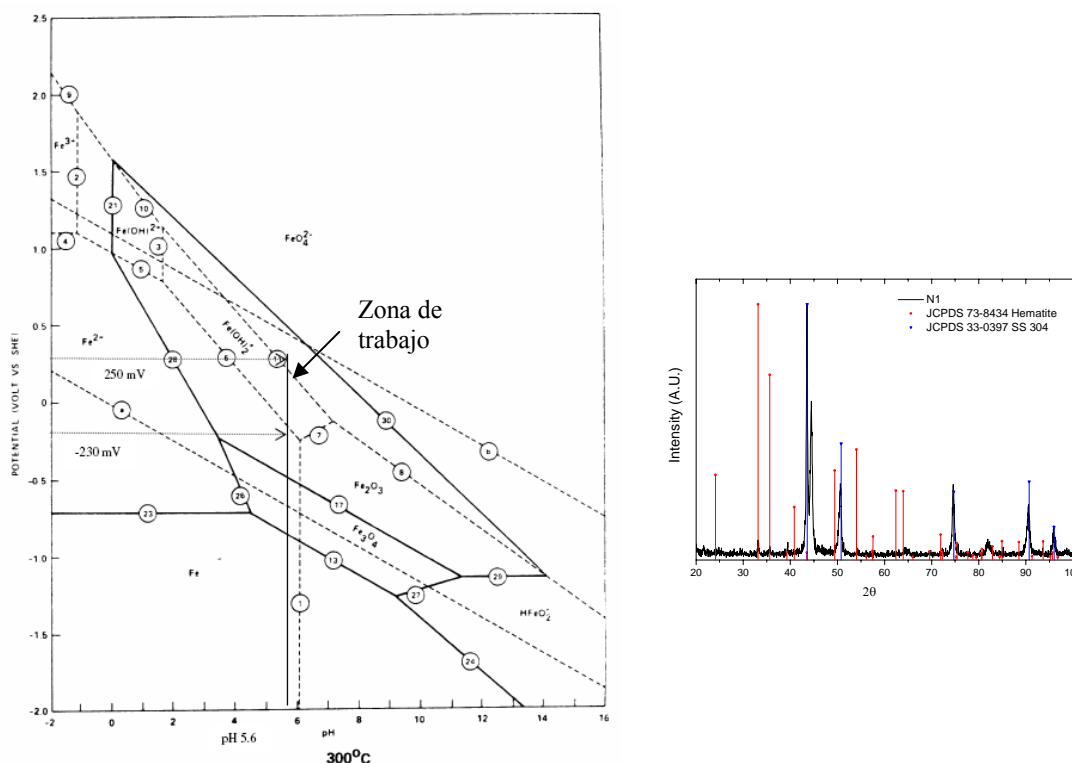


Figura 5.36 Diagrama de Pourbaix para el hierro a 300° C. y difractograma de rayos X de óxidos en la superficie de las probetas mostrando la fase Hematita.

Por su parte el platino tendrá también un *ECP* basado en la teoría del potencial mixto, ya que intervienen las mismas reacciones. En condiciones de alto oxígeno, formará también una capa

## Capítulo 5. Resultados y discusión.

pasiva de oxido de platino. La diferencia de potencial entre el acero inoxidable y el electrodo de Pt, es la diferencia entre la intercepción de la curva de oxidación de H<sub>2</sub> sobre el acero inoxidable y la curva Tafeliana de la reducción de oxígeno disuelto y la intercepción entre la curva de oxidación de H<sub>2</sub> con la curva Tafeliana de reducción de oxígeno disuelto ya que en este caso se podría suponer que no hay corriente límite de oxígeno. (Ver figura 2.23 del capítulo 2).

En condiciones de química del agua con hidrógeno *HWC*, el *ECP* del electrodo de platino su potencial estaría dado por la ecuación de Nerts.

$$E = E_{oH^+/H_2} + \frac{RT}{zF} \log \frac{|H^+|^2}{|H_2|} \dots 5.3$$

Donde  $E_o$  es el potencial estándar de la reacción  $H^+/H_2$ ,  $R$  es la constante de los gases,  $T$  es la temperatura en Kelvin,  $z$  el número de electrones intercambiados y  $F$  es la constante de Faraday.  $|H^+|$  es la actividad de  $H^+$  y  $|H_2|$  la actividad del  $H_2$ . Se pueden sustituir estos valores por las concentraciones de ambas especies, si se tuviera equipado el equipo con un sensor de hidrógeno disuelto y un pHmetro. Así al conocer el valor del *ECP* del electrodo de Pt y saber su diferencia con respecto al acero, se podría obtener el valor del *ECP* del acero.

### 5.6 Señales de ruido electroquímico en densidad de corriente.

Existen tres niveles de sensibilidad en las señales de corriente obtenidas. Un nivel alto en donde las señales son del orden de  $1E-5$  mA/cm<sup>2</sup> como en el caso del acero 304 solubilizado, donde las señales tienen cargas de disolución de 30 a 500  $\mu$ C.

Otro nivel en donde las señales son del orden de  $1E-6$  mA/cm<sup>2</sup> y las cargas son de 8 hasta 70  $\mu$ C. como es el caso del acero 304 sensibilizado ensayado a  $1.E-6$  s<sup>-1</sup>, el acero 304 sensibilizado ensayado a  $1.5E-7$  s<sup>-1</sup> detenido a 0.44 mm y el acero 304L soldado y con tratamiento de simulación de *RIS* ensayado a  $1E-6$  s<sup>-1</sup>.

Se presenta un último nivel de baja sensibilidad, en donde las cargas máximas de disolución son de 0.1 a 10  $\mu$ C. como es el caso del acero 304 sensibilizado y ensayado a  $1.5E-7$  s<sup>-1</sup>.

Esto se puede deber a que la instrumentación se realiza en forma manual, y en algunas ocasiones la distancia de los electrodos no es la misma.

### 5.7 Velocidad de decaimiento.

Se mencionó que el comportamiento de decaimiento de la densidad de corriente sigue una ecuación del tipo:

## Capítulo 5. Resultados y discusión.

$$i = i_o \left( \frac{t}{t_o} \right)^{-n} \dots\dots 3$$

A partir de una gráfica logarítmica-logarítmica, se puede obtener la pendiente “n”, para los tiempos entre 100 y 1000, que es donde las señales presentaron el comportamiento más lineal. La “n”, representa la “velocidad de decaimiento”, la cual está incluida en las tablas 5.9 a 5.13 para los diferentes intervalos de tiempo seleccionados en las diferentes pruebas.

### 5.7.1 Acero 304 solubilizado ensayado a $1E-6s^{-1}$ .

Las figuras 5.37, muestran el comportamiento de decaimiento de los transitorios en gráficas logaritmo-logaritmo.

El intervalo de tiempo 2 muestra un transitorio asociado a la fractura tipo abanico y su pendiente es  $n=0.16$ . El intervalo de tiempo 4 muestra otro transitorio asociado a este tipo con una  $n=0.15$ . El intervalo de tiempo 5 muestra un transitorio asociado por su posición en el tiempo a  $TGSCC$  y su valor es de  $n=0.33$ . El intervalo de tiempo 6 muestra el transitorio de un pico simétrico con una  $n=0.38$ . Cabe aclarar que en algunos casos no se presentan comportamientos lineales muy claros y es difícil determinar la pendiente.

La tabla 5.9 muestra los valores de velocidad de decaimiento “n” de los intervalos de tiempo seleccionados, además de otros parámetros estadísticos.

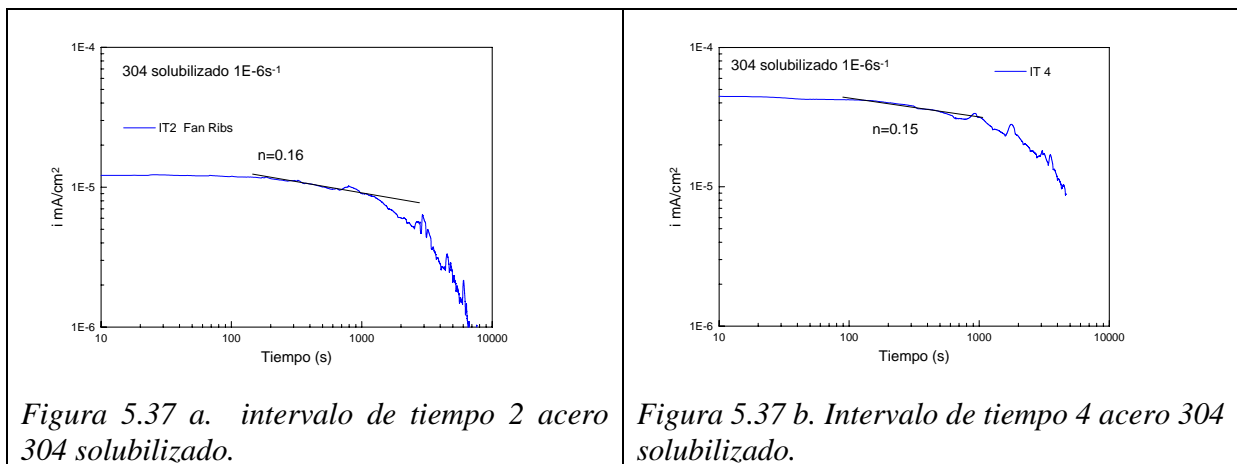


Figura 5.37 a. intervalo de tiempo 2 acero 304 solubilizado.

Figura 5.37 b. Intervalo de tiempo 4 acero 304 solubilizado.

Capítulo 5. Resultados y discusión.

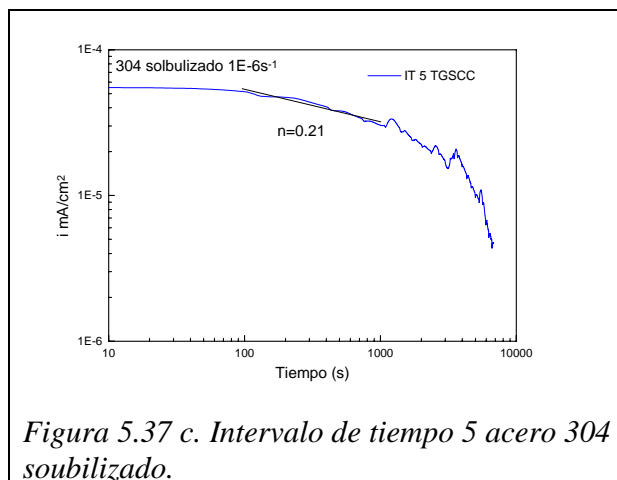


Figura 5.37 c. Intervalo de tiempo 5 acero 304 solubilizado.

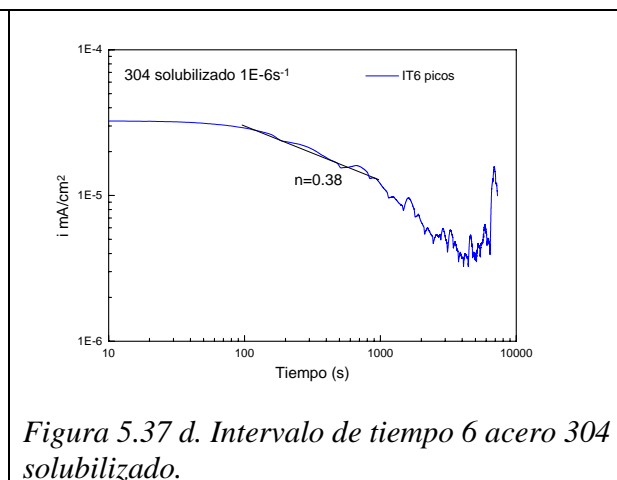


Figura 5.37 d. Intervalo de tiempo 6 acero 304 solubilizado.

Tabla 5.9 Intervalos de tiempo y parámetros estadísticos en el acero 304 solubilizado ensayado a  $1E-6s^{-1}$ .

Intervalos de tiempo	Velocidad de decaimiento. n.	Comentarios	STD i	CV	LI	Curtosis	Sesgo.
1 Sin transitorios 0-8192s	-----	Zona elástica Sólo pequeños transitorios de poca magnitud	8.7 E-07	0.33	0.3179	-0.128	-0.039
2 Transitorio 16443-2551s	0.16	Zona plástica. Asociado a TGSCC Fan Ribs	3.42 E-6	0.73	0.593	-0.739	-0.739
3 Tren de transitorios formando el “diente” 25861-34053s	-----	Asociado a TGSCC Fan Ribs	3.63 E-6	0.49	0.44	-0.624	-0.446
4 Transitorio Individual 81722-89914s	0.15	Asociado a TGSCC	1.94 E-5	0.90	0.67	-0.673	-0.201

Capítulo 5. Resultados y discusión.

Intervalos de tiempo	Velocidad de decaimiento. n.	Comentarios	STDi	CV	LI	Curtosis	Sesgo.
5 Transitorio Individual 108539-116731s	0.21	Asociado a TGSCC	1.51 E-5	0.67	0.561	-1.44	0.944
6 Pico simétrico 118504-126696s	0.38	Asociados a la estricción	6.14 E-6	0.69	0.571	3.21	1.8

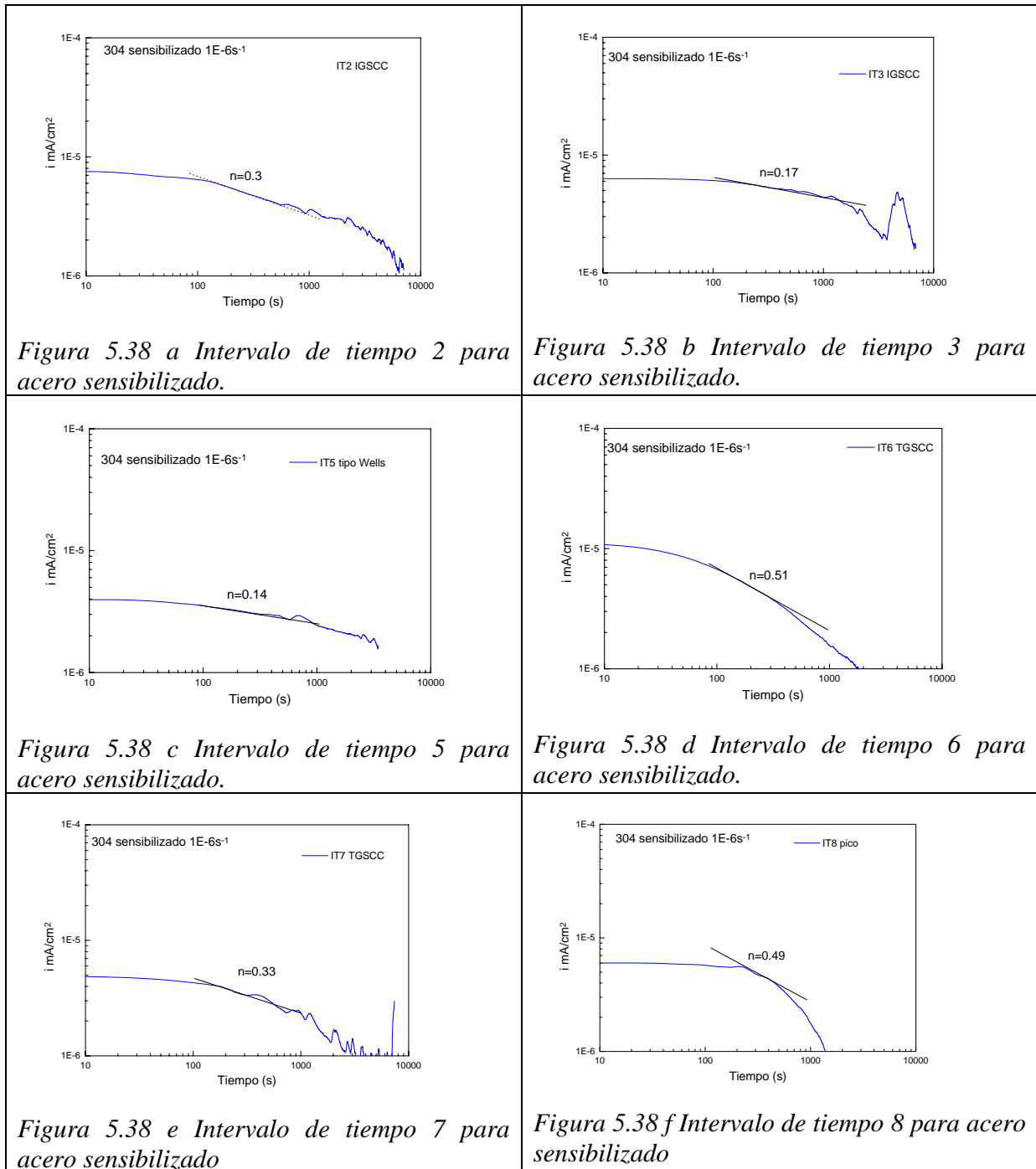
**5.7.2 Acero 304 sensibilizado ensayado a  $1E-6s^{-1}$ .**

En la figuras 5.38 se presentan el comportamiento de decaimiento de algunos transitorios obtenidos en el acero 304 sensibilizado y ensayado a  $1E-6s^{-1}$  Por ejemplo el intervalo de tiempo 2 asociada a un transitorio típico de *IGSCC*, la pendiente n tiene un valor de 0.3, obtenido entre los 100 y los 1000 segundos, que es valor en donde se observa un comportamiento lineal. Este valor de “n” concuerda con el valor obtenido por Watanabe *et. al*<sup>13</sup> para agrietamiento intergranular en acero 304 sensibilizado en condiciones similares. Sin embargo en el intervalo de tiempo 3, se observa una pendiente de  $n=0.17$ , en otro transitorio asociado a *IGSCC*.

El intervalo de tiempo 5 muestra el comportamiento de decaimiento después de un transitorio parecido al tipo reportado por Wells *et al.*<sup>57</sup>, y la pendiente n es de 0.14. Esto nos indica que la velocidad de repasivación es baja en los transitorios asociados a *IGSCC*. Esto puede deberse al empobrecimiento de cromo en los límites de grano, que hacen difícil la formación de una capa pasiva.

El intervalo de tiempo 6 muestra un transitorio que se asoció a *TGSCC*, y su velocidad de decaimiento es de  $n=0.51$ , lo que indicaría que este tipo de agrietamiento, presenta una velocidad de repasivación mayor. El intervalo de tiempo 7, que se asoció originalmente a *TGSCC* por su posición en el tiempo, tiene un valor de  $n=0.33$ . Esto hace dudar si realmente se trata de un transitorio asociado a *TGSCC*, y no a uno de *IGSCC* por ejemplo del agrietamiento secundario, ocurriendo al mismo tiempo que el *TGSCC* en la grieta primaria.

Capítulo 5. Resultados y discusión.



El intervalo de tiempo 8 muestra el comportamiento de repasivación de un transitorio en forma de pico, que se asoció a la fractura dúctil. Este tiene una  $n=0.49$ , lo que indica una velocidad alta de repasivación, semejante al del intervalo de tiempo 6. Watanabe y *et al*<sup>12</sup> encuentran que para señales asociadas a deslizamiento de planos y no agrietamiento, se tiene un valor de  $n=1$ .

Capítulo 5. Resultados y discusión.

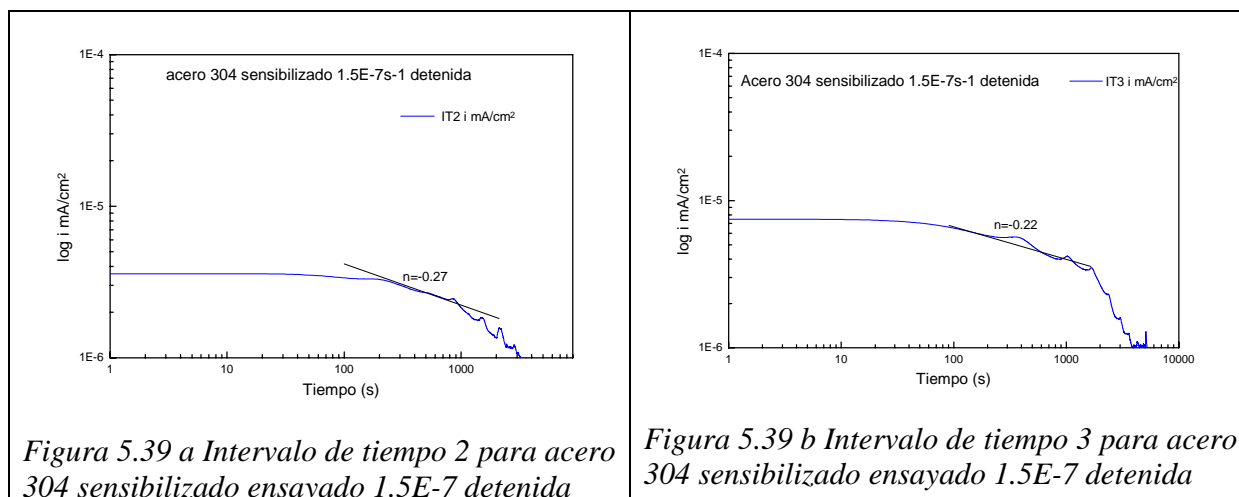
La tabla 5.10 , muestra los valores de las velocidad de decaimiento  $n$  y otros valores parámetros estadísticos.

Tabla 5.10 Intervalos de tiempo y parámetros estadísticos presentes en el acero 304 sensibilizado ensayado a  $1E-6s^{-1}$ .

Intervalo de Tiempo	Velocidad de decaimiento " $n$ "	Comentario.	STDi	CV	LI	Curtosis	Sesgo (Skew)
1 Sin transitorios 0-8192s	-----	Zona elástica	1.57E-7	0.49	0.44	-0.246	0.0254
2 Típico 8619-16731s	0.3	Inicio de IGSCC	1.36E-6	0.59	0.59	2.07	0.981
3 Típico 168811-25003s	0.17	IGSCC Avance de grietas cortas	1.29 E-6	0.37	0.348	-0.894	0.145
4 Irregular 27003-35195s	-----	IGSCC Avance entre facetas de granos	6.696 E-7	0.14	0.13	-0.208	0.896
5 irregular 37990-46182s	0.14	IGSCC avance entre facetas de granos	9.9 E-7	0.29	0.28	-1.38	-0.321
6 Transitorio individual 61007-69199s	0.51	Zona Plástica Asociado a TGSCC continua	1.33 E-6	1.26	0.78	21.15	4.24
7 Transitorio individual 74080-82272s	0.31	Zona Plástica Asociado a TGSCC continua	1.11E-6	0.67	0.56	0.417	1.22
8 Pico simétrico 104512-112704	0.49	Asociada a transición a fractura dúctil	1.67 E-6	2.45	0.92	1.66	1.66

### 5.7.3 Acero 304 sensibilizado ensayado a $1.5E-7s^{-1}$ y detenido a 0.4mm.

Este prueba ya se comentó que presentó una sola grieta, que por su forma, corresponde al IGSCC. Los valores de “n”, en este caso son de 0.22 a 0.27, como se observa en las figuras 5.39. Estos valores corresponden a IGSCC.



La tabla 5.11 muestra los valores de velocidad de decaimiento y otros valores estadísticos de estos intervalos de tiempo.

Tabla 5.11 Intervalos de tiempo y parámetros estadísticos presentes en el acero 304 sensibilizado ensayado a  $1.5E-7s^{-1}$  y detenida a 0.44 mm.

Intervalo de tiempo	Velocidad de decaimiento n	Coment.	STD i	CV	LI	Curtosis	Sesgo (Skew)
1 8963-17155 s Sin transitorios	-----	Zona elástica NO SCC	7.72 E-8	2.0E4	1.0	-0.702	0.437
2 35109-30000s Transitorio típico	0.27	Zona Plástica Asociado a IGSCC	8.63 E-7	0.820	0.634	0.420	1.04
3 59954-68146s Transitorio típico	0.22	Zona Plástica Asociado a IGSCC	1.43 E-6	0.656	0.549	1.77	1.50



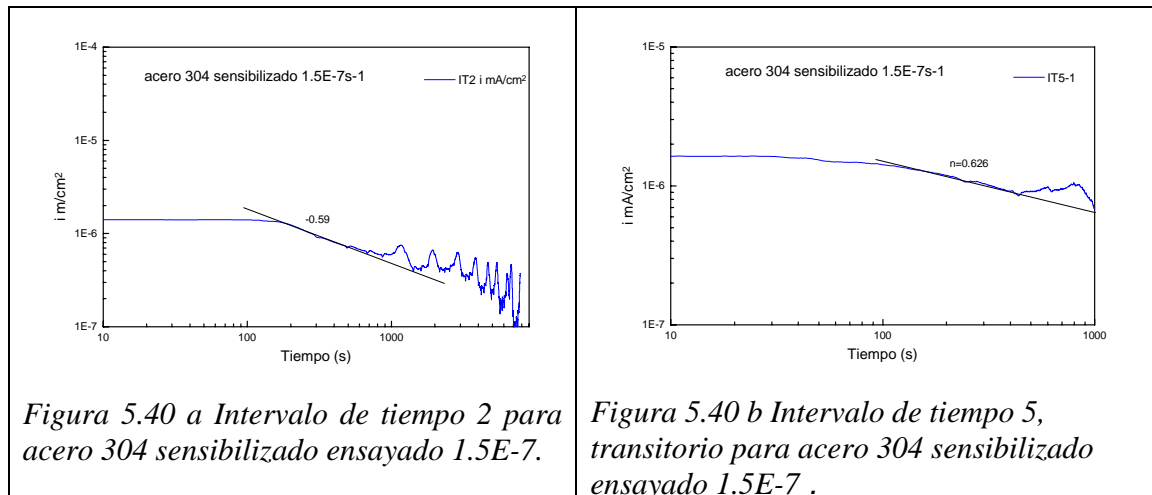
Capítulo 5. Resultados y discusión.

Intervalo de tiempo	Velocidad de decaimiento n	Coment.	STDi	CV	LI	Curtosis	Sesgo (Skew)
4 86682-94874s 2 Transitorios típicos o un irregular	-----	Zona Plástica Asociado a IGSCC	1.68 E-6	0.470	0.425	-0.100	0.583

**5.7. 4 Acero 304 sensibilizado ensayado a  $1.5E-7s^{-1}$**

Los intervalos de tiempo de esta prueba y las velocidades de de repavación “n”, se presentan en las figuras 5.40. El intervalo de tiempo 2, muestra una velocidad de repavación de  $n=0.59$ . Esta velocidad es alta para el IGSCC, pero puede estar influenciada por la velocidad más lenta de deformación, que produce una velocidad de deslizamiento de planos menor y por lo tanto mayor oportunidad de que se forme la capa pasiva. El intervalo de tiempo 5 tiene dos transitorios asociado a TGSCC. El primero presenta una  $n=0.620$  y el segundo  $n=1$ .

La tabla 5.12 presenta los intervalos de tiempo de este ensayo y los parámetros estadísticos obtenidos.



Capítulo 5. Resultados y discusión.

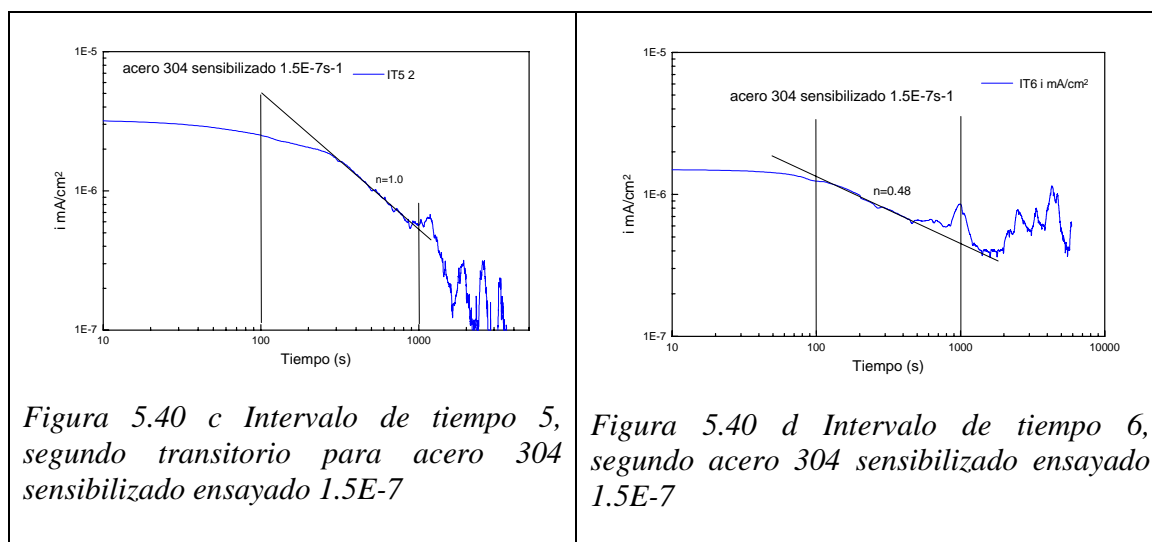


Figura 5.40 c Intervalo de tiempo 5, segundo transitorio para acero 304 sensibilizado ensayado  $1.5E-7$

Figura 5.40 d Intervalo de tiempo 6, segundo acero 304 sensibilizado ensayado  $1.5E-7$

Tabla 5.12. Intervalos de tiempo y parámetros estadísticos presentes en acero 304 sensibilizado ensayado a  $1.5E-6s-1$ .

Intervalos de tiempo	Velocidad de decaimiento. n.	Comentarios	STD $i$	CV	LI	Curtosis	Sesgo Skew
1 Sin transitorios 4781-12973s	-----	Zona elástica Sólo pequeños transitorios periodicos de poca magnitud.	1.17 E-07	0.345	0.326	-0.747	0.552
2 Transitorio 86373-94565s	-0.59	Zona plástica. Asociado a Inicio de IGSCC	2.62 E-07	0.626	0.530	4.23	1.83
3 141557-149749s	-----	Transitorio algo irregular asociado a IGSCC	1.85 E-07	0.947	0.688	4.37	2.06
4 195615-203807s	-----	Meseta con transitorio rápido asociado a TGSCC	4.80 E-07	0.279	0.268	4.436	0.132
5 218493-229685s	-0.626 -1.0	Meseta con transitorio individual Asociado a	5.70 E-07	0.287	0.276	3.828	1.661

Capítulo 5. Resultados y discusión.

Intervalos de tiempo	Velocidad de decaimiento. n.	Comentarios	STDi	CV	LI	Curtosis	Sesgo Skew
		TGSCC					
6 Pico simétrico 297887-306079s	-0.48	Pico Asociados a la estricción.	2.30 E-07	0.347	0.328	2.25	1.47

**5.7.5 Acero 304L soldado y con tratamiento térmico de simulación de RIS.**

Las figuras 5.41 muestran los comportamientos de decaimiento del acero 304L soldado y con tratamiento térmico de simulación de RIS.

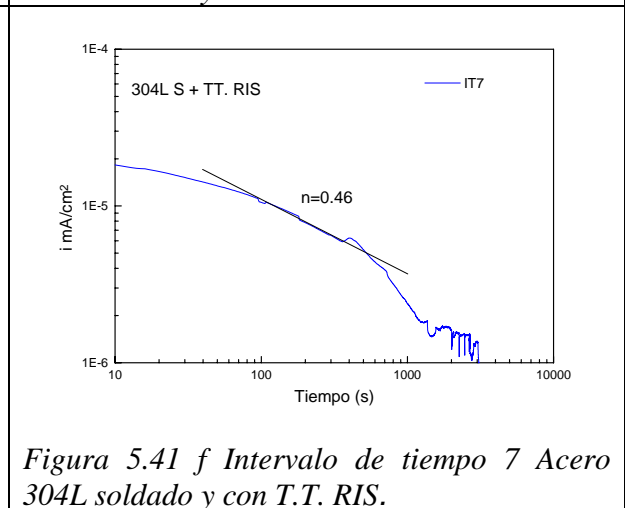
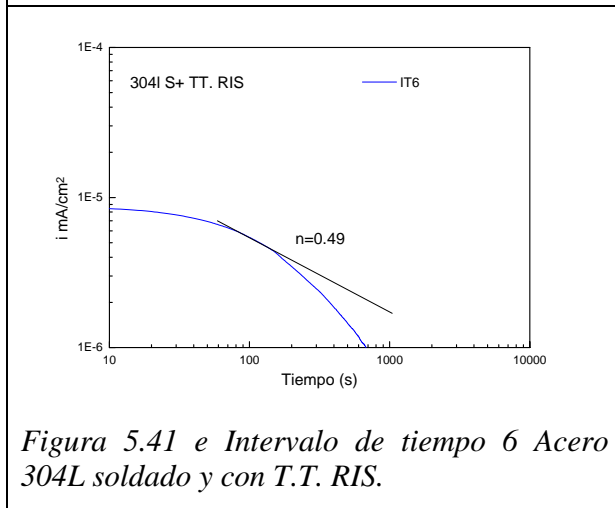
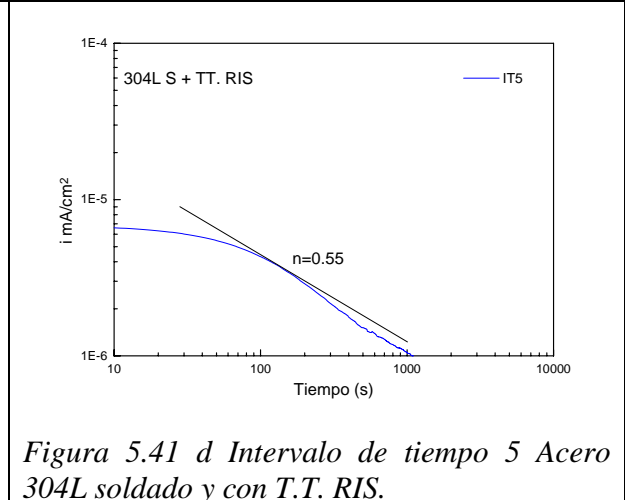
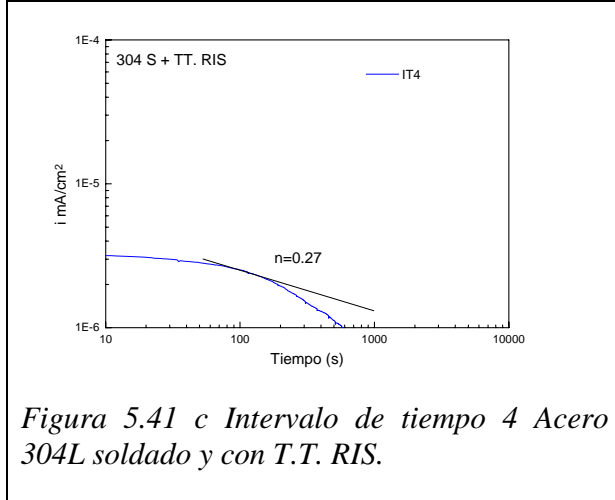
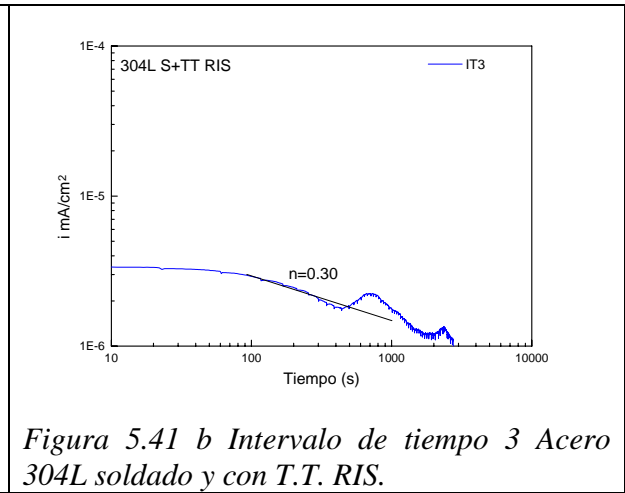
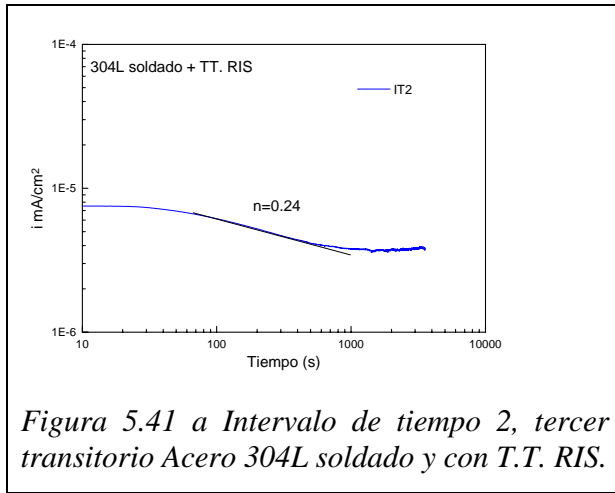
El tercer transitorio del intervalo de tiempo 1 muestra una pendiente  $n=0.24$ , y los transitorios de los intervalos de tiempo 3 y 4 presentan  $n= 0.30$  y  $0.37$  respectivamente.

Se nota una pendiente mayor en los intervalos de tiempo 5, 6, y 7 en donde la velocidad de repasivación crece y las pendientes son de  $n=0.55$ ,  $0.49$  y  $0.46$ , aunque hay que hacer notar que en algunos casos no se presentan comportamientos lineales muy claros y es difícil determinar la pendiente.

Los primeros transitorios con pendientes pequeñas pueden estar asociados a iniciación del TGSCC y los segundos a la propagación.

La tabla 5.13 muestra los valores de “n” y otros parámetros estadísticos para los diferentes transitorios seleccionados para el análisis.

Capítulo 5. Resultados y discusión.



Capítulo 5. Resultados y discusión.

Tabla 5.13 Tipos de Transitorios presentes en el acero 304L soldado y con T.T. de RIS ensayado a  $1E-6s^{-1}$ ,

Intervalo de Tiempo	Velocidad de decaimiento "n"	Comentario.	STDi	CV	LI	Curtosis	Sesgo (Skew)
1 Sin transitorios 5297-13489s	-----	Zona elástica Sólo pequeños transitorios periódicos de poca magnitud.	8.54 E-08	0.88	0.66	-0.311	0.137
2 Transitorio 17854-26046s	T3 0.24	Tres transitorios, Asociados a fractura de abanico. En forma de "dientes"	9.66 E-07	0.243	0.236	1.60	1.32
3 32496-40688s	0.30	Transitorio individual Deformado TGSCC	8.13 E-07	10.4	0.722	0.690	1.09
4 44817-53081s	0.27	Transitorio Individual Deformado TGSCC	6.38 E-07	12.4	0.722	1.15	0.096
5 71388-79580s	0.55	Transitorio Individual TGSCC	1.19 E-06	14.9	0.830	10.40	2.96
6 91948-83756s	0.49	Transitorio Individual	1.63 E-06	31.8	0.954	10.19	3.01
7 132238-124046s	0.46	Transitorio Individual agudo	4.54 E-06	16.4	0.854	28.4	4.65
8 225089-233281	-----	Pico Simétrico y transitorio catódico-anódico	4.35 E-06	31.0	0.952	8.21	0.115

### 5.8 Análisis de Densidad de Potencia Espectral PSD y métodos estadísticos.

Las figuras 5.42 a y b muestran los espectros de densidad de potencia *PSD*, obtenidos por los métodos de transformada rápida de Fourier *FFT* y el método de máxima entropía *MEM* respectivamente utilizando el software *BatchENAnalyses*, para seis intervalos de tiempo de la serie de tiempo del acero 304 solubilizado, con diferentes características. Es posible observar que la *PSD* a alta frecuencia es mucho mayor en los intervalos de tiempo con transitorios en comparación al intervalo de tiempo 1 que corresponde a un periodo de tiempo donde no existen transitorios importantes. La *PSD* depende de la amplitud de la señal, así el intervalo de tiempo 4 que corresponde al transitorio individual de mayor amplitud, tiene un valor de *PSD* mayor.

Existen otras características, por ejemplo, la señal de no agrietamiento tiene tres cambios de pendiente, de  $-0.375 \log(\text{PSD } i)/\text{década}$  a baja frecuencia, de  $-2.29 \log(\text{PSD } i)/\text{década}$  a frecuencias intermedias y de  $-3.98 \log(\text{PSD } i)/\text{década}$  a alta frecuencia.

El intervalo de tiempo 2 correspondiente al primer transitorio asociado a agrietamiento tipo abanico, tiene estas mismas características, sólo que la curva se desplaza a valores mayores de *PSD*, es decir está desplazada hacia arriba con pendientes parecidas. El intervalo de tiempo 3 pierde la primera zona. Las intervalos de tiempo 4 y 5 asociadas a *TGSCC*, pierden la primera zona plana y entran a la pendiente cercana a  $-2.29 \log(\text{PSD } i)/\text{década}$  y el cambio a  $-3.9 \log(\text{PSD } i)/\text{década}$  ocurre a frecuencias mayores. El intervalo de tiempo 6, sin embargo regresa a un patrón parecido al intervalo de tiempo 3.

De acuerdo a Loto y Cotis,<sup>79</sup>, generalmente las pendientes muestran una tendencia a incrementarse negativamente con el incremento del grado de corrosión. Estos autores, también asocian la amplitud del ruido a baja frecuencia con el grado de corrosión<sup>79</sup>.

De este forma en las figuras 5.42 a y 5.42 b se puede apreciar una baja amplitud en la intervalo de tiempo 1 (tiempo 0, sin agrietamiento), con las pendientes mencionadas, y un incremento en el grado de corrosión debido al inicio de agrietamiento en donde se incrementa la amplitud. El intervalo de tiempo 3 muestra un incremento en la amplitud, indicando un grado de severidad del agrietamiento. La máxima amplitud se alcanza en El intervalo de tiempo 4, asociada a corrosión transgranular continua, y posteriormente, la amplitud y la pendiente disminuye, indicando un proceso de disminución o arresto del agrietamiento en el intervalo de tiempo 5, hasta regresar a un estado similar al del intervalo de tiempo 3, en el intervalo de tiempo 6, donde los transitorios en forma de picos se asociaron a la fractura dúctil o a una transición frágil-dúctil de la fractura.

Como la posición de las curvas de *PSD* dependen de la amplitud de la señal y ya se mencionó que se tienen tres sensibilidades en los experimentos realizados, no es posible comparar entre señales de diferentes ensayos, ya que las *PSD* que corresponden a agrietamiento en un ensayo de sensibilidad media, se colocarán en la zona de no agrietamiento en un ensayo de sensibilidad alta, es decir no se puede generalizar para todos los casos.

Capítulo 5. Resultados y discusión.

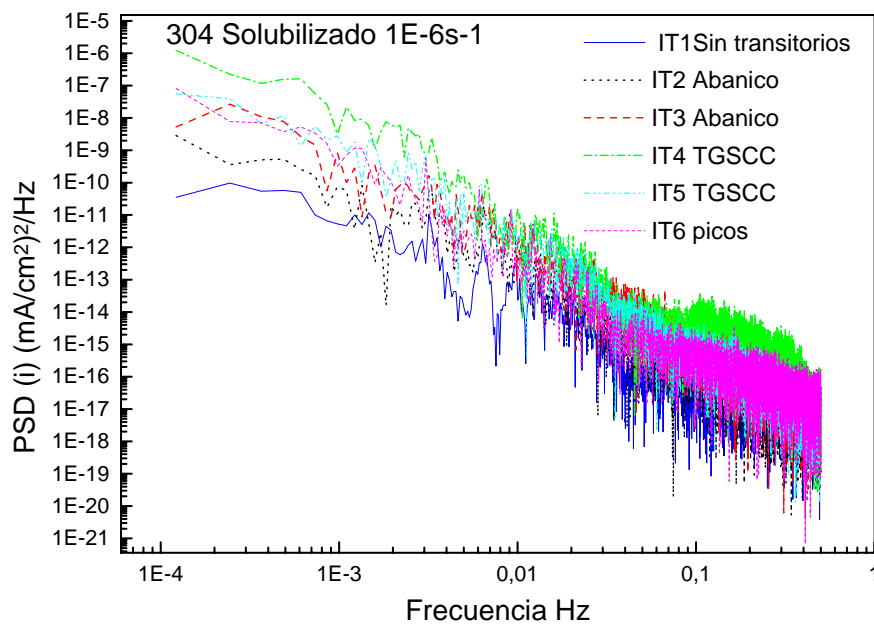


Figura 5.42 a PSD obtenido mediante FFT de la series de densidad de corriente del acero 304 solubilizado de diferentes intervalos de tiempo con características diferentes y su agrietamiento asociado.

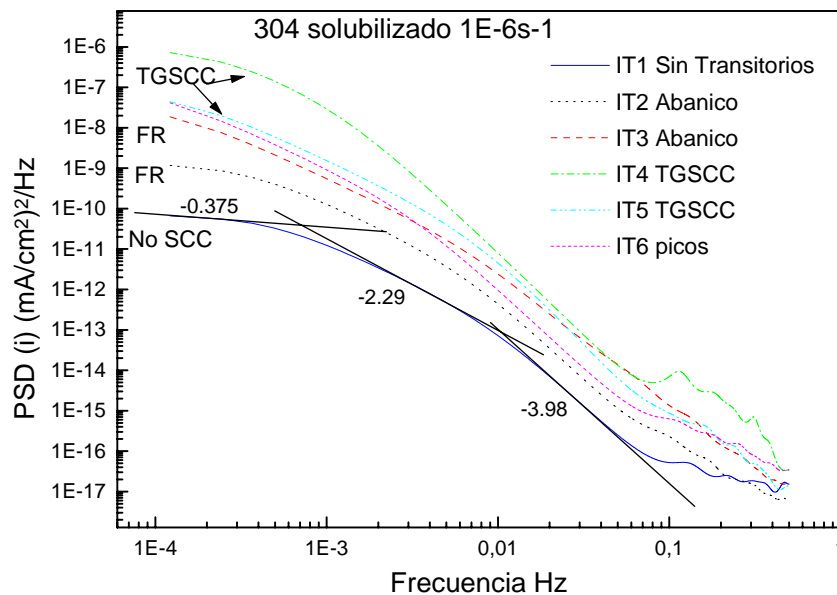


Figura 5.42 b PSD obtenido mediante MEM, de la series de densidad de corriente del acero 304 solubilizado de diferentes intervalos de tiempo con características diferentes y su agrietamiento asociado.

## Capítulo 5. Resultados y discusión.

La desviación estándar en las series de tiempo para el acero 304 solubilizado (Figura 5.43 a), muestra como la desviación estándar se incrementa con el tiempo, hasta alcanzar su máximo en el intervalo de tiempo 4, asociada a *TGSCC* continua y después disminuye indicando una disminución del ataque.

Los parámetros estadísticos como el coeficiente de varianza *CV* el índice de localización *LI*, la Curtosis y el Sesgo para el caso del acero 304 solubilizado no parecen funcionar, ya que los valores obtenidos por una parte en el coeficiente de varianza y el índice de localización, son mayores de  $1E-3$ , por lo tanto indicarían corrosión mixta. Un valor de 1 de índice de localización de acuerdo a Eden<sup>49</sup> se asocia a corrosión localizada, sin embargo en este caso ningún intervalo de tiempo tiene este valor. Por su parte la Curtosis no alcanza el valor de 5, propuesto por Cottis *et al.*<sup>50</sup> y Eden<sup>49</sup> como un indicador de que el proceso es de corrosión localizada. El hecho de que el valor promedio de las señales sea muy pequeño, da como resultado que se tengan artificialmente altos valores de *CV* y *LI*. (Ver figura 5.43 b).

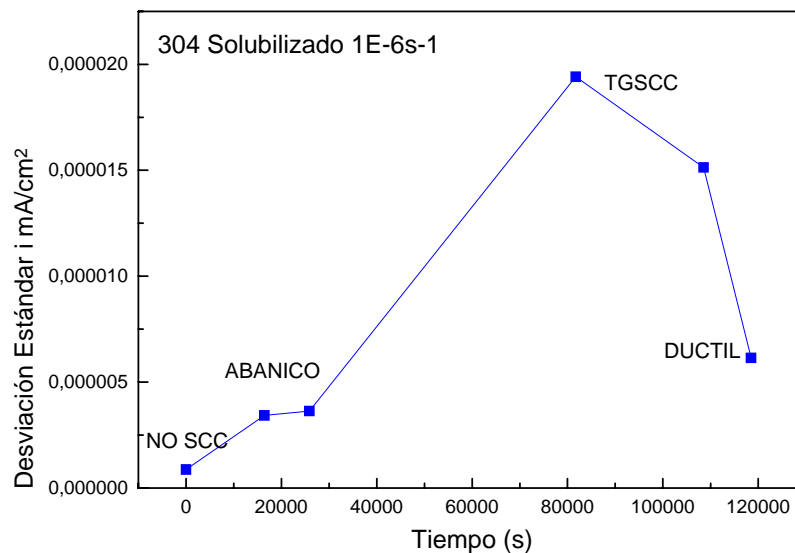
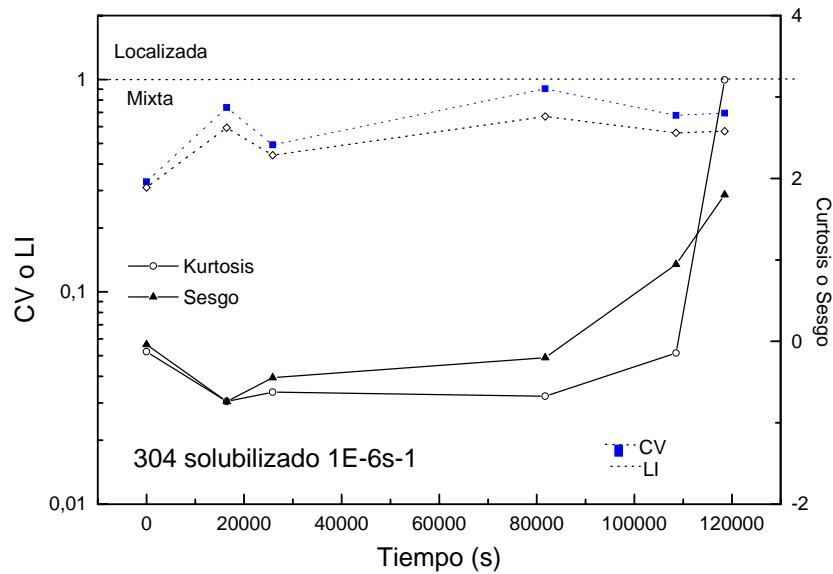


Figura 5.43 a Desviación estándar de las series de tiempo en densidad de corriente en función del tiempo.



Capítulo 5. Resultados y discusión.



5.43 b. Otros parámetros estadísticos en función del tiempo, para las intervalos de tiempo en la serie de tiempo para el acero 304 solubilizado.

En las figuras 5.44 a y b, se presentan los espectros de densidad de potencia obtenidos por los métodos de FFT y MEM respectivamente para el acero sensibilizado. El intervalo de tiempo 1 que está relacionado con un periodo de no agrietamiento, presenta también tres pendientes. La primera de  $-0.25 \log(\text{PSD } i)/\text{Década}$ , a baja frecuencia, la segunda de  $-2.21 \log(\text{PSD } i)/\text{Década}$  y finalmente una región de  $0.451 \log(\text{PSD } i)/\text{Década}$ . En los intervalos asociados a SCC, el proceso es indicado por el incremento negativo de la pendiente y la alta amplitud del ruido.

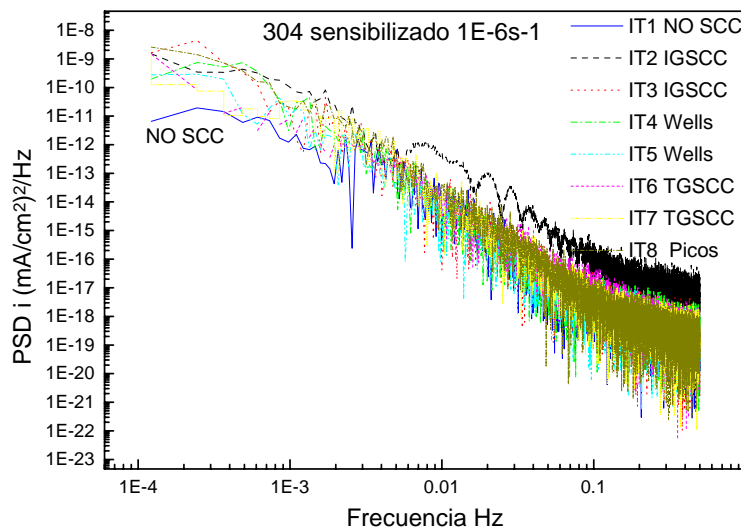


Figura 5.44 a PSD obtenido por FFT para el acero 304 sensibilizado ensayado a  $1\text{E}-6 \text{ s}^{-1}$

## Capítulo 5. Resultados y discusión.

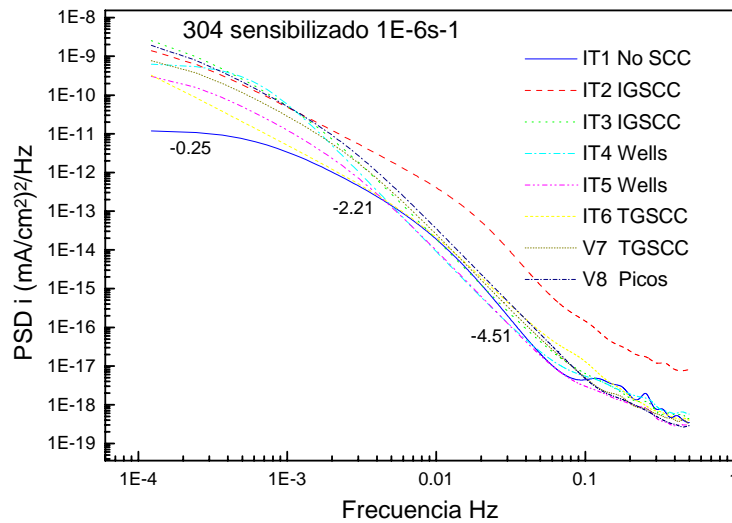


Figura 5.44 b PSD de la series de densidad de corriente del acero sensibilizado de diferentes intervalos de tiempo con características diferentes y su agrietamiento asociado. MEM.

El acero 304 sensibilizado, presenta dos máximos en la desviación estándar, (Figura 5.45 a), en donde se puede apreciar que existen dos procesos de agrietamiento, uno de *IGSCC*, que alcanza su máximo en el intervalo de tiempo 2 y después la intensidad del ataque disminuye y el segundo máximo en la desviación corresponde al agrietamiento *TGSCC*, en el cual también disminuye, aunque en este caso, los picos asociados a la estricción tienen también un incremento en la desviación estándar, por que este proceso produce zonas de metal desnudos que incrementan la densidad de corriente de disolución.

Los parámetros estadísticos (figura 5.45 b), no reflejan los resultados encontrados, ya que el *CV* y el *LI* se mantienen en valores desde 0.3 a 0.75, que indicarían un proceso de corrosión mixta, aunque el último valor es de 0.92, que corresponde a la estricción tiene un valor que indicaría un proceso de corrosión localizada. En cuanto a la curtosis sólo el intervalo de tiempo 6 tiene un valor mayor a 5 que se asociaría a corrosión localizada de acuerdo a Cottis *et. al.*<sup>50</sup>, pero es el único caso. Al parecer en estas señales debido a su baja intensidad, la estadística no parece funcionar bien.

Capítulo 5. Resultados y discusión.

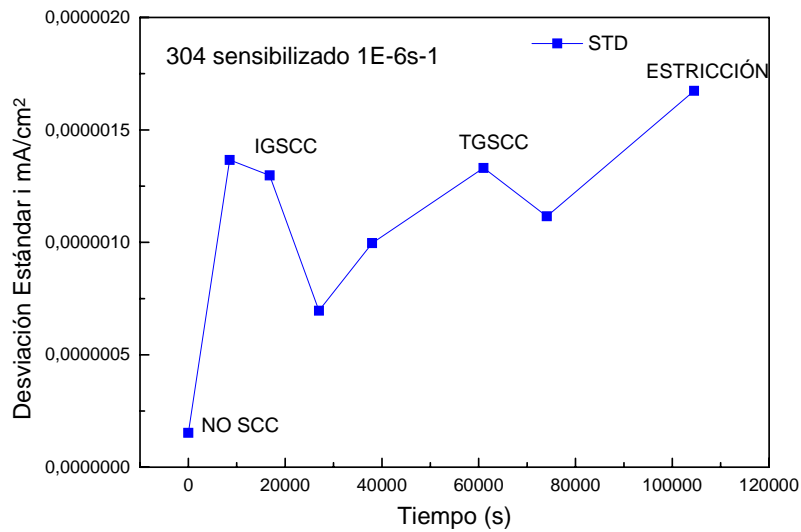


Figura 5.45 a Desviación Estándar de  $i$  en función del tiempo para acero 304 sensibilizado.

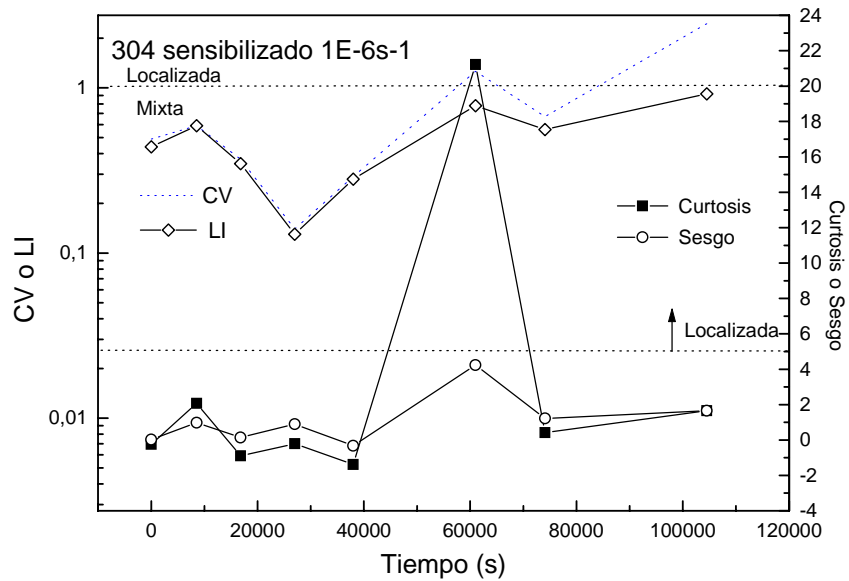


Figura 5.45 b Parámetros estadísticos de  $i$  en función del tiempo para acero 304 sensibilizado.

En cuanto al acero 304 sensibilizado y detenido, sus PSD obtenidos mediante los métodos de FFT y MEM se presentan en la figuras 5.46 a y 5.46 b. Otra vez se obtiene un desplazamiento de la amplitud a baja frecuencia de los intervalos de tiempo asociados con agrietamiento y del incremento de la pendiente negativa contra el intervalo de tiempo 1 asociado al no agrietamiento.

Capítulo 5. Resultados y discusión.

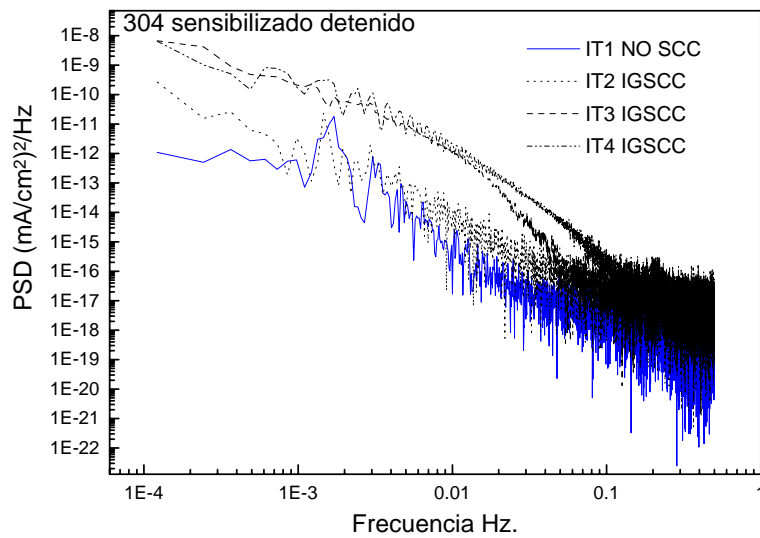


Figura 5.46 a PSD obtenido por FFT para el acero 304 sensibilizado ensayado a  $1E-6 s^{-1}$  y detenido.

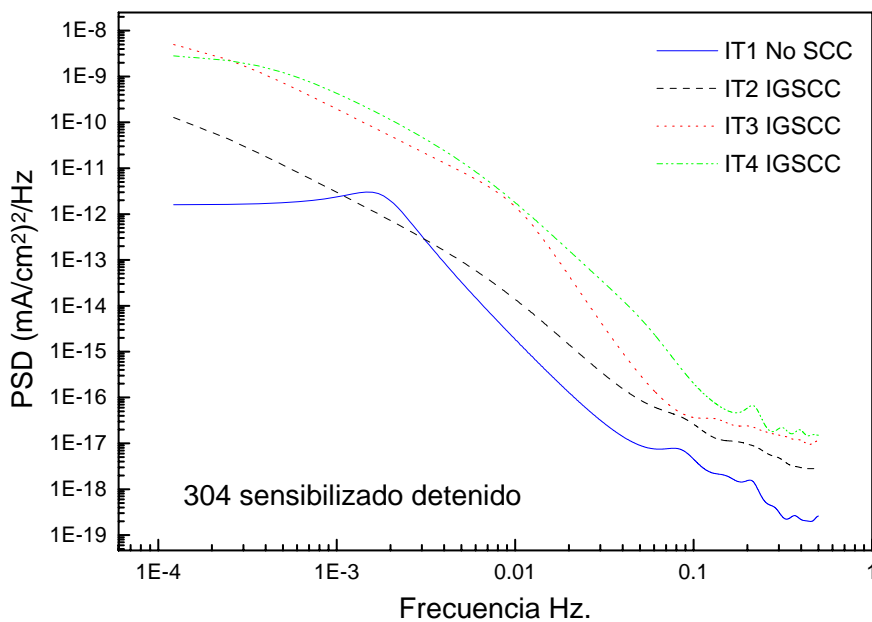


Figura 5.46 b PSD obtenido por MEM para el acero 304 sensibilizado ensayado a  $1E-7 s^{-1}$  y detenido.

Como estas señales son parecidas en cuanto a intensidad con respecto a las obtenidas en el acero 304 sensibilizado, en la figura 5.46 c se graficaron las PSD obtenidas por MEM, de ambos casos, en donde se puede observar que los intervalos asociados a no agrietamiento tienen amplitudes menores a baja frecuencia, menores a  $1E-12$ , mientras que todos los intervalos de tiempo con

## Capítulo 5. Resultados y discusión.

transitorios asociados a *SCC* se encuentran por arriba de este valor. Lamentablemente los *PSD* de intervalos de tiempo *IT6* e *IT7* correspondientes al acero 304 sensibilizado que se asociaron al *TGSCC*, quedan entre todos los asociados a *IGSCC* de ambos ensayos, por lo cual el análisis de densidad espectral parece diferenciar sólo el caso de agrietamiento no agrietamiento, sin poder diferenciar entre *IGSCC* y *TGSCC*

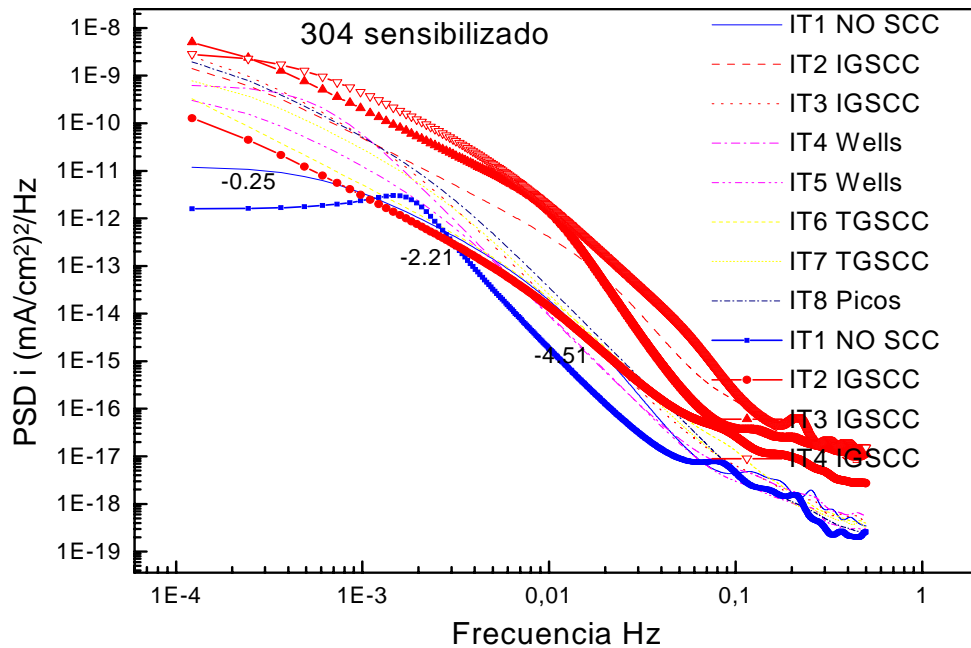


Figura 5.47 b PSD obtenido por MEM para el acero 304 sensibilizado.

La figura 5.48 a muestra los valores de desviación estándar para la prueba *SSRT* en acero 304 sensibilizado, ensayada a  $1.5\text{E}-7 \text{ s}^{-1}$  y detenida. En esta se puede apreciar que la desviación estándar aumentaba, indicando que la severidad del agrietamiento *IGSCC* aumentaba en esta prueba.

Los valores de índice de localización tiene valores de 1 en el primer intervalo de tiempo que corresponde al periodo de no agrietamiento, indicando lo que mencionan Cottis *et. al.*<sup>50</sup>, que cuando el valor promedio de las señales sea muy pequeño, da como resultado que se tengan artificialmente altos valores de CV y LI. Los demás valores corresponderían de acuerdo a Eden<sup>49</sup>, a corrosión mixta. La curtosis se mantiene por debajo de 5, valor indicativo de corrosión localizada.

Capítulo 5. Resultados y discusión.

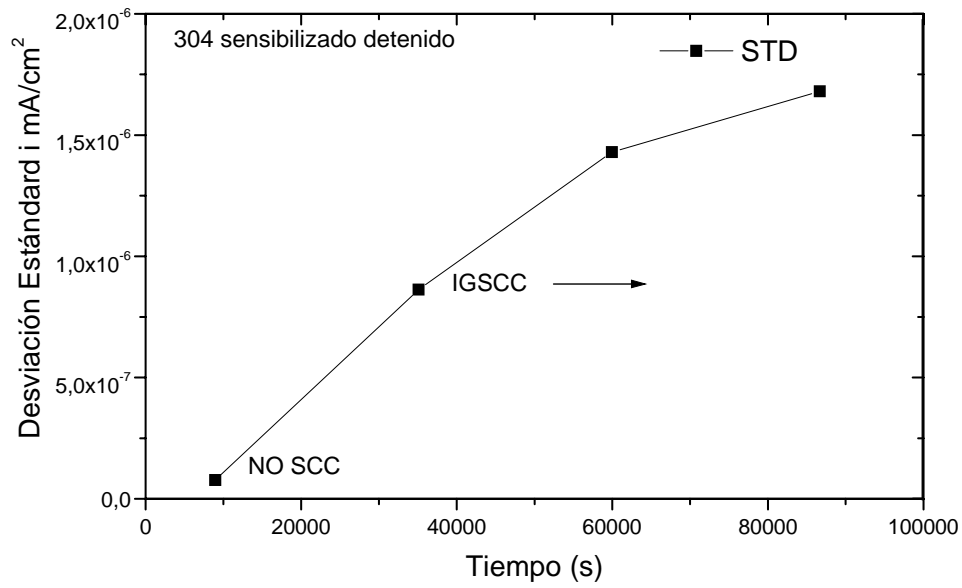


Figura 5.48 a Desviación Estándar de  $i$  en función del tiempo para acero 304 sensibilizado, ensayado a  $1.5E-7 s^{-1}$  detenida.

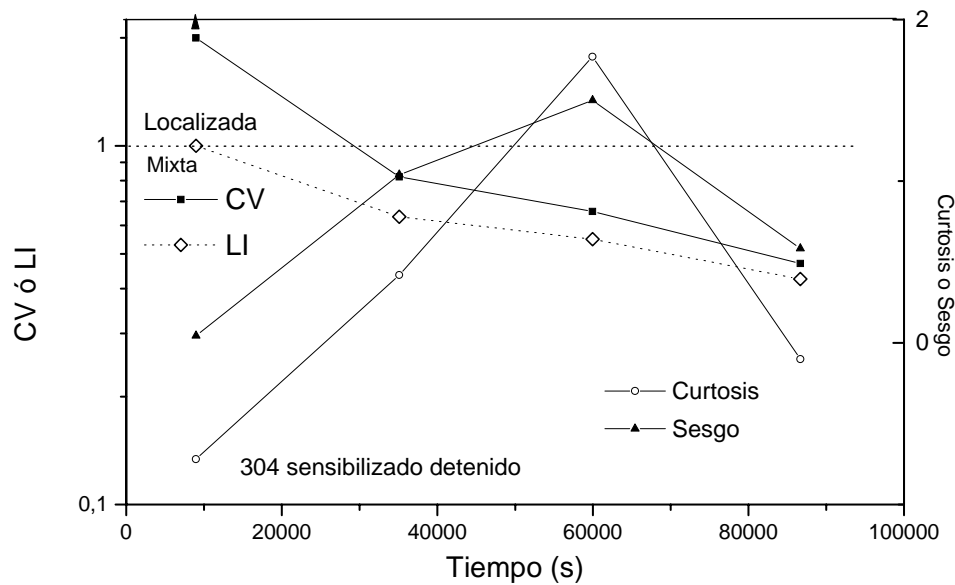


Figura 5.48 b Parámetros estadísticos de  $i$  en función del tiempo para acero 304 sensibilizado ensayado a  $1.5E-7 s^{-1}$  detenida.

## Capítulo 5. Resultados y discusión.

El acero 304L con soldadura y tratamiento térmico de simulación de *RIS*, presenta un comportamiento en desviación estándar como se muestra en la figura 5.49 a. El proceso de agrietamiento empieza con la morfología de abanico, pero posteriormente este proceso parece detenerse, por tener una desviación menor, posteriormente empieza el segundo proceso de agrietamiento TGSCC orientada, cuya severidad de ataque se incrementa. Finalmente los procesos de estricción y los transitorios catódicos-anódicos mantienen el valor de desviación estándar del orden de  $4.5 \text{ E-}6 \text{ mA/cm}^2$ .

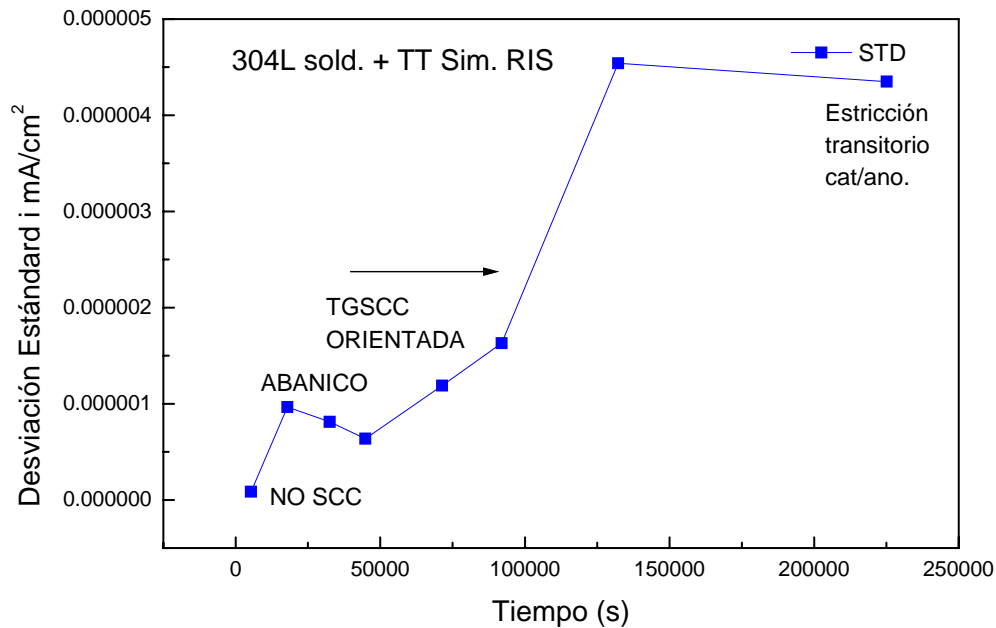


Figura 5.49 a Desviación Estándar de  $i$  en función del tiempo para acero 304L soldado y con tratamiento térmico de simulación de *RIS*.

Los valores estadísticos para este ensayo son mostrados en la figura 5.49 b, muestran que aunque el intervalo de tiempo 1 representa un intervalo en donde no existe agrietamiento, tiene un valor cercano a 1, debido al valor bajo de la raíz media cuadrática. Sin embargo a partir del intervalo de tiempo 3, los valores se acercan a 1, indicando cierta cercanía al valor de 1 asociado a la corrosión localizada. A partir del intervalo de tiempo 5, los valores de la curtosis rebasan el valor de 5, indicando que se trata de un caso de corrosión localizada.

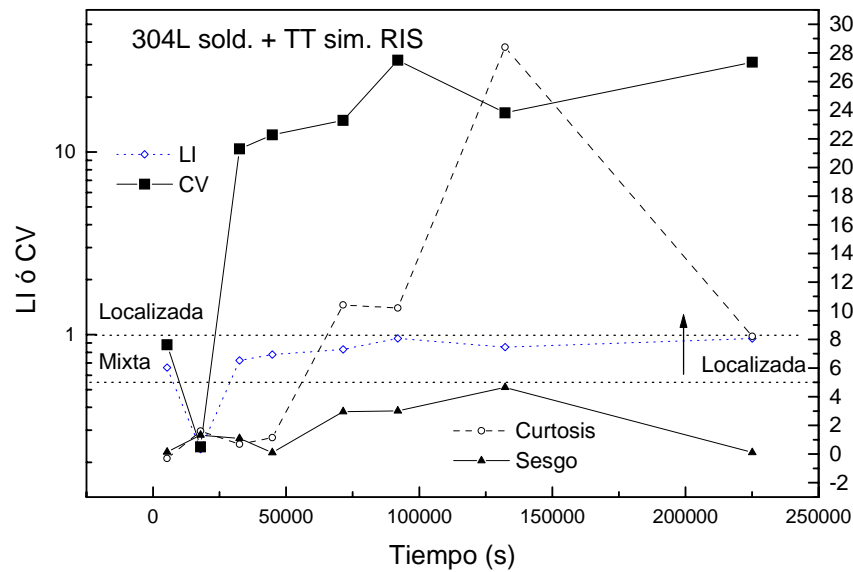


Figura 5.49 b Parámetros estadísticos de  $i$  en función del tiempo para 304L soldado y con tratamiento térmico de simulación de RIS.

### 5.8.1 Sensibilidad de los parámetros estadísticos con intervalos de tiempo mayores.

Con el fin de probar si intervalos más grandes arrojaban mejores resultados en los parámetros estadísticos, se tomaron intervalos de tiempo mayores para la serie de tiempo en densidad de corriente, del acero 304 solubilizado, que es el que presenta las señales mas intensas. Los resultados se presentan en la tabla 5.14.

Tabla 5.14 Parámetros estadísticos para la serie de tiempo del acero 304 solubilizado, tomando intervalos de tiempo mayores.

Intervalo de tiempo	de	LI	CV	Curtosis	Sesgo.
0-65,536s		8.72E-2	8.76E-02	-1.396E-01 2.21*	4.39E-01 9.24E-01*
100,00 165,536s	a	8.47E-02	8.50E-02	10.79 10.60*	28.98 28.49
200,00 232,768s	a	2.13E-01	2.18E-01	-1.34 -8.77E-01*	5.99E-01 -7.402E-02

\*con remoción de tendencia

Este análisis no mejora los índices de localización, ya que no se obtienen los valores cercanos a 1 esperados para corrosión localizada. La curtosis, salvo en el segundo intervalo de tiempo, no tiene valores mayores a 5, por lo cual no hay gran cambio al tomar estos intervalos de tiempo mas grandes.



### 5.9 Discusión del ruido electroquímico y agrietamiento.

Existen puntos en común y diferencias en las señales de ruido electroquímico para el acero 304 solubilizado (Ir/Ia 0.002) y sensibilizado (Ir/Ia 0.666). Por ejemplo, ambos aceros no presentan transitorios al inicio de la prueba, sólo cuando el esfuerzo es mayor al límite de cedencia.

El acero solubilizado presenta señales de inicio de agrietamiento a tiempos mayores que el acero sensibilizado, lo cual se puede explicar por la ausencia de bordes de grano empobrecidos de Cr, lo que dificulta el inicio del agrietamiento, mientras que el acero sensibilizado sí presenta el empobrecimiento necesario para el inicio del agrietamiento intergranular. Ambos casos presentan los transitorios de mayor intensidad individuales, asociados *TGSCC* y los picos simétricos asociados a estricción.

Los transitorios asociados a *TGSCC* con morfología de abanico en el caso del acero solubilizado y los de *IGSCC* en el acero 304 sensibilizado, asociado al avance de grieta entre fronteras de grano, forman sobreposiciones de más de un transitorio, sin embargo el patrón del *TGSCC* es más regular (dientes), mientras que los asociados a *IGSCC* son más irregulares (tipo Wells<sup>57</sup>).

Ambos estados metalúrgicos, (solubilizado y sensibilizado), ensayados a  $1E-6s^{-1}$  presentan al final del ensayo picos simétricos por lo que se puede asociar a la estricción previa a la fractura dúctil.

Por estas semejanzas y diferencias, es posible aseverar que existen señales características para el estado de no agrietamiento, y para la exposición de material debido a la estricción previa a la fractura dúctil (picos simétricos).

Dentro de un mismo material, la señal parece distinguir entre los diversos procesos, sobre todo por la presencia de pausas o de pequeñas zonas donde no presenta transitorios. Así en el caso del acero sensibilizado, es posible distinguir un primer evento de agrietamiento, seguido de estas zonas de poco ruido y el inicio de un segundo proceso, *IGSCC* y *TGSCC* en este caso, por los estudios fractográficos, por lo cual podemos afirmar que la técnica de ruido electroquímico es capaz de distinguir estos dos procesos ocurriendo en el tiempo.

En cuanto a los mecanismos de agrietamiento presentes, en el caso del acero 304 solubilizado (Ir/Ia 0.002), el mecanismo de agrietamiento empieza con agrietamiento del tipo abanico es decir, en donde el agrietamiento es discontinuo y avanza en forma circular. Posterior a este mecanismo, se presenta un agrietamiento transgranular continuo, tal vez por que en esta etapa, el factor de intensidad de esfuerzos y la deformación del material es muy alta, como se muestra en la figura 5.16. Al final se presenta la fractura con una ruptura mecánica con microcavidades por sobrecarga de la zona remanente.

En el caso del acero 304 sensibilizado (Ir/Ia 0.666), el mecanismo inicia por agrietamiento intergranular, debido a la disolución de las zonas empobrecidas en los límites de grano. Hay que aclarar que las fractografías no presentan exactamente una *IGSCC* pura, si no que en algunas facetas se presenta cierta naturaleza transgranular, aunque la *IGSCC* es mayoritaria. Al incrementarse la deformación, es más fácil para la grieta continuar a través de los granos pasando

## Capítulo 5. Resultados y discusión

a modo transgranular. En este caso no se presentaron los abanicos, si no más bien una *TGSCC* continua. Finalmente se presenta la fractura dúctil por sobrecarga.

Desafortunadamente la amplitud de las señales depende de diferencias en el montaje experimental, como la distancia entre los electrodos y la muestra. En este caso es difícil asociar la amplitud e integrar la carga de disolución eléctrica con la profundidad de la grieta. Por ejemplo, un transitorio con alta amplitud y alta carga de disolución (487-507  $\mu\text{C}$ ) fueron atribuido a *TGSCC* en el acero solubilizado (tabla 5.4), y la grieta encontrada en la fractografía es de 484  $\mu\text{m}$ . (Ver figura 5.21a). Por su parte una grieta con mayor profundidad (965  $\mu\text{m}$ , en la figura 5.24f) para el acero 304 sensibilizado, presentó transitorios de poca carga de disolución (16 a 36  $\mu\text{C}$ ) (Tabla 5.5).

La intensidad de los pulsos y la carga de disolución parecen depender de la diferencia de potencial entre el acero y el electrodo de Pt usado como pseudoreferencia. Para el acero solubilizado, existe una gran diferencia de potencial y este acero produce grandes pulsos con más carga. El acero 304 sensibilizado tiene pequeñas diferencias en potencial con respecto al Pt y produce pulsos de poca amplitud y menos carga de disolución.

Por el hecho que tanto el agrietamiento *TGSCC* con morfología de abanico, el *TGSCC* continuo y el *IGSCC* producen superficies desnudas de metal expuesta al medio, todos ellos cuando no hay sobreposición o traslape de transitorios, producen transitorios de la forma típica asociados al *SCC*, es decir activaciones rápidas y repasivaciones con decaimiento exponencial lento en la señal de corriente. No obstante, la cinética de repasivación puede ser diferente a través de las fronteras de grano y en la matriz y por lo tanto depender del mecanismo de agrietamiento. La velocidad de corrosión ocurre rápidamente en las zonas adyacentes a los límites de grano empobrecidos de Cr, o endurecidos por impurezas de elementos como S, P y Si y por lo tanto la cinética de repasivación es más lenta en el *IGSCC*. Para el *TGSCC*, la cinética de repasivación está más relacionada con la velocidad de deformación y la velocidad de formación de planos de deslizamiento  $V_{pd}$ . Como no hay gran diferencia química entre estos planos emergentes y la matriz, y hay suficiente Cr para formar una capa pasiva, la velocidad de decaimiento se espera que sea alta bajo estas condiciones. El mecanismo con morfología de abanico es mucho más complicado de explicar, pero en él existe un frente de  $180^\circ$ , que avanza en la dirección radial y en la dirección circunferencial. Esto requiere que la grieta detenga su crecimiento en profundidad, pero continúe el avance en la dirección circunferencial y por lo tanto la repasivación ocurre más lentamente y la velocidad de decaimiento es pequeña. Entonces ambos tipos de agrietamiento *TGSCC* y el *IGSCC*, producen superficie expuesta, pero el proceso de repasivación se esperaría que fuera diferente en ambos casos.

Basado en lo anterior, la metodología más prometedora parece ser la de la obtención de la velocidad de repasivación “n”.

Los valores de “n” pequeños se asociaron al agrietamiento con morfología de abanico, del orden de 0.15 a 0.16. Los valores de n de 0.17-0.3 para los transitorios que están asociados a *IGSCC* y de 0.14 para los tipo “irregulares”<sup>57</sup> asociados a *IGSCC*. Los asociados a *TGSCC* están en el intervalo entre 0.30- 0.51 . Los valores mayores se asociaron a picos simétricos, aunque estos es

## Capítulo 5. Resultados y discusión

más fácil distinguirlos por la forma misma. Este tipo de análisis parecer ser el que mejor discrimina los diferentes tipos de transitorios.

La amplitud en los transitorios de potencial, si se toma en forma parcial, parece tener diferencias más evidentes. Es posible asociar la amplitud con el tipo de transitorios si solo se tomaran las pruebas con acero 304 sensibilizado y solubilizado ensayado a  $1E-6 \text{ s}^{-1}$ . Así los transitorios entre 8 y 18 mV corresponden a agrietamiento con morfología de abanico, los de 31-48 mV a *TGSCC* los transitorios de 20-26 mV a *IGSCC*, sin embargo esto no es una regla.

La sobreposición de señales tampoco puede descartarse, ya que se han detectado señales con características que se parecen más a la *IGSCC* por ejemplo en el acero sensibilizado con velocidades menores de repasivación (Intervalo de tiempo 7  $n=0.31$ ), entre señales que tienen alta velocidad de repasivación que pueden corresponder a *TGSCC* (Intervalo de tiempo 6  $n=0.51$ ). Esto se puede explicar con el agrietamiento secundario, ya que este también puede contribuir a este fenómeno de mezclado de señales, así se puede tener una grieta primaria propagándose como *TGSCC*, debido a que en la punta de la grieta la deformación es alta y el factor de intensidad de esfuerzos es también alto, favoreciendo el *TGSCC*, mientras que el agrietamiento secundario inicia como *IGSCC* en la superficie, en donde el factor de intensidad de esfuerzos es bajo y el ataque inicia en las zonas empobrecidas de cromo adyacentes a los granos, produciendo al final una mezcla en la señal detectada (Ver figuras 5.50).

Por esta mezcla de señales, es difícil encontrar una metodología que logre distinguir las diferentes señales, por lo que muchas de estas presentan los mismos parámetros estadísticos, o los diferentes tipos de agrietamiento se presentan en bandas en las gráficas de densidad de potencia espectral contra frecuencia, en donde no es posible definir fronteras. Si a esto se agrega la dificultad de la intensidad de las señales que varía caso por caso, en definitiva no se puede realizar una distinción de las señales a priori, sin conocer mediante microscopía electrónica de barrido, el tipo de agrietamiento que presentó la probeta. En otras palabras, la técnica de ruido por si misma no es resolutive y requiere de otras técnicas.

Una ventaja de la técnica de ruido electroquímico es que puede detectar eventos que ocurren secuencialmente, incluyendo la ausencia de los mismos, como es mostrado por periodos sin transitorios, en este caso relacionados a diferentes mecanismos de agrietamiento mediante la microscopía electrónica de barrido, por ejemplo No agrietamiento seguido de agrietamiento con morfología de abanico, o esta antes que el *TGSCC*, o *IGSCC* antes que *TGSCC*, o *TGSCC* antes que la fractura dúctil.

La técnica de ruido electroquímico detecta el inicio del agrietamiento, independientemente de su morfología, por lo cual puede ser una técnica muy importante para la detección del inicio del *SCC*. Una vez presentado el fenómeno, la técnica de ruido también puede determinar su propagación y si el fenómeno se intensifica o se detiene.

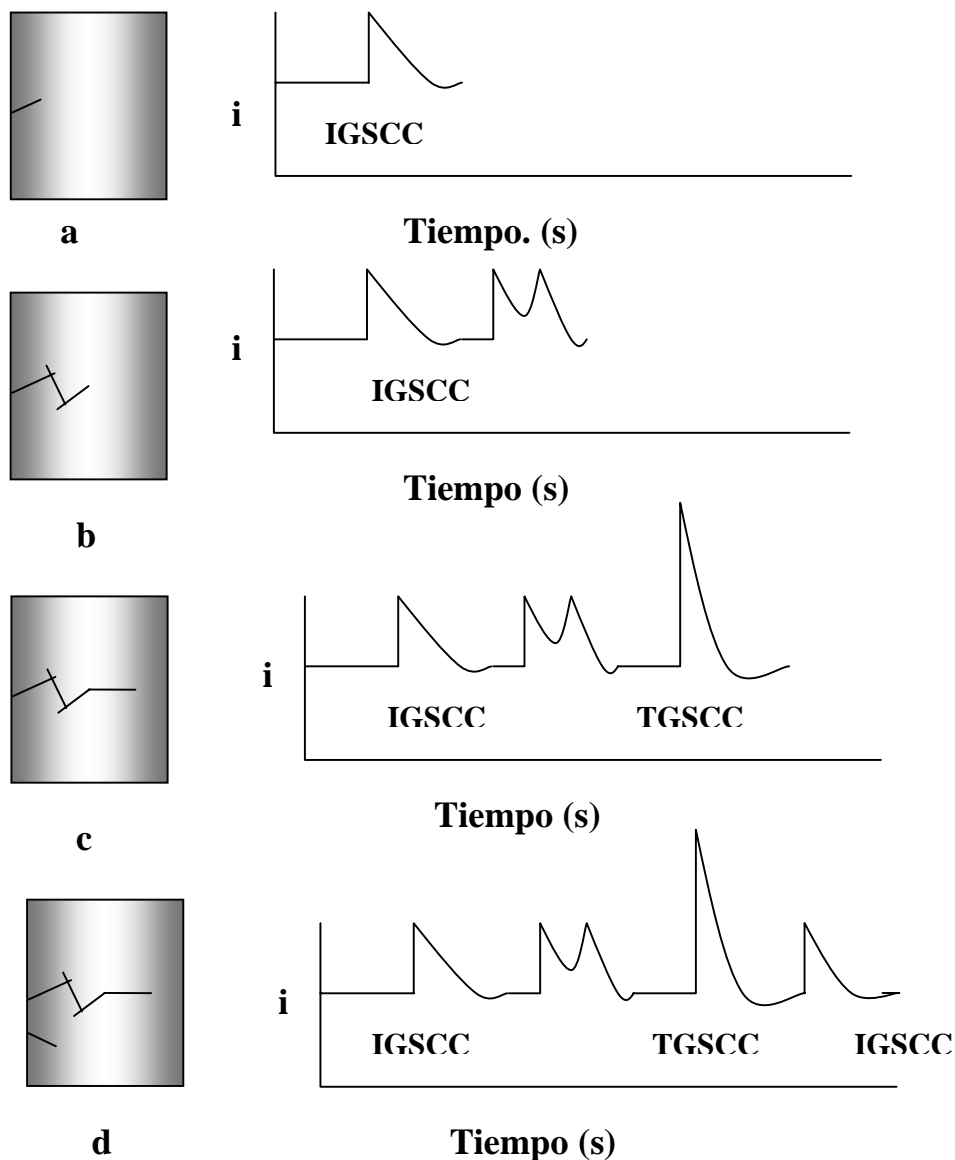


Figura 5.50 a) Agrietamiento Intergranular y su señal de ruido. b) Avance entre facetas de grano de la grieta y su señal de ruido correspondiente a sobreposición de transitorios. c) Transición a modo Transgranular y su señal de ruido. d) Aparición de una grieta secundaria intergranular y la mezcla de señales obtenida.

### 5.10 Microestructura y agrietamiento.

La condición metalúrgica tiene un especial efecto en los fenómenos de agrietamiento. Por ejemplo el acero 304 solubilizado (Ir/Ia 0.002) por su tratamiento térmico al que fue sometido no presenta zonas empobrecidas de Cr adyacentes a los límites de grano, y debe tener menos fallas de apilamiento y dislocaciones. El acero 304 sensibilizado (Ir/Ia 0.666), fue sometido previamente a un tratamiento de solubilización, sin embargo el tratamiento de precipitación de carburos de Cr, al que fue sometido, creó las zonas empobrecidas de Cr en las zonas adyacentes

## Capítulo 5. Resultados y discusión

a los precipitados, la segregación a borde de grano de S, P y Si, etc., que lo hacen más propenso al IGSCC. En cuanto a la precipitación de los carburos de Cr en los límites de grano, esta es una precipitación heterogénea, es decir cuando la formación de segundas fases se facilita por los defectos reticulares. Se podría pensar que la precipitación de carburos de cromo provocaría el efecto de envejecimiento por precipitación, ya que estos precipitados podrían interactuar con el movimiento de dislocaciones por el mecanismo de Orowan. Sin embargo los precipitados están localizados en límite de grano, son de tamaño considerable y no están finamente dispersos en la matriz, como para producir un efecto muy grande por este mecanismo.

El efecto mayor entonces sería la formación de zonas empobrecidas de Cr en las zonas adyacentes a los límites de grano, que contribuye a su comportamiento electroquímico y explica el mayor avance de grieta en este acero.

La morfología TGSCC columnar presentada por el acero 304L soldado y con tratamiento de simulación de RIS, (Ir/Ia 0.0132) es un tipo de TGSCC granulada, sólo que en este caso es del tipo columnar. Como se trata de una soldadura de pasos múltiples, las dendritas se alinean del metal base “hacia adentro de la soldadura”, produciéndose una estructura dual con sensibilización ligera, que producirá la competencia entre el TGSCC y el IGSCC, aunque en este caso la sensibilización es más bien interdendrítica en la soldadura y de hecho se presentan también carburos en los listones de ferrita delta transformada a austenita y carburos de Cr, por lo cual todas estas son trayectorias por donde la grieta puede crecer, dando como resultado esta morfología. La prueba SSRT realizada a otra probeta sin muesca de acero 304L soldado y con el mismo tratamiento, en las mismas condiciones, muestra una fractografía del tipo Transgranular (Figura 5.11 h).

### 5.11 Pruebas de especímenes de tensión con carga uniaxial. (ULTST).

La figura 5.51 muestra la gráfica de desplazamiento, oxígeno, conductividad y zonas sometidas a diferentes cargas para el ensayo ULTST en acero 304 solubilizado (Ir/Ia 0.002) y sensibilizado (Ir/Ia 0.666).

La tabla 5.15 muestra las condiciones de esfuerzo de ambas probetas durante la prueba.

Tabla 5.15 Esfuerzos de la prueba ULTST para acero inoxidable 304.

Muestra	A < 1.86 KN	*B 2.45KN	C 3.66 KN	D 3.83 KN	E 4.016 KN
Solubilizada 9.0259 mm <sup>2</sup>	<206.98 MPa	268.66 MPa.	404.33 MPa.	424.556 MPa.	445.01 MPa.
Sensibilizada 7.6307 mm <sup>2</sup>	<244.82 MPa	317:60 MPa.	479.64 MPa.	502.181 MPa	530.31 MPa.

\* Posible fractura posterior a “B”.

## Capítulo 5. Resultados y discusión

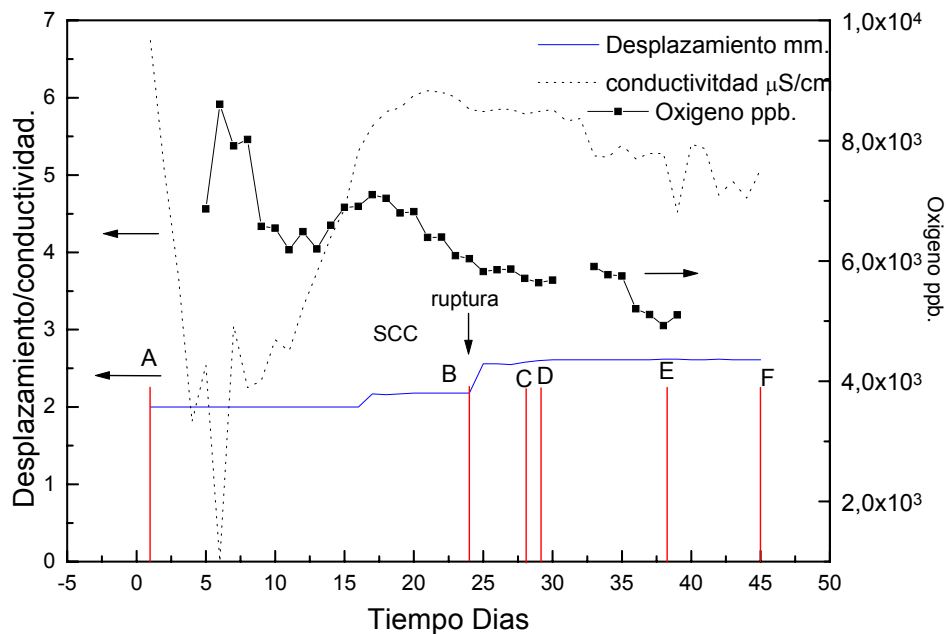


Figura 5.51 Registros durante en primer ensayo ULTST en condiciones BWR. Área de los especímenes: 304 solubilizado = 9.0259 mm<sup>2</sup>, 304 sensibilizado = 7.6307 mm<sup>2</sup> A) carga < 1.8682 KN. con el brazo de palanca bloqueado. B) 2.4257 KN C) 3.660 KN D) 3.832 E) 4.0167 KN.

Por el registro se puede inferir que la fractura ocurrió el día 24 cuando se aplicó la carga de 2.45KN. El autoclave cuenta con soportes de seguridad, que son los que soportan la carga al romperse la probeta, por lo cual las cargas posteriores ya no fueron aplicadas a la probeta solubilizada.

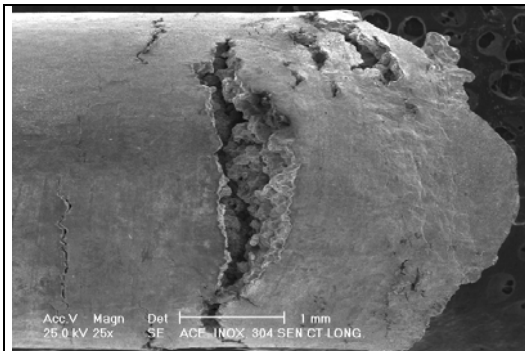
La fractografía obtenida muestra que la muestra sensibilizada se agrietó con el mismo mecanismo obtenido en las pruebas SSRT, es decir inicio intergranular, una posterior transición transgranular y finalmente fractura dúctil en el centro. Por su parte la muestra solubilizada no presentó agrietamiento. (Ver figuras 5.52 y 5.53).

### 5.11.1 Pruebas ULTS vs. SSRT.

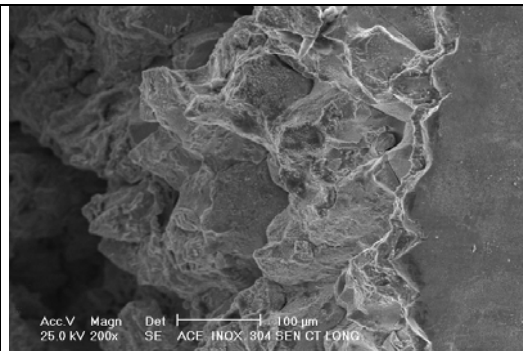
La velocidad de deformación es un factor clave para el SCC de acuerdo al modelo de deslizamiento-disolución, por lo cual un ensayo SSRT es un ensayo a velocidad de deformación lenta y por lo tanto un promotor del SCC ya que se inyecta deformación a la punta de la grieta y es una prueba muy severa.

Por su parte los ensayos ULTS tienen un estado de esfuerzos estático o cuasiestático, ya que la deformación cambia muy poco contra el tiempo. Por ejemplo sólo se detectó una extensión total de 0.64 mm con una deformación total de  $0.64\text{mm}/25.4\text{mm} = 0.02$  en un tiempo de 25 días que equivale a una velocidad de deformación del orden de  $1\text{E}-8\text{ s}^{-1}$  para el acero 304 sensibilizado.

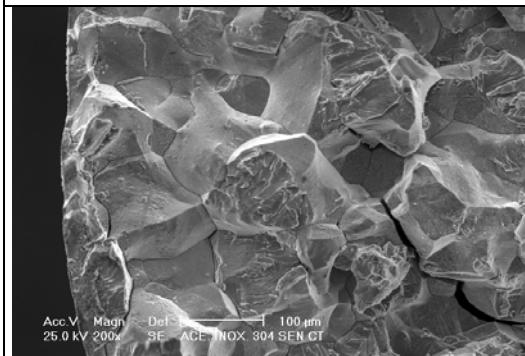
Capítulo 5. Resultados y discusión



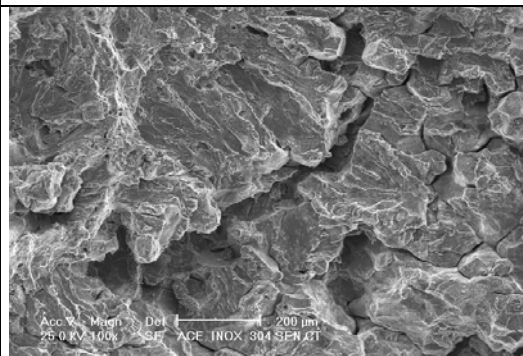
*Figura 5.52 a) Vista Lateral mostrando agrietamiento secundario. Acero 304 sensibilizado (Ir/Ia 0.666), sometido al ensayo ULTST.*



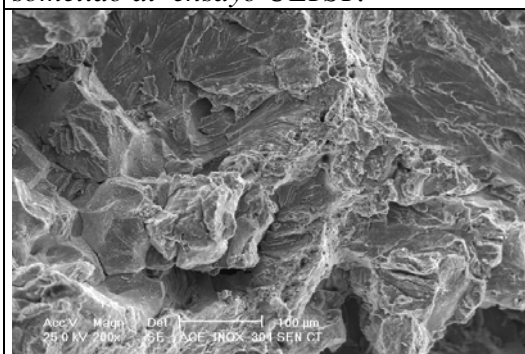
*Figura 5.52 b) Detalle del agrietamiento secundario mostrando naturaleza intergranular. Acero 304 sensibilizado (Ir/Ia 0.666), sometido al ensayo ULTST.*



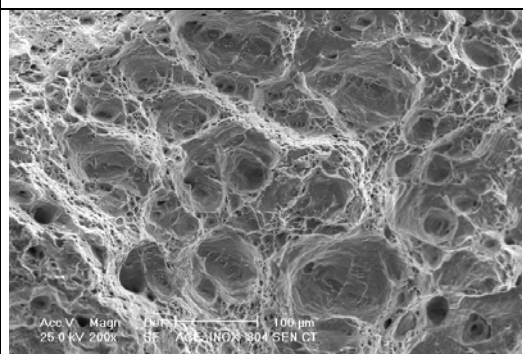
*Figura 5.52 c) Vista Transversal mostrando agrietamiento intergranular. Acero 304 sensibilizado (Ir/Ia 0.666), sometido al ensayo ULTST.*



*Figura 5.52 d) Agrietamiento transgranular. Acero 304 sensibilizado (Ir/Ia 0.666), sometido al ensayo ULTST.*



*Figura 5.52 e) Detalle de la fractura transgranular. Acero 304 sensibilizado (Ir/Ia 0.666), sometido al ensayo ULTST.*



*Figura 5.52 f) Fractura dúctil con microcavidades em El centro. Acero 304 sensibilizado (Ir/Ia 0.666), sometido al ensayo ULTST.*

## Capítulo 5. Resultados y discusión

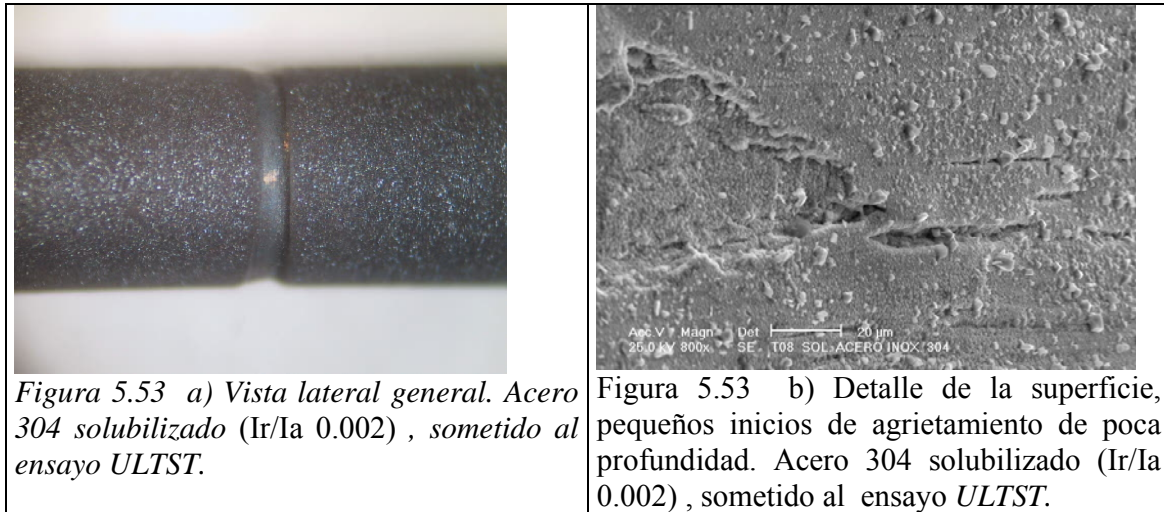


Figura 5.53 a) Vista lateral general. Acero 304 solubilizado (Ir/Ia 0.002) , sometido al ensayo ULTST.

Figura 5.53 b) Detalle de la superficie, pequeños inicios de agrietamiento de poca profundidad. Acero 304 solubilizado (Ir/Ia 0.002) , sometido al ensayo ULTST.

Las probetas *ULTS* tienen un estado de esfuerzos y deformación más parecido al que tiene la envolvente del núcleo de un reactor tipo BWR. Su comportamiento en el caso del acero 304 sensibilizado es igual al encontrado en las pruebas a velocidad de deformación lenta *SSRT*. Sin embargo en el caso de los aceros 304 solubilizado, no se presentó agrietamiento. Al parecer la severidad de los esfuerzos y de velocidad de deformación en el caso de las pruebas a velocidad de deformación lenta, *SSRT* producen que se detecte la susceptibilidad al agrietamiento del tipo transgranular por corrosión bajo esfuerzo, que las pruebas *ULTS* no detectaron, cuando menos en el intervalo de esfuerzos ensayado.

La deformación total también es mucho mayor en las pruebas *SSRT* (Del orden de 0.10 a 0.15 en aceros sensibilizados y de 0.30 para aceros solubilizados y 304L). Sin embargo la aparición de la *TGSCC* también se ha reportado en aceros 304L no sensibilizados en envolventes del núcleo de reactores cuando existe gran trabajado en frío y gran deformación por acciones como esmerilado y lijado.<sup>9</sup> (Ver figura 2.28 del capítulo 2).

Andresen *et al.*<sup>39</sup> estudiaron el efecto de la deformación residual, evaluada por la técnica de Difracción de Electrones Retro Dispersos (*EBSD*), la cual demostró que en las soldaduras de la envolvente del núcleo, por efectos de contracción, la deformación residual es del orden de 8 al 10% con picos de hasta 20% equivalente a trabajado en frío a temperatura ambiente. El estudio de *EBSD* confirmó que una posible causa del agrietamiento es la deformación residual. Ernsten *et al.*<sup>80</sup> reportan también valores similares de deformación por la misma técnica en soldaduras de tuberías de acero 316NG en un reactor BWR sueco.

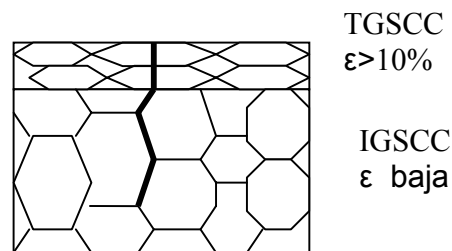
Las grietas presentes en las envolventes del núcleo en aceros 304L en reactores BWR, esta influenciada entonces al inicio por una deformación residual del orden de 10% y su inicio es del tipo *TGSCC*, que posteriormente se propagan como *IGSCC* tal vez por la acción de un mecanismo de hendidura, o a cambios en la química local de la grieta o a otros mecanismos que incrementen la disolución de los límites de grano. Ernsten *et al.*<sup>80</sup>, proponen para el acero 316NG un mecanismo de envejecimiento por deformación dinámica (*DSA*), acrecentado por la



## Capítulo 5. Resultados y discusión

deformación local de los bordes de grano. De nuevo el *TGSCC* está relacionado con deformación residual del orden de 0.1 o de 10% de trabajado en frío.

En este orden de ideas, se puede proponer la figura 5.54 que muestra los diferentes tipos de agrietamiento y los valores de deformación residual presente en los aceros inoxidables de bajo carbono.



*Figura 5.54 Esquema mostrando los diferentes mecanismos de grieta presentados en condiciones reales en envolturas del núcleo, asociados a diferentes niveles de deformación.*

La prueba *SSRT* por alcanzar deformaciones mayores a 0.1, simula mejor la condición real de las soldaduras y materiales de la envoltura del núcleo y por lo tanto presenta el modo *TGSCC* de agrietamiento en aceros de baja sensibilización. Las pruebas *ULTS* mientras tanto fueron más representativas de los esfuerzos estáticos operacionales que sufre la envoltura del núcleo, pero no alcanza la deformación residual presente en estas, y por lo tanto cuando menos en las condiciones ensayadas el acero 304 solubilizado presentó inmunidad al agrietamiento.

Como la deformación residual parece ser otro parámetro que aumenta la sensibilización se puede proponer corregir la ecuación 13 con un tercer término que incluya la deformación residual total de la muestra  $f(\epsilon)$ .

$$EPR = EPR_0 + 3.36 \cdot 10^{-24} (\text{Fluencia})^{1.17} + f(\epsilon) \dots \dots \dots 5.4$$

## **CAPÍTULO 6.0 CONCLUSIONES.**

## 6.0 CONCLUSIONES.

1.- Los aceros presentaron valores altos de cargas coulómbicas asociadas a la sensibilización por las técnicas EPR, que no corresponden a las estructuras obtenidas por la norma ASTM A-262 A. Esta desviación indica la posible interferencia en los resultados de las técnicas EPR por la presencia de ferrita delta, que contribuye a una sensibilización mayor a las encontradas en las microestructuras, por la transformación de ferrita delta a carburos  $M_{23}C_6$  y austenita, durante los tratamientos de solubilización y sensibilización.

2.- El acero 304 presentó susceptibilidad al SCC en agua desmineralizada a 288°C y 8 MPa, en las tres condiciones metalúrgicas estudiadas. Para el acero 304 sensibilizado (Ir/Ia 0.666) se detectó un inicio de agrietamiento intergranular bajo esfuerzo, una posterior transición a agrietamiento transgranular bajo esfuerzo con arresto de grietas y finalmente una fractura dúctil en el centro de la probeta. Para el acero 304 normalizado (Ir/Ia 0.0175) se presentó un inicio mixto *IGSCC* y *TGSCC*, seguido de la fractura dúctil en el centro. Para el acero solubilizado (Ir/Ia 0.002) se presentó sólo *TGSCC*, en forma de abanico y continua.

3.- En los aceros sensibilizados (Ir/Ia 0.666), la velocidad de disolución en el límite de grano por el empobrecimiento de Cr, es mayor que la velocidad de deslizamiento de planos  $V_{dp}$ , lo que provoca un inicio *IGSCC*. A medida que la grieta crece, se intensifica el factor de intensidad de esfuerzos K y la velocidad de deslizamiento de planos supera a la velocidad de disolución en el límite favoreciendo la transición al agrietamiento transgranular. La fractura dúctil se da de forma rápida al sobrepasar la máxima resistencia a la tensión. En el caso de los aceros normalizados (Ir/Ia 0.0177) por tener una sensibilización menor, existe un equilibrio entre la velocidad de disolución en límite de grano y el deslizamiento de los planos emergentes, dando agrietamiento mixtos *IGSCC*+*TGSCC* o *TGSCC* granulados, y posteriormente al aumentar el tamaño de grieta sufren el mismo proceso que los aceros sensibilizados al aumentar la velocidad de deslizamiento de planos. Para el acero solubilizado (Ir/Ia 0.002), como no presenta zonas empobrecidas de Cr, la velocidad de deslizamiento de planos es mayor a la de disolución en las fronteras de grano y por lo tanto se presenta el *TGSCC* de inicio.

4.-El acero 304L presentó susceptibilidad al SCC en agua desmineralizada a 288°C y 8 MPa, en las dos condiciones metalúrgicas estudiadas. (Acero solubilizado (Ir/Ia 0.0073) y acero soldado y sensibilizado simulando la segregación inducida por radiación (Ir/Ia 0.0132)). Para este acero sólo se presentó el *TGSCC*. Como este acero presentó poco empobrecimiento en límite de grano, la velocidad de deslizamiento de planos es mayor a la de disolución en el límite de grano.

5.-Las series de tiempo tanto en corriente como en potencial, mostraron transitorios que corresponden a rompimientos de película seguidos de recuperaciones exponenciales lentos. Sin embargo debido a que las señales son del orden de  $5 \cdot 10^{-6}$  mA/cm<sup>2</sup>, y los valores promedios de estas señales del mismo orden, hace muy difícil la aplicación de métodos tradicionales de análisis como índices de localización, coeficientes de varianza y curtosis,

## Capítulo 6. Conclusiones.

cuyos resultados indicaron la presencia de procesos de corrosión mixtos es decir tanto generalizados como localizados.

6.-El ruido electroquímico es una técnica que tiene sus limitaciones. A pesar de toda las dificultades técnicas, se obtuvieron señales de ruido electroquímico en corriente y voltaje, que se pueden caracterizar como “la firma” del proceso de corrosión bajo esfuerzo para el acero 304 en agua desmineralizada con conductividades relativamente altas, a 288°C, 8 Mpa. de presión, y saturadas con aire atmosférico (4 ppm de oxígeno disuelto).

7.- En cuanto a su forma, los transitorios asociados a IGSCC y TGSS son parecidos. Esto debido a que los procesos intergranulares y transgranulares producen superficies desnudas expuestas, pero los procesos de repasivación son diferentes y puede ser indicativo de los procesos de agrietamiento. Se encontraron velocidades de repasivación “n” del orden de 0.15 para TGSCC con morfología de abanico, de 0.17-0.3 para IGSCC en transitorios regulares y de 0.14 para transitorios irregulares y de 0.30-0.50 para TGSCC continua. Se pueden tener procesos simultáneos de diferente tipo entre grietas primarias y secundarias.

8.-La importancia de la técnica de ruido electroquímico, es que puede detectar eventos de agrietamiento que ocurren secuencialmente, separados por intervalos de poco ruido. Los transitorios se lograron asociar en estos casos a diferentes modos de agrietamiento, auxiliados por la evidencia fractográfica, por ejemplo: *IGSCC*, seguido de *TGSCC* y finalmente fractura dúctil, etc.

9.-Las pruebas de carga constante uniaxial a especímenes de tensión, mostraron que el acero 304 en su condición sensibilizada, fue susceptible a los mismos mecanismos de *SCC* que los encontrados en las pruebas a velocidad de deformación lenta. Pero se requiere un esfuerzo mecánico mayor y mayor tiempo de prueba, ya que de lo contrario, el agrietamiento no se desarrolla con la misma velocidad aún a valores cercanos al límite de cedencia. En la condición solubilizada, las pruebas de carga constante no detectaron la susceptibilidad al *TGSCC*.

10.-El hecho de que se presente *TGSCC* en acero 304 solubilizado y 304L en todas sus condiciones metalúrgicas en condiciones de agua desmineralizada con alta conductividad y alto oxígeno, mediante las pruebas *SSRT*, demostró que estas pruebas son mucho más rigurosas que las pruebas tradicionales de carga constante, como se demostró en las pruebas de carga uniaxial a especímenes de tensión realizadas. La presencia de *TGSCC* y alta deformación en las pruebas *SSRT* y la presencia de *TGSCC* en las evidencias de agrietamiento de reactores BWR en acero 304L con alta deformación superficial, sugiere que estas pruebas pueden simular mejor estas condiciones localizadas de alta deformación que las pruebas tradicionales de carga constante.

## **CAPÍTULO 7.0 BIBLIOGRAFÍA.**

## 7.0 BIBLIOGRAFÍA.

- 1.- Martinez E, Zamora L, Hernandez R., Ramirez R. and Hidalgo J. “Review of operational experience related to corrosion in NPP. First partial report July. Stress Corrosion Cracking as an accident initiating event in Nuclear Power Plants. IAEA Project. MexT 4/044. ININ 1993.
- 2.- Hall E. L. and Briant C. L. Chromium depletion in the vicinity of carbides in sensitized austenitic stainless steel. *Metalurgical Transactions A*, vol. 15A, Mayo 1984, pag. 793.
- 3.- BWR-VIP 130 BWR vessel and internals project BWR Water Chemistry Guidelines 2004 revision, EPRI, October 2004.
- 4.- Indig M. E., “SSRT for Hydrogen Water Chemistry Verification in BWRs”, *Slow Strain Rate Testing for the Evaluation of Environmentally Induced Cracking: Research and Engineering Applications*, ASTM STP 1210, R. D. Kane, Ed., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1993, pp. 51-64.
- 5.- Naquid G. C., Medina F. A., Zamora R. L. Reporte ININ CM-13-99 “Mecanismos de Degradación en Centrales Nucleares de Potencia PWR, BWR y WWER. ININ 1999.
- 6.- Robin L.J. et al. “Some critical Corrosion Issues and Mitigation Strategies Affecting Light Water Reactors”, *Materials Performance* Vol. 35, Jul. 1996, p.63-67,.
- 7.- Andresen P.L Chapter 6, *Irradiation Assisted Stress Corrosion Cracking Stress-Corrosion Cracking*, *Materials Performance and Evaluation*, Jones R.H. Edit. ASM, USA 1992.
- 8.- Ford .P. “Quantitative Prediction of Environmentally Assisted Cracking” *Corrosion* Vol. 52, No. 5 p. 375-395. 1996.
- 9.- Hokamura Y. “SCC of Low-grade Stainless Steel and evaluation method in BWRs” proceedings for the Master Curve Approach and Fracture Toughness of Reactors Pressure Vessel Integrity workshop, LVNPP and ININ, 29March- 2 April 2004.
- 10.- AIEA TECDOC “Assessment and management of Ageing of Mayor Nuclear Power Plant Components Important to Safety: Boiling Water Reactors Pressure Vessel Internals, DRAF, Rev. 8 26-june-2003
- 11.- Macdonald D, Liu C, and Manahan M. P. *Electrochemical Noise Measurements on Carbon and Stainless Steels in High and supercritical Aqueous Environments. Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications*, ASTM STP 1277, J. R. Kearns, J. R. Scully, P. R. Roberge, D.L. Reichert and J.L. Dawson Eds. ASTM 1996, p. 247-265.
- 12.- Watanabe Y., Shoji T. and Kondo T., “Electrochemical noise characteristic of IGSCC in stainless steels in high pressurized-high temperature water” Paper No. 129, *Corrosion* 98, NACE 1998.

## Capítulo 7. Bibliografía.

- 13.- Stewart J., Wells D. B., Scott P. M., and Williams D. E. "Electrochemical Noise Measurements of Stress Corrosion Cracking of Sensitised Austenitic Stainless Steel in High-Purity Oxygenated Water at 288°C. *Corr. Scien* Vol. 1 pp. 73-88, 1992.
- 14.- Psaila-Dombrowski M., Turnbull A, and Ballinger R., Implications of Crevice Chemistry for cracking of BWR inlet safe-ends. *Corrosion* 90.
- 15.- Jones R.H., Ricker R. E., chapter 1 Mechanisms of Stress-Corrosion Cracking, *Stress-Corrosion Cracking, Materials Performance and Evaluation*, Jones R.H. Edit. ASM, USA 1992.
- 16.- Ford F.P., Andresen P. L. Chapter 14. Corrosion in Nuclear System. Environmentally Assisted Cracking in Light Water Reactor, *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*, Marcus P. and Oudar J. Edts., Marcel Dekker Inc., USA 1995.
- 17.- Newman R., Chapter 10, *Stress-Corrosion Cracking Mechanisms, Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*, Marcus P. and Oudar J. Edts., Marcel Dekker Inc., USA 1995.
- 18.- ASEA-ATOM, a Feasibility Study of a Nuclear Program in Mexico Based on Plants of the BWR Type. 1980, Volumen 3.
- 19.- Salaiques E., "Evaluación de la inyección de hidrógeno para la reducción de ECP en la vasija e Internos de reactores BWR", SNM Ixtapa 2002.
- 20.- Wachter O. and Wesseling U., Crack Initiation in the Nb-Stabilized Austenitic Steel (A347) in the Core Shroud and Top and Core Guide of a German Boiling Water Reactor Description of the Extent of The Damage and Explanation of Its Causes. Eighth International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System- Water Reactor ANS, p- 812-822, Amelia Islan Flo, 1997
- 21.- Ruther W. E. et al, "Effect of temperature and Ionic Impurities at very low concentration of Stress Corrosion Cracking of Type 304 Stainless Steel", Paper · 102, NACE 85, Boston, MA, March 25, 1985, Published in *Corrosion* Vol. 44, No. 11, P. 791 November 1988.
- 22.- Ljunberg L. G., Cubicciotti D. and Trolle M., "The effect of sulphate on Environmental Cracking in BWRs under Constant Load or Fatigue, paper · 617, NACE 89, New Orleans, LA, April 17, 1989.
- 23.- Gordon B. M., "The effect of Chlorides and Oxygen on the Stress Corrosion Cracking of Stainless Steel: Review of literature, "Materials Performance Vol. 19, No. 4, April 1980.
- 24.- Hishida M. and Nakada H., "Constant Strain Rate Testing of Type 304 Stainless Steel in High temperature Water Part II. An investigation of the Chloride Effect on Stress Corrosion Cracking, *Corrosion* vol. 33, No. 11, p. 403, November 1977.
- 25.- Congleton J., Zheng W. and Hua H., "The stress Corrosion cracking behaviour of Annealed 316 Stainless Steel in Low Oxygen 5 ppm Chloride content Water at 300 °C, *Corrosion Science* Vol. 30 No. 6/7 p. 555, 1990.

## Capítulo 7. Bibliografía.

26.-Andresen P. L., “Effect of Nitrate on the Stress Corrosion Cracking of sensitized Stainless Steel in High Temperature Water”, 7<sup>th</sup> International Symposium on environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System Water Reactors, NACE 1996, p. 609-619.

27.- Andresen P.L., “Effects of specific anionic impurities on environmental Cracking of Austenitic Materials in 288°C Water, 5<sup>th</sup>. International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System- Water Reactor ANS, 1992, p. 209-218.

29.- Andresen P. L. and T. M. Angeliu “Effects of Zinc Additions on the Stress Corrosion Crack Growth Rate of Sensitized Stainless Steel, Alloy 600 and Alloy 182 weld Metal in 288°C Corrosion 95 Houston Texas Paper 409

30.- Hettiarachchi S., Wodzalo G.P. and Díaz T.P., “Influencie of Zinc Additions on the Intergranular Stress Corrosion Crack Initiation and Growth of sensitized Stainless Steel in High Temperature Water”, Corrosion 95 Houston Texas, Paper 410.

31.- Indig M.E., Nelson J.L. and Wozadlo G.P., Investigation of Protection Potential Against IASCC “5<sup>th</sup>. International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System- Water Reactor ANS, 1992, p. 209-218.

32.- Hettiarachchi S., Lqw R. J., Diaz T. P., Keith W., R. S. Pathania. The first in-plan demonstration on noble metal chemical additions (NMCA) technology for IGSCC mitigation of BWR Internals. Eighth Internacional Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System- Water Reactor ANS, Amelia Islan Flo, 1997.

33.- Kim Y-J, “Effect of nobel Metal Addition on Electrochemical Polarization behavior of H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> Reduti6n on 304 SS in High Temperature Water. Corrosion 98 Paper No. 127 NACE 1998.

34.- Andresen P. L., SCC mitigation in Fe-Ni-Cr alloys, proceedings for the regional workshop in operating NPP IAEA Veracruz, Mexico, Mayo 2008.

35.-BWR VIP 14 Evaluation of crack growth in BWR Stainless Steel RPV Internals. EPRI-TR-105873. March 1996.

36.- "Hernández C. R. *et al* .”Segundo informe del servicio agrietamiento por corrosi6n bajo esfuerzo y vida residual en componentes cr6ticos del reactor de la CLV U-1" IF.AV.SC/TM.02/CLV.2001.

37.- Chung H. M., J. H. Park, Ruther W. E., Sacneki J. E., Strain R. V., and Zaluzec N. J. “Stress Corrosion Cracking of Austenitic Stainless Steel Core Internal Weld, Paper No. 443, NACE, Corrosion 99.

38.- Angeliu T. M., Microstructural Characterization of L-grade Stainless Steels relative to the IGSCC behaviour in BWR environments, Paper No. 01121, NACE Corrosion 2001.

39.- Andresen P. Young :, Lisa J, William R. Catlin, and Horn Ron M.. Stress Corrosion Crack Growth Rate Behavior of Various Grades of Cold Worked Stainless Steel in High Temperature Water, Paper No. 02511, NACE Corrosion 2002.



## Capítulo 7. Bibliografía.

- 40.- Griz C. M. y Jarvio C. G “Evaluación del crecimiento de grieta y determinación de los criterios de aceptación para la envolvente del núcleo de un reactor tipo BWR”, International Join Meeting SNM, ANS Acapulco Julio 1999
- 41.- Zhang J., Dong P., Brust F. W., and Shack W. J., “Modeling of Residual Stresses in Core Shroud Structures pp. 67-69, NUREG/CR-4667 Vol. 23
- 42.- ASME CODE Seccion III, ASME 1977.
- 43.- Arganis J. C., “Determinación del potencial de corrosión, y otros parámetros en los circuitos de transporte de calor de reactores BWR mediante el código ALERT. International Join Meeting SNM, ANS Acapulco Julio 1999.
- 44.- Marcelles I., Ballesteros A.. General review of reactor vessel internals: BWR. “Effects of irradiation on reactors internals”. Vol. 2, May. 1997. AMES report. No. 11 Paris, June 1997.
- 45.- Williams J. F., Spellward P., Walmsley J.L, Mager T. R., Koyama M., Mimaki H., and Suski I. “Microstructural Effects in Austenitic Stainless Steel Materials Irradiated in a Pressurized Water Reactor” Eighth International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System- Water Reactor ANS, Amelia Islan Flo, 1997.
- 46.- Andresen P.L :, Emigh P. W., Hicking J., Taylor D. F., Burguer J. M., Horn R. M. and Pathania R.. Detection of stress corrosion cracking initiation in the BWR environment by electrochemical noise. Eighth International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System- Water Reactor ANS, Amelia Islan Flo, 1997.
- 47.- Nelly R.G., Inmnan M. E. and Hudson J. L.. Analysis of electrochemical noise on type 410 SS In Chloride solutions in measurement for corrosion applications.” Electrochemical Noise Measurement for corrosion applications, ASTM STP 1277., Jeffery R. Kearns, John R. Scully, Pierre R. Roberge, David L. Reichert and John L. Dawson. Eds. American Society for Testing and Materials, 1996.
- 48.- Dawson J.L. Electrochemical Noise Measurement. The definitive In-Situ Technique for corrosion applications ? Electrochemcial Noise Measurement for Corrosion Applications, ASTM STP 1277, J. R. Kearns, J. R. Scully, P. R. Roberge, D.L. Reichert and J.L. Dawson Eds. ASTM 1996 p. 3-35
- 49.- Eden D. A. and Rothwell A.N.. Corrosion 92, Paper No. 292. Electrochemical Noise data: Análisis interpretation and presentation. NACE 1992.
- 50.- Cottis R. , Turgoose S. Corrosion Testing Made Easy. Electrochemical Impedance and Noise. Syrett B.C., Series Editor. NACE 1999.
- 51.- Mansfield F. And sun Z. Corrosion Vol. 55, No. 10 pp. 915-918, NACE 1999
- 52.- Brebbebstuhl, A.M., Sim, B., and Claudi, R. “A progress report on the use of electrochemical noise to investigate the effects of Zebra Museel Attachment on the Corrosion Resistance of AISI type 304 Stainless Steel and Carbon Steel in lake Water.” Electrochemical

## Capítulo 7. Bibliografía.

Noise Measurement for corrosion applications, ASTM STP 1277., Jeffery R. Kearns, John R. Scully, Pierre R. Roberge, David L. Reichert and John L. Dawson. Eds. American Society for Testing and Materials, 1996. pp. 186-200

53.- W.M. Cox “Control of Corrosion in the Process Industries”., Memoria del Primer Seminario Internacional IMICORR '93, 1993, Veracruz México.

54.- Watanabe Y. and Kondo T. “Current and Potential Fluctuations Characteristics in IGSCC processes of Stainless Steels. Paper. No. 376 , Corrosion 98.

55.- Leban M., Dolecek V. and Legat A. Corrosion Vol. 56 No. 9, p. 921-927, 2000.

56.- Luo J. L. and Qiao L. J. Corrosión Vol. 55 No. 9, p. 870-876, 2000.

57.- Wells D. B., Stewart J., Davidson R., Scott P. M. and D.E. Williams. The mechanism of Intergranular Stress Corrosion Cracking of Sensitized Austenitic Stainless Steel in Dilute Tiosulphate Solution. Corrosion. Science Vol. 33 No. 1, pp. 39-71 1992.

58.- Newman R.C. and Sieradzki K. Scripta Metalurgica, “Correlation of Acoustic and Electrochemical Noise in the Stress-Corrosion Cracking of  $\alpha$ -Brass. Vol. 17 pp. 621-624 1983.

59.- Wang L. H., Kai J. J., Tsai C. H., and Fong C. Journal of nuclear materials. 258-263 (1998), 2046-2053

60.- Solomon H. D., “Transgranular, Granulated and Intergranular Stress Corrosion Cracking in AISI 304 SS. Corrosion Vol. 40 No. 9., September 1984, p.493-506

61.- Saito N., Tsuchida Y., Kano F. and Tanaka N. “Variation of Slow Strain Rate Test Fracture Mode of Type 304L Stainless Steel in 288°C Water. Corrosion Vol. 56, No. 1, p-57-69, January 2000.

62.- ASTM A-262 Standard Practices for Detecting Susceptibility Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels. Handbook of ASTM.

63.- ASTM G-108. Standard Test Method for Electrochemical Reactivation (EPR) for Detecting Sensitization of AISI Type 304 and 304L Stainless Steels. Handbook of ASTM.

64.- Majidi A.P., Streicher M. A. “The double Loop Reactivation Methods for Detecting Sensitization in AISI 304 Stainless Steels”, Corrosion vol. 40, No. 11, Nov. 1984, pp. 584-593.

65.- Newman R. C. And Procter R. P. Brit. Corro. Jour. Vol. 25 No. 4, p. 259, 1990.

66 González V. Jose Luis. Mecánica de fractura bases y aplicaciones. Edit. Limusa. México 1998.

67.- Rethewey K. R., Chamberlain J. “Corrosion for Science and Engineering., edit. Longman, Londond 1995.

## Capítulo 7. Bibliografía.

- 68.- ISO 7539-7 Corrosión of metals and alloys-Stress Corrosion Testing Part 7 “Slow Strain Rate Testing”<sup>49</sup>,
- 69.- ASTM G-129-00 Standard Practice for Slow strain Rate Testing to Evaluate the Susceptibility of Metallic Materials to Environmentally Assisted Cracking
- 70.- NACE TM0198-98 “Slow Strain Rate Test Method for Screening Corrosion Resistant Alloys(CRAs) for Stress Corrosion Cracking in Sour Oilfield Service.
- 71.- McIntyre D. R., Kane R. D. And Wihelm S. M. Corrosion Vol. 44, No. 12, 1988, p. 920.
- 72.- ISO 7539-4 Corrosion of metals and alloys-Stress Corrosion Testing part 4. Preparation and use of Uniaxially loaded tension Specimens
- 73.- NACE Standard TM0177-76 Laboratory Testing of Metals for Resistance to Specific Forms of environmental Cracking in H<sub>2</sub>S Environments.
- 74.- Sedriks J. A. Stress Corrosion Cracking Tests Methods. Corrosion Testing Made Easy, Vol. 1 NACE 1990.
- 75.- Arganis C., Simulación Del Daño Por Irradiación Mediante Tratamientos Térmicos En Aceros Inoxidables Austeníticos. XIII Congreso Anual De La Sociedad Nuclear Mexicana Ixtapa Gro. Nov. 2002
- 76.- Tseng C.C., Shen Y., Thompson S.W., Mataya M. C. and Krauss G. “Fracture and the formation of sigma Phase M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, and Austenite from Delta Ferrite in an AISI 304L stainless Steel. Metallurgical and Materials Transactions A., Vol. 25A, p. 1147-1158. June 1994.
- 77.- Mao X. and Li D. Slip-step dissolution an micromechanical analysis to model stress-corrosion crack growth of type 321 stainless steel in boiling MgCl<sub>2</sub>. Metallurgical and Materials transactions A, Vol. 26A p. 641-645 March. 1995.
- 78.- Wikmark G, Lundgren K, New understanding if hydrogen peroxide decomposition with application in BWR water chemistry Simulations. Proceedings of the Water chemistry of nuclear reactor systems 8 vol. 1. pag. 165-169. British nuclear energy society. London 2000. <http://www.mancey.co.uk/index.php/bboks/efc56>.
- 79.- Loto C.A. and R. A. Cotis, Corrosion Vol. 45 No. 2, p. 136-141, February 1989.
- 80.- Ehrnsten U., Hanninen H., Altonen P., Jansson C., Nenonen P., Angeliu T. Intergranular cracking of AISI 316NG Stainless Steel in BWR Environment. Proceedings for the Tenth International conference on environmental degradation of materials in nuclear power system water reactors. NACE 2002.