



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**AGRIETAMIENTO POR CORROSIÓN BAJO ESFUERZO EN
MATERIALES AUSTENÍTICOS USADOS EN REACTORES DE
AGUA EN EBULLICIÓN (BWR).**

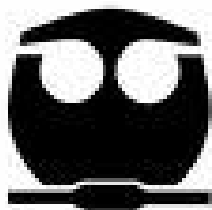
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO

P R E S E N T A :

JESÚS DANIEL REYES FLORES



MÉXICO, D.F.

2011



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: Francisco Javier Rodríguez Gómez

Vocal: Carlos Rodríguez Rivera

Secretario: Carlos Rosendo Arganis Juárez

1^{er} Suplente: Juan Manuel de la Rosa Canales

2^o Suplente: Sergio López León

Sitio donde se desarrolla el tema: Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ), departamento de Tecnología de Materiales.

ASESOR DEL TEMA: Dr. Carlos Rosendo Arganis Juárez (ININ).

SUSTENTANTE: Jesús Daniel Reyes Flores.

AGRADECIMIENTOS

*A mi casa de estudios la **Universidad Nacional Autónoma de México** por brindarme las herramientas necesarias para enfrentar los obstáculos y problemas que se presenten en la vida cotidiana y en el ámbito laboral.*

*A la **Gerencia de Ciencias Aplicadas, al Departamento de Tecnología de Materiales del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ)** y a todo el personal por su apoyo y colaboración en la realización de este trabajo.*

*Agradezco con respeto al **Profesor Dr. Carlos Rosendo Arganis Juárez (ININ)** por su apoyo, conocimientos y la asesoría para la elaboración de este trabajo.*

*Al **Ing. Julio Cesar Zenteno Suárez** encargado del laboratorio de corrosión a alta temperatura (**CAT**) del **Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ)** por su apoyo en las pruebas electroquímicas y metalografías.*

A los profesores que a lo largo de mi vida me inculcaron sus conocimientos, valores y que compartieron instantes de la suya.

A mi madre que todos los días me daba sus consejos y por su apoyo en los momentos difíciles.

DEDICATORIAS

A mi madre que gracias a su esfuerzo y dedicación nos ha sacado a delante y que es mi ejemplo a seguir, a ella le dedico principalmente mi Tesis.

A mis hermanas y hermanos los cuales me han ayudado bastante en los momentos difíciles y que nunca me han fallado cuando yo más los necesitaba.

Mis amigos, todos ustedes hemos compartidos muchos instantes de la vida y hemos celebrado juntos momentos de felicidad y desvelos.

ÍNDICE

Resumen	8
Introducción	9
Justificación	10
Objetivos	11
Capítulo I	12
Antecedentes teóricos	12
1.1 Corrosión	12
1.2 Factores que intervienen en la corrosión	12
1.3 Reacción electroquímica	14
1.4 Clasificación de la corrosión	15
1.4.1 Corrosión electroquímica	15
1.4.1.1 Corrosión uniforme	16
1.4.1.2 Corrosión localizada	16
1.4.1.3 Picadura	16
1.4.2 Corrosión intergranular	17
1.4.3 Agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo (SCC)	17
1.4.3.1 Agrietamiento por corrosión intergranular bajo esfuerzo (IGSCC)	19
1.4.3.2 Corrosión bajo esfuerzo transgranular	19
1.4.3.3 Iniciación y propagación de la corrosión bajo esfuerzo (SCC)	19
1.5 Aceros inoxidables austeníticos	21
1.5.1 Condiciones metalúrgicas de los aceros inoxidables austeníticos	23
1.5.1.1 Sensibilizado	23
1.5.1.2 Solubilizado	23
1.6 Níquel (inconel 600) y aleaciones soldaduras 82/182	24

1.7 Soldadura	27
1.8 Reactor de agua en ebullición (BWR)	27
1.8.1 Partes de un reactor PWR	29
1.8.2 Vasija del reactor	30
1.8.3 Corrosión intergranular en zonas afectadas por el calor del BWR	32
1.8.4 Medio para trabajar con el BWR	32
1.8.5 Casos de SCC en reactores BWR	32

Capítulo II	35
Técnicas electroquímicas para evaluar la corrosión	35
2.1 Técnicas fractomecánicas	35
2.1.1 Carga constante	35
2.1.1.1 Ensayo a velocidad de extensión lenta (SSRT)	37
2.1.1.2 Ventajas y desventajas de los métodos fractomecánicos	37
2.1.2 Pruebas electroquímicas	38
2.1.2.1 Ruido electroquímico	38
2.2.1 Metalografía (Norma ASTM A262-62 prueba A)	41
2.2.2 Reactivación eléctrica potenciodinámica (EPR) (Norma ASTM-G108)	42

Capítulo III	46
Desarrollo experimental	46
3.1 Caracterización del material y del equipo	46
3.1.2 Composición química y propiedades	48
3.2 Pruebas de ensayo a velocidad de extensión lenta (SSRT) y tratamientos térmicos	49
3.3 Metalografías y microestructuras	51

3.4 Reactivación electroquímica potenciodinámica (EPR)	51
--	----

Capítulo IV	53
Resultados y análisis de resultados	53
4.1 Microestructura	53
4.1.1 Metalografía	53
4.2 Prueba electroquímica EPR-DL	55
4.3 Prueba SSRT	58
4.3.1 Condiciones de prueba en la autoclave	58
4.3.2 Pruebas a velocidad de deformación lenta	58
4.3.3 Fractografía	60
4.4 Discusión de resultados	65

Capítulo V	69
Conclusiones	69

Capítulo VI	70
6.1 Bibliografía	70
6.2 Apéndice	73
6.3 Anexos	74

Resumen.

El presente trabajo de tesis estudia uno de los problemas principales en los reactores de agua en ebullición (BWR), que es el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos (SCC) de sus materiales estructurales, como son los componentes internos de la vasija, la tubería del circuito primario y otros componentes que están contruidos principalmente de acero inoxidable austenítico del tipo 304 y 304L. En algunos componentes se requiere el uso de soldaduras de materiales similares, como es el caso de las boquillas en donde se une el acero al carbono de la vasija A533 con tubería de materiales austeníticos (Inconel 600, Acero 304 y 304L), mediante soldaduras de aleaciones del tipo 82/182.

El acero inoxidable austenítico 304 es muy susceptible al agrietamiento intergranular por corrosión bajo esfuerzo (IGSCC), por someterse a procesos térmicos, en los cuales hay un empobrecimiento de Cromo (Cr) en el límite de grano por precipitados de carburos de cromo ($M_{23}C_6$). Se logra reducir este fenómeno químico usando el acero de bajo contenido de carbono (304L) el cual no es tan propenso a precipitar carburos de cromo en el límite de grano y al emplearlo en nuevas plantas se pensó que ya se había mitigado el problema, pero la IGSCC se presentó en las envolventes del núcleo dentro de los reactores BWR, ya que el proceso de construcción (unión de soldaduras) acumula grandes cantidades de esfuerzos residuales y deformación residual del orden del 20%, además de que se someten a flujos de neutrones (energías mayores a 1 MEV) las cuales producen segregación inducida por irradiación (RIS) y el límite de grano se empobrece no solo de cromo, sino también de hierro, molibdeno y titanio, lo que produce que se enriquezca de silicio, fósforo y nitrógeno los cuales son elementos aleantes perjudiciales del acero inoxidable que provocan la SCC. En este trabajo se estudia la susceptibilidad al agrietamiento de materiales austeníticos en condiciones de Reactores de Agua en Ebullición (BWR) utilizando la técnica de ensayo de velocidad de deformación lenta (SSRT) con probetas de tensión, para acero 304L con 0% y 50% de deformación y para una soldadura 82/182. Se utilizó microscopía electrónica de barrido para analizar las fracturas y el agrietamiento.

Introducción.

En los reactores BWR su principal problema es el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo (SCC) este se puede presentar ya sea transgranular, intergranular o de ambas formas en sus principales componentes construidos de acero inoxidable del tipo 304 y de aleaciones base níquel, el potencial electroquímico de corrosión del BWR es del orden de 200 mV. vs el electrodo Estándar de Hidrógeno, debido a la presencia de Oxígeno y peróxido de hidrógeno por la radiólisis del agua. Las aleaciones base Ni y los aceros inoxidables presentan el fenómeno de sensibilización, es decir la precipitación en límites de grano de carburos de Cr, que forman zonas empobrecidas de Cr en zonas adyacentes a estos límites. La deformación residual en caso de los aceros inoxidables de bajo carbono 304L, también es un factor que acelera la susceptibilidad al SCC.

Finalmente los esfuerzos residuales debido a los procesos de manufactura y soldadura, así como los de tratamiento superficial como esmerilados y lijados, en conjunto con los esfuerzos operacionales, son suficientes para producir el fenómeno.

En este trabajo utilizaremos una técnica muy utilizada en el monitoreo de la SCC que no modifica al sistema en estudio, junto con la técnica de Ensayo de velocidad de deformación lenta (SSRT).

Justificación.

El ambiente de este tipo de reactores (BWR) es de agua desmineralizada a alta temperatura y presión, que contiene pequeñas impurezas de cloruros, sulfatos o hasta carbonatos en el orden de 100 ppm, las cuales pueden iniciar el proceso de agrietamiento;¹⁸ aun en cantidades menores de impurezas, el medio en que se encuentra el reactor de agua en ebullición es altamente oxidante por la descomposición del agua dentro del núcleo debido a la radiólisis del agua ocasionando concentraciones de 200 ppm de oxígeno y peróxido de hidrógeno, los cuales son capaces de producir en el acero inoxidable austenítico un potencial electroquímico de corrosión (ECP) mayor de 200 mV. vs el electrodo estándar de Hidrogeno (EEH) y 0 mV. vs el electrodo de calomel saturado (ECS)¹⁸.

Los componentes estructurales de los reactores de agua en ebullición BWR contienen altos esfuerzos residuales debidos a los procesos de manufactura y de las soldaduras, que los cuales alcanzan el límite de cedencia de los aceros austeníticos a la temperatura de operación, todos estos factores metalúrgicos producen el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo.³²

El desarrollo de nuevos métodos para monitorear y detectar la iniciación del agrietamiento en los reactores de agua en ebullición puede llevar a las industrias a un ahorro considerable y una mayor eficiencia en las plantas.

Objetivos.

Evaluar la susceptibilidad de la corrosión bajo esfuerzo del acero inoxidable austenítico 304L y soldadura 82/182 aleación base níquel, en condiciones de Reactores de Agua en Ebullición (BWR) por medio de la técnica de Ensayo de velocidad de deformación lenta (SSRT).

Evaluar el grado de sensibilización (DOS) del acero inoxidable austenítico 304L y soldadura 82/182 aleación base níquel para la susceptibilidad a la SCC por la técnica de Reactivación Potenciodinámica electroquímica de doble barrido (EPR-DL).

Comparar el tipo de agrietamiento y fractura que se presente en los materiales con la ayuda de la microscopía electrónica de barrido y las normas ASTM.

Capítulo I

Antecedentes teóricos.

1.1 Corrosión.

La corrosión, es el desgaste metálico debido a reacciones electroquímicas. Existen dos tipos la corrosión seca (oxidación a alta temperatura) y la corrosión húmeda (corrosión electroquímica), y en ambas el material empieza a perder sus propiedades mecánicas¹. Algunos se disuelven en su totalidad en el medio que los envuelve, causando el retorno del metal hacia una forma combinada de óxidos, sulfuro o carbonatos, cloruros, hidróxidos y sales.

Los metales reaccionan con el oxígeno y la humedad de la atmósfera y forman una capa de óxido. En algunos casos la capa de óxido actúa como una barrera protegiendo al metal, como es el caso del Aluminio, Cromo y los aceros inoxidable (esto se conoce como estado pasivo), pero puede ocurrir lo contrario como en el hierro que forma óxidos que lo van corroyendo y puede dar como resultado pérdida de resistencia, ductilidad o disminución del área de trabajo del metal.¹

1.2 Factores que intervienen en la corrosión.

Las características metalúrgicas de los diferentes metales pueden influir en el desarrollo de la corrosión, como el tamaño del grano, la composición química, la microestructura y el medio ambiente en el que se encuentran expuestos. No existe un medio corrosivo universal debido a que todos los metales interactúan con el medio que los rodea.²

El maquinado, laminado, trabajo en frío y los tratamientos térmicos son también factores importantes en el desarrollo de este fenómeno. La causa principal de todas las reacciones entre los metales y el medio ambiente es una disminución de la energía libre del sistema como resultado de la reacción.²

El metal absorbe y almacena una determinada cantidad de energía debido a los procesos que sufre durante la obtención del metal en estado puro. Esta energía le permite regresar al estado original a través de un proceso de oxidación (corrosión). La cantidad de energía requerida y almacenada varía de un metal a

otro. En la tabla 1.1³ se observa una lista de algunos metales, ordenados de acuerdo a la cantidad de energía requerida, para transformarlos de un estado mineral a uno metálico. Cuanto mayor haya sido la cantidad de energía invertida en la obtención de un metal a partir de su forma de óxidos, mayor será la tendencia a volver a su estado natural.³

La energía generada por la corrosión no puede ser recuperada o usada. Esto es debido a que los procesos de corrosión ocurren a niveles microscópicos. Para poder emplear esta energía se hace una conversión de energía generada en una reacción química, en energía eléctrica al utilizar el potencial de equilibrio que es otra medida de la energía, conocida como ley de Nernst.³

$$\Delta G^\circ = -n F \Delta E^\circ \quad (\text{ec.}) \dots\dots\dots (1)$$

ΔG° = Energía libre.

n = número de electrones transportados.

F = Constante de transformación electroquímica (Faraday).

ΔE° = Diferencia de potencial existente entre las dos fases (al inicio y después de haber existido la corrosión).

De esta ley se obtiene la serie electromotriz, que es otro factor importante para el proceso de la corrosión la cual se muestra en la tabla 1.1³ y representa la tendencia termodinámica (el potencial) de los varios sistemas a corroerse. Cuando más negativo sea el valor de potencial estándar E° , mayor será la tendencia a la corrosión. El metal se corroe o pasa a un estado más oxidado, cuando es inestable con respecto a los productos formados. Debido a su amplia aplicación de los metales y en los diferentes medios en los que se encuentran, la corrosión la clasifican para su estudio como: Corrosión electroquímica (corrosión húmeda) y la oxidación a altas temperaturas (corrosión seca), En este trabajo, sólo se mencionará la corrosión electroquímica (corrosión húmeda).

Tabla 1.1 Serie de fuerza electromotriz.³

Reacción	E° (Volts)
$\text{Au}^{+2} + 2\text{e}^- = \text{Au}^0$	+ 1.70
$\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{O}$	+ 1.23
$\text{Pt}^{+2} + 2\text{e}^- = \text{Pt}^0$	+ 1.20
$\text{Ag}^{+1} + \text{e}^- = \text{Ag}^0$	+ 0.80
$\text{Cu}^{+2} + 2\text{e}^- = \text{Cu}^0$	+ 0.34
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$	0.00(por definición)
$\text{Ni}^{+2} + 2\text{e}^- = \text{Ni}^0$	-0.13
$\text{Fe}^{+2} + 2\text{e}^- = \text{Fe}^0$	-0.44
$\text{Cr}^{+3} + 3\text{e}^- = \text{Cr}^0$	-0.70
$\text{Zn}^{+2} + 2\text{e}^- = \text{Zn}^0$	-0.76
$\text{Al}^{+3} + 3\text{e}^- = \text{Al}^0$	-1.66

1.3 Reacción Electroquímica.

Por lo general, una reacción electroquímica (o semi-reacción), es aquella en la que interactúan con los electrones y se escribe en el sentido de la reducción (aceptación de electrones):



En donde:

Ox. : Especie oxidante

Red. : Especie reductora

n: Número de electrones que participan en la reacción

La condición de equilibrio para un sistema electroquímico se representa por la Ecuación de NERNST³

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \times \ln \frac{|Ox|}{|Red|} \text{ (ec.) } \dots\dots\dots (2)$$

Donde:

E: Potencial de la reacción electroquímica (V)

R: Constante de los gases (1.987 cal/mol.K)

T: Temperatura (K)

n: Número de electrones que participan en la reacción

F: Constante de Faraday (23060 cal/volt equivalente o 96500 Coulomb)

[Ox]: Actividad de Ox.

[Red]: Actividad de Red.

E°: Potencial estándar de la reacción electroquímica (V)

Reemplazando en (2) los valores numéricos de R y F, expresando esa ecuación en términos de logaritmo decimal y a 25°C, se llega a:⁴

$$E = E^0 + \frac{0.06}{n} \times \log \frac{|Ox|}{|Red|} \text{ (ec.) } \dots\dots\dots (3)$$

E° es el potencial estándar de la reacción electroquímica, es decir cuando todos los compuestos que participan en la reacción están en su estado estándar (sólidos y líquidos puros, especies disueltas en una concentración de 1 mol / litro).⁴

$$E^0 = \frac{\sum v_i \mu_i^0(\text{Oxidantes}) - \sum v_i \mu_i^0(\text{Reductores})}{nF} \text{ (ec.) } \dots\dots\dots (4)$$

1.4 Clasificación de la corrosión.

1.4.1 Corrosión Electroquímica.

Este tipo de corrosión es más frecuente y tiene lugar a temperatura ambiente o a una temperatura próxima ella, como resultado de la reacción de los metales con el agua o con una solución acuosa de sales, ácidos o bases. La corrosión es de naturaleza electroquímica y es un proceso espontáneo en la cual no solo toman parte especies químicas sino también cargas eléctricas (e^-)⁵. Esta reacción tiene lugar en los metales, cuando éstos están rodeados de un medio conductor de corriente llamado electrolito, y es capaz de conducir dicha corriente, mediante cargas iónicas, a determinadas zonas de un mismo metal o distintos metales. Los metales están unidos eléctricamente entre sí a nivel microestructural, apareciendo zonas de distinto potencial eléctrico: ánodos y cátodos que provocan su corrosión.

La figura 1.1⁵ muestra un ejemplo de este tipo de corrosión a nivel microestructural. Existen muchas variantes de este tipo de corrosión, las características esenciales son dos reacciones que se encuentran presentes en el fenómeno de corrosión estas son las reacciones anódicas y catódicas.⁵

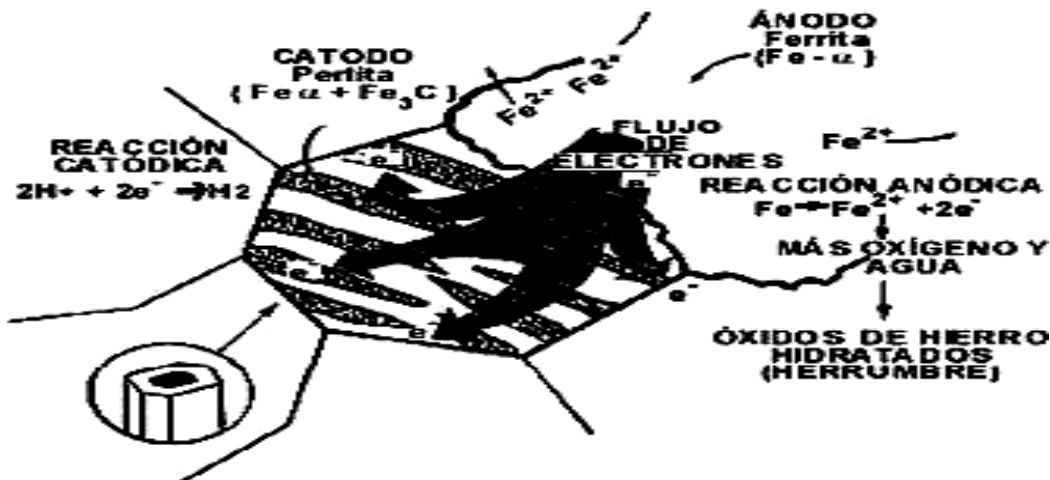


Figura 1.1. Corrosión microestructural del acero al carbono.⁵

Las reacciones anódicas son siempre de oxidación, tienden a destruir el metal formando un ión o haciendo que vuelva a un estado combinado. Las reacciones catódicas son siempre reductoras y no afectan al metal. Albert G. Guy⁸ menciona que esto es debido a que la mayor parte de los metales no pueden reducirse más. Uno de los principios básicos importantes en la corrosión metálica es que la velocidad de oxidación es igual a la velocidad de reducción. Los electrones producidos por la reacción anódica fluyen a través del metal y la corriente eléctrica

fluye a través del electrolito consumiéndose en la reacción catódica, quedando cargado con iones positivos Fe^{2+} , estos pueden combinarse con los iones con carga negativa OH^- , que se encuentran en las inmediaciones del ánodo, pudiéndose formar hidróxido ferroso. En otros casos se forma un compuesto insoluble que puede cubrir la superficie metálica (capa de óxido).⁵

1.4.1.1 Corrosión uniforme.

Es una forma de corrosión en la que toda la superficie del metal se corroe en el mismo grado, en este tipo de corrosión la falla no es inesperada. No hay presencia de picaduras ni de esfuerzos (tensión).⁶

1.4.1.2 Corrosión localizada.

Este tipo de corrosión no es uniforme, tiene su origen en las heterogeneidades del metal producto del maquinado o en puntos de potenciales extremadamente localizados y puede ser acelerada por cambios localizados del estado pasivo al estado activo, después que a empezado a corroerse el metal.⁶ Se parece a la picadura pero se diferencian del radio del orificio ya que este es pequeño en comparación con su longitud.⁶

1.4.1.3 Picadura.

Este tipo de corrosión puede desarrollarse en metales o aleaciones pasivantes, superficies con recubrimientos, una vez que inician no hay forma de detenerlo y presentan un crecimiento acelerado. Otros factores que influyen en el desarrollo de este proceso pueden ser:

- (a) Ambientales.
- (b) Geométricos.
- (c) Metalúrgicos.
- (d) Electroquímicos.
- (e) Presencia de iones cloruros, etc.

Todos estos factores tienen la tendencia a causar picado y pueden incrementar la corrosión.⁶

1.4.2 Corrosión intergranular.

Es un ataque localizado en el límite del grano del metal, teniendo como resultado pérdida de resistencia y ductilidad mecánica. El ataque es rápido, penetrando profundamente dentro del material y algunas veces causando fallas catastróficas. El metal tiende a disolverse en los bordes del grano formando una aguda muesca en la que se concentra la tensión y se acentúa la deformación plástica.⁹

1.4.3 Agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo (SCC).¹⁰

El agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo (SCC) por sus siglas en inglés es un fenómeno que se presenta en forma localizada. Este tipo de corrosión se observa en aceros inoxidable y en aleaciones base níquel y es un proceso dependiente del tiempo en el cual un metal metalúrgicamente susceptible, se fractura prematuramente debido a la acción combinada de un ambiente corrosivo y un esfuerzo de tensión sobre el metal.¹⁰

Los esfuerzos de tensión pueden ser residuales resultado de un tratamiento térmico, de fabricación o pueden desarrollarse por una carga externa o una combinación de estos. Las condiciones necesarias requeridas para corrosión bajo esfuerzo están representadas en la figura. 1.2.

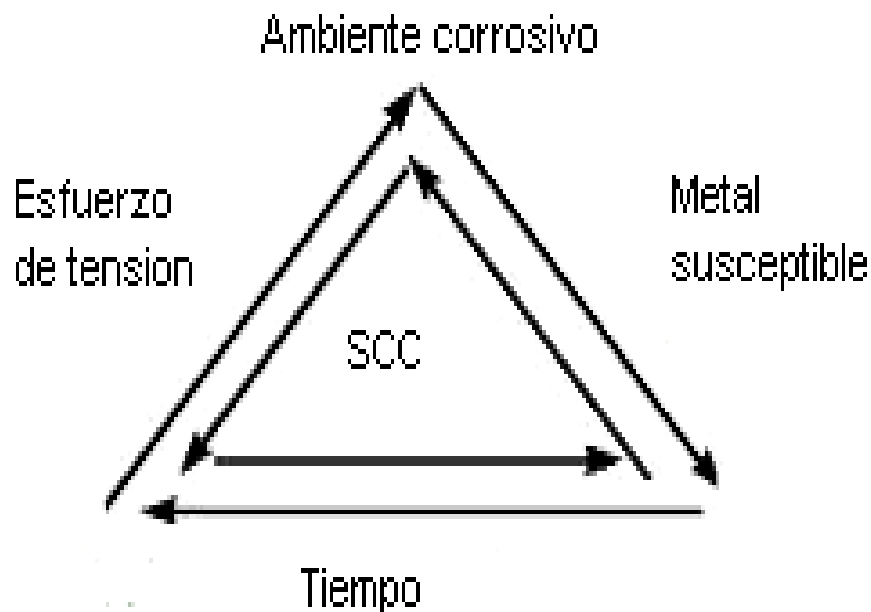


Figura 1.2. Condiciones necesarias para SCC.¹⁰

Las fallas por SCC se asemejan a fracturas frágiles y son destructivas, en el sentido de que la ductilidad y la capacidad de carga del material son afectadas. El SCC puede iniciar en forma intergranular o transgranular como se muestra en las figuras.1.3a y 1.3b, según que la propagación siga los bordes del grano o estructura o cruce a través de ellos, respectivamente¹⁰. Sin embargo, en muchos casos pueden coexistir en la misma grieta ambos tipos de propagación. En algunos casos las grietas se inician de una forma para propagarse en otra y terminar con una fractura mecánica. Esta propagación dependerá en particular de la combinación de la microestructura, ambiente y esfuerzos en el metal.¹⁰

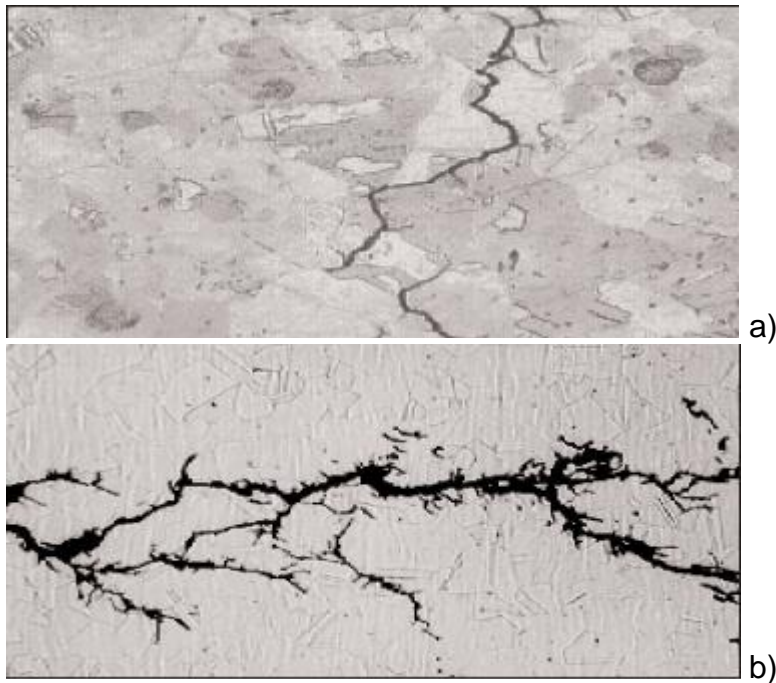


Figura 1.3 Corrosión bajo esfuerzo, a) Corrosión intergranular. b) Corrosión transgranular.

De acuerdo a Mao *et. al.*³³, 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 ϕ , el vector de Burger b y la velocidad de deformación en la punta de la grieta ϵ :

$$V_{pd} = \frac{\epsilon}{Nmb\phi} \dots 4.1 \dots \dots \dots (ec. 5)$$

1.4.3.1 Agrietamiento por corrosión intergranular bajo esfuerzo (IGSCC).¹⁰

Este tipo de corrosión es la combinación de corrosión intergranular y corrosión bajo esfuerzo. La IGSCC se puede presentar por:

- (a) Precipitación de carburos en el límite del grano.
- (b) Segregación de impurezas en el límite del grano.

Los efectos de la precipitación de carburos en el límite de grano de los aceros inoxidable austeníticos y aleaciones base níquel causan un agotamiento de cromo en zonas adyacentes a dicho límite, actuando éste en forma anódica¹⁰. La precipitación de carburos de cromo en los bordes del grano en aceros inoxidable ocurre por el proceso metalúrgico llamado sensibilizado el cual se describirá más adelante con detalle.¹⁰

Las impurezas tales como fosfatos, sulfuros, carbonatos y silicatos, que segregan en el límite de grano pueden alterar la resistencia a la corrosión y las propiedades químicas del borde del grano y por lo tanto puede causar agrietamiento por disolución anódica y quizá fractura mecánica.¹⁰

1.4.3.2 Corrosión bajo esfuerzo transgranular.

La corrosión bajo esfuerzo transgranular se puede definir como la propagación de una grieta a través de los granos. Numerosos factores metalúrgicos afectan la corrosión transgranular, por ejemplo, estructura cristalina, anisotropía (que no sigue un patrón), tamaño y forma del grano, densidad de disolución, esfuerzo de fluencia y composición de las fases.¹⁰

1.4.3.3 Iniciación y propagación de la corrosión bajo esfuerzo (SCC).

La corrosión bajo esfuerzo es generalmente discutida en términos de iniciación (incubación y nucleación) y propagación de grietas. La iniciación de SCC en superficies lisas muestran un esfuerzo umbral (σ_{UT}) que varía desde 20% hasta 100% del esfuerzo de fluencia (σ_Y) dependiendo de las características mecánicas del metal y del ambiente.¹¹

La SCC usualmente inicia en algunas formas de corrosión localizada tales como picaduras, corrosión intergranular, superficies imperfectas del metal y disolución de planos, generándose una concentración de esfuerzos mayor en esta zona.

La interacción del ambiente con la superficie metálica genera un potencial electroquímico que es mayor al potencial de corrosión del metal, formándose en zonas más activas y dando lugar a corrosión localizada, las cuales pueden ser el inicio de la corrosión bajo esfuerzo.¹²

A un cuando no existe un mecanismo general para describir el proceso de agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo porque no existe un agente corrosivo universal, este proceso comprende principios esenciales como son: disolución de la punta de la grieta que es atribuida a la formación de un camino activo en el metal, esfuerzo en la punta de la grieta y interacción mecánica y química.

Después de haber iniciado la grieta, esta puede propagarse por las zonas más activas a través de una disolución anódica. Las paredes de la grieta son protegidas por una capa de óxido, las propiedades de este dependen únicamente de la composición del metal, medio corrosivo y tratamiento térmico. La película es fracturada como resultado del esfuerzo plástico localizados en la punta de la grieta, dando lugar a la disolución del metal acompañada de un crecimiento de grieta mediante un proceso de corrosión electroquímico.¹²

El metal desnudo generado por la ruptura de la película pasiva actúa como ánodo y la película pasiva se transforma en cátodo conforme aumente la profundidad de la grieta. Una vez formada la grieta, esta comienza a penetrar debido al esfuerzo aplicado reduciendo la sección transversal de la muestra y dando lugar a un crecimiento de grieta.¹²

La propagación de la grieta puede ser vista como una serie de repeticiones, iteraciones y propagación de eventos en la punta de la grieta. Los eventos generados son asociados a la ruptura de capas pasivas exponiendo el metal desnudo, el cual reacciona con el ambiente para reconstrucción de la misma, mostrando deslizamientos de planos de la estructura cristalina.¹¹

Los esfuerzos pueden ser de origen externo debido a una carga aplicada o residual ocasionados por tratamientos térmicos, por ejemplo; un tratamiento térmico incorrecto, trabajo en frío, golpes de arco, dobles, ensamble, errores de alineación y contracciones por soldadura, etc.¹¹

1.5 Aceros inoxidables austeníticos.

Los aceros inoxidables austeníticos son nombrados así porque presentan una fase llamada austenita (γ). Esta fase es cúbica centrada en las caras (fcc) y no magnética. La serie 300 representa componentes modificados de la clase 18-8 (18%Cr-8%Ni) de los aceros inoxidables austeníticos que han sido populares por 70 años por su resistencia a la corrosión.¹³

En los aceros, esta fase consiste en una solución sólida de carbono en hierro. La figura 1.4 se muestra el diagrama de hierro carbono, en esta gráfica se observa que bajo condiciones de equilibrio, la austenita puede existir desde una temperatura de 727°C hasta 1495°C. Los aceros tienen contenidos de carbono de hasta el 2%. En consecuencia las operaciones de formado y perfilado como en el forjado, la laminación y la extrusión se desarrollan a temperaturas dentro de esta región.¹³

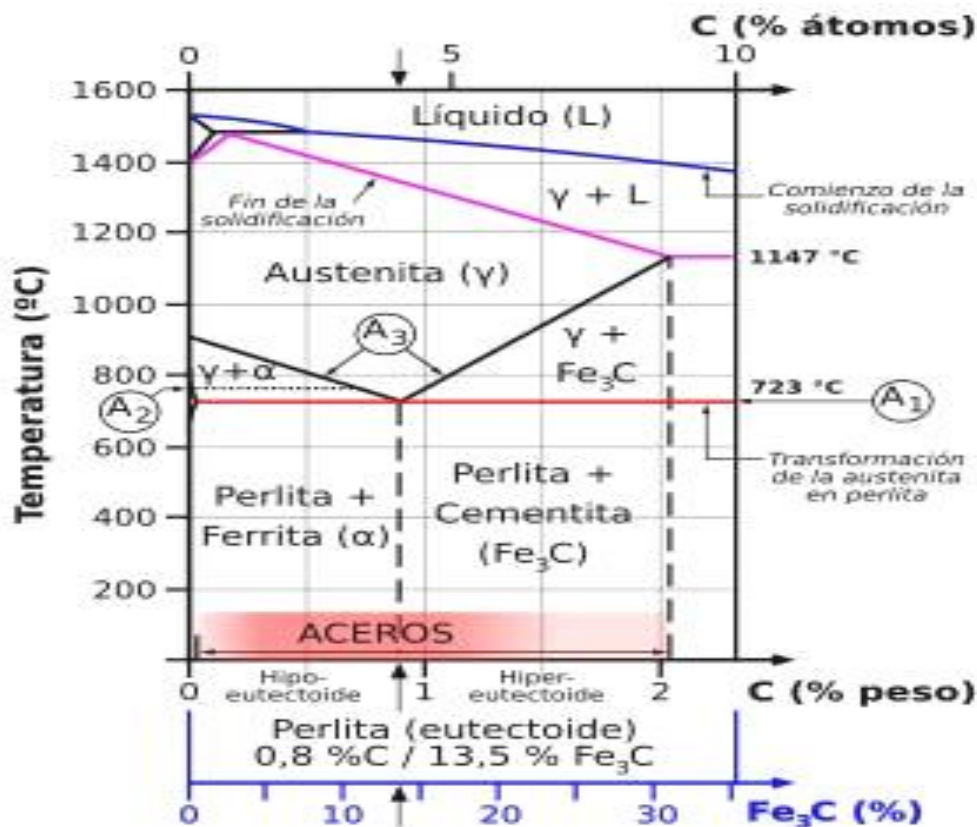


Figura. 1.4 Diagrama de equilibrio de las aleaciones de hierro-carbono.¹³

La figura 1.5 muestra el diagrama de aleación para los aceros con contenido de 18% cromo y 8% de níquel.

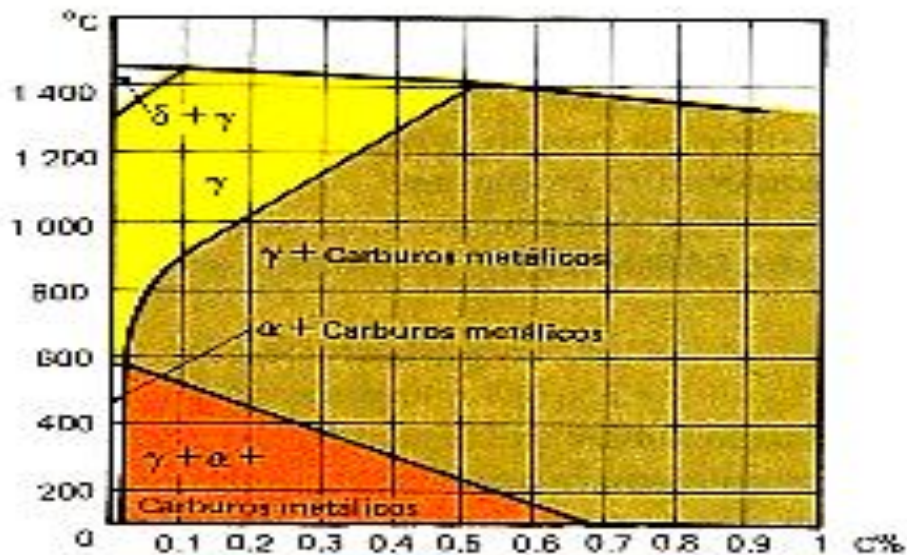


Figura. 1.5 Diagrama de aleación con 18% de cromo y 8% de níquel con distinto contenido de C.¹³

Los elementos aleantes de los aceros inoxidable austeníticos que promueven la resistencia a la corrosión son:¹³

- (a) La adición de molibdeno, o molibdeno más nitrógeno (Mo-N), promueve la resistencia a la corrosión por picadura y hendidura.
- (b) La reducción del contenido de carbono, estabilizándolo con titanio o niobio más tantalio, se usa con el fin de reducir la corrosión intergranular en materiales para soldadura.
- (c) La adición de níquel y cromo, ayuda a la resistencia a la oxidación a altas temperaturas.
- (d) La adición de níquel promueve la resistencia a la corrosión bajo esfuerzo.

Para este trabajo solo se mencionaran los del tipo 304 y 304L, debido ha su aplicación en los reactores de agua en ebullición (BWR). El acero inoxidable 304 es de uso general y es empleado en aplicaciones donde se requiere una buena combinación de resistencia a la corrosión y maleabilidad.

Este acero mejora sus características de resistencia a la corrosión en medios oxidantes o de buena aireación, pero está sujeto a corrosión por picadura, por hendidura y a SCC en ciertos medios específicos. Este material es resistente a la corrosión atmosférica, al ácido nítrico, a concentraciones de ácido sulfúrico y muchos ácidos orgánicos.¹²

El acero 304L es un acero austenítico inoxidable de menor contenido de carbono y es una modificación del tipo 304. La selección de este acero se basa en su buena resistencia mecánica, resistencia a la corrosión intergranular, corrosión bajo esfuerzo y es empleado en metales que se soldan porque se minimiza la precipitación de carburos en la zona afectada por calor durante la soldadura.¹³

1.5.1 Condiciones metalúrgicas de los aceros inoxidables austeníticos.

Los aceros inoxidables son ampliamente usados en industrias alimenticias, plantas termoeléctricas, farmacéuticas y en industrias nucleares por sus propiedades de resistencia mecánica y resistencia a la corrosión, pero sus propiedades metalúrgicas de estos aceros se ven influenciadas por los tratamientos térmicos a los que son sometidos con el fin de modificar sus propiedades mecánicas, afectando las propiedades químicas y el tamaño del grano del metal. Dos de las características metalúrgicas de estos aceros que influyen en sus propiedades mecánicas y químicas son el sensibilizado y solubilizado.¹³

1.5.1.1 Sensibilizado.

El sensibilizado se puede definir como el fenómeno conjunto de precipitación de carburos de cromo en el límite del grano austenítico y el empobrecimiento de cromo en las regiones adyacentes a la frontera de grano, esto a nivel microestructural.

El sensibilizado ocurre en el acero inoxidable 304 cuando contiene más del 0.03% de carbono. Son afectadas las aleaciones al ser calentadas o enfriadas lentamente a través del rango temperatura de 500°C a 800°C, como por ejemplo: durante los procesos de tratamientos térmicos que se emplean para mejorar sus propiedades mecánicas, en procesos de soldadura y durante el ciclo de trabajo.¹⁰

El principal efecto del precipitado del carburo de cromo es formar una zona adyacente al límite del grano desprovista de cromo y como consecuencia pierde sus propiedades de resistencia a la corrosión dando lugar a la corrosión bajo esfuerzo (SCC).¹⁰

1.5.1.2 Solubilizado.¹⁰

Se conoce como solubilizado al tratamiento térmico (es también como redisolver los precipitados formadores de carburo de cromo) realizado en el acero inoxidable 304 con contenido mayor de 0.03% C, en un intervalo de temperatura de 1050°C a 1150°C, seguido de un enfriamiento rápido. Con el tratamiento de solubilizado se absorben en solución sólida a todo el carbono y se disminuyen los esfuerzos residuales presentes en el metal, el enfriamiento rápido evita que se formen los carburos de cromo en los bordes del grano, reteniéndose el carbono en sobresaturación dentro de la austenita hasta temperatura ambiente.¹⁰

El solubilizado tiene como fin evitar la corrosión intergranular siendo una alternativa porque elimina la precipitación de segundas fases. La delta ferrita es una fase magnética y que esta formada por carburos de hierro, cromo puede ser completamente transformada a austenita con temperatura por debajo de 1200°C.

Sin embargo en fundición, soldadura y en secciones gruesas de armado del acero inoxidable austenítico, existe como un componente de la microestructura, por un rápido enfriamiento o un insuficiente trabajo en frío.¹⁰

1.6 Níquel (Inconel 600) y aleaciones soldaduras 82/182.⁷

Un grupo importante para el servicio de la corrosión y alta temperatura esta basado en el elemento níquel. Uno de los atributos más importante del níquel, con respecto a la formación de aleaciones resistentes a la corrosión, es su compatibilidad metalúrgica con otros metales como tales cobre, cromo, molibdeno y hierro. Las aleaciones de níquel son, en general, austeníticas; sin embargo, pueden estar sujetas a la precipitación inter-metalica y a la formación de carburos al someterse al envejecimiento.⁷

Inconel 600 es una aleación de níquel-cromo usada para aplicaciones que requieren resistencia a la corrosión y a altas temperaturas. Esta aleación de níquel fue diseñada para ser usada desde temperaturas criogénicas (es el conjunto de técnicas utilizadas para enfriar un material a la temperatura de ebullición del nitrógeno o a temperaturas aún más bajas.) hasta temperaturas elevadas en el rango de 2000° F. No es magnética, tiene excelentes propiedades mecánicas, y muestra una combinación deseable de alta fuerza y buena soldabilidad bajo un amplio rango de temperaturas.⁷

El alto contenido de níquel en esta aleación le permite mantener la resistencia bajo condiciones de reducción, haciéndolo resistente a la corrosión, tiene una resistencia excelente a la SCC causada por el Ion cloruro. Las aplicaciones de esta aleación de níquel son típicamente las industrias químicas, aeroespacial, nuclear, e industrias de tratamiento térmico.⁷

Tabla 1.2 de composición química de las aleaciones de níquel (inconel 600) y soldaduras 82/182.

Material	Cr	Ni	C	Mn	Si	P	S	Nb	Ti	Cu
Inconel 600	15.5	72	0.15	1.0	0.50		0.015			0.50
Soldadura 82	19.6	73.10	0.04	2.81	0.09	0.003	0.001	2.44	0.35	0.01
Soldadura 182	14.93	71.82	0.047	5.810	0.572	0.015	0.006	1.89	0.183	0.01

La aleación 182 es ampliamente usada como un metal de relleno para soldaduras de unión del acero de baja aleación de la vasija de presión del reactor (RPV) y las boquillas de presión de aleación 600 base níquel forjadas y de componentes de acero austenítico (304, 304L), en los reactores de agua ligera, soldados manualmente por soldadura de arco recubierto (SMAW).²⁶

En años recientes fueron reportados incidentes de agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo (SCC) en reactores de agua en ebullición BWR¹. Componentes tales como diferentes boquillas con extremos seguros (safe end), penetraciones del fondo y soldaduras de soporte de la envolvente del núcleo han sufrido SCC. El agrietamiento fue interdendrítico (ID)/Integranular (IG) y confinado usualmente a la soldadura metálica. Ninguna de las grietas penetró significativamente el material base adyacente de la RPV.²⁶

Una de las soluciones exitosas para reparar y/o prevenir estas indicaciones es la aplicación externa en las boquillas de una capa de soldadura (over lay), de aleación 52, las cuales son más resistentes al agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo basado en el ASME caso de código N-504-2.

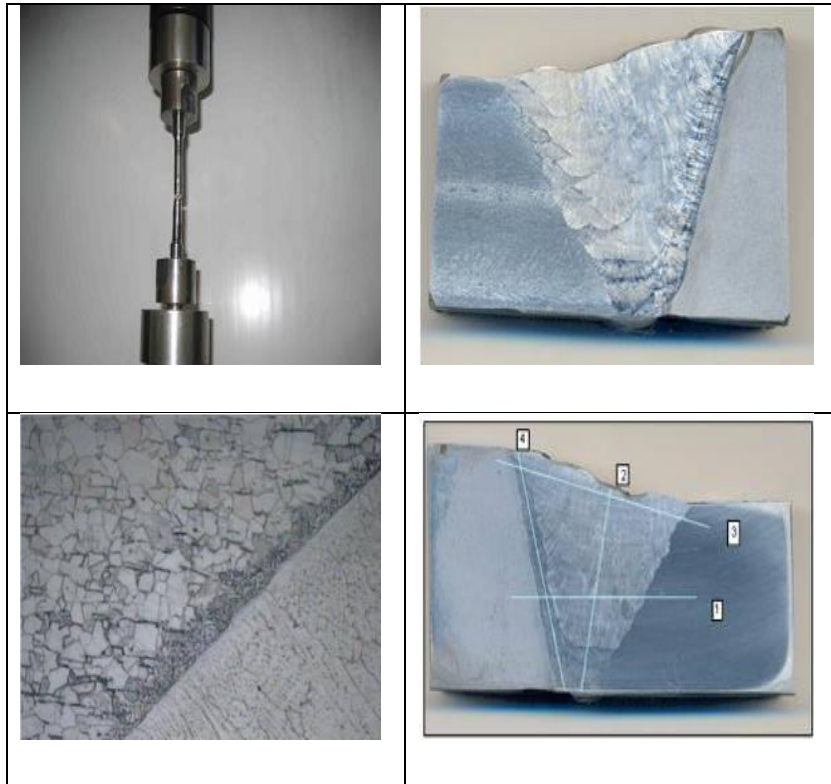


Figura. 1.6 Aleaciones soldadura 82/182 de acuerdo al código ASME. ⁽³⁴⁾

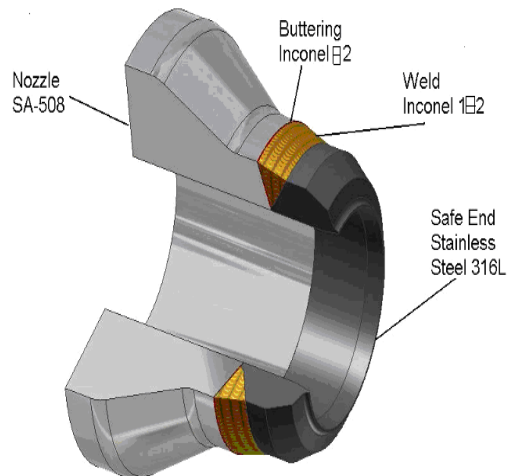


Figura1.7 Boquilla con soldadura de aleación 82/182 a un extremo seguro (safe end). ⁽³⁴⁾

1.7 Soldadura.

El término soldadura puede ser definido como el proceso por el cual dos especies de metal son unidas, bajo la influencia de calor. En una unión soldada, el calor aplicado en el metal base produce cambios microestructurales en las zonas afectadas por el calor, en la parte adyacente de la soldadura.⁷

En algunas aleaciones la soldadura puede producir efectos de precipitación de carburos y segregación de impurezas dentro del metal base, desde la zona afectada por el calor. Un rápido enfriamiento del metal soldado modifica sus propiedades químicas, mecánicas y microestructurales del metal base y en la resistencia a la SCC. Estos factores pueden influenciar en el inicio de la corrosión en la parte adyacente a la soldadura.⁷

La contracción de esfuerzos durante la soldadura introducirá esfuerzos residuales, los cuales pueden ser tanto transversales como longitudinales con respecto a la dirección de la soldadura. Además, la geometría de la soldadura puede causar nuevos esfuerzos afectando la concentración de estos. También, dependiendo del proceso y de la práctica que se tenga, la región soldada puede exhibir residuos de óxido y escoria, inclusiones no metálicas en grandes o menores extensiones, que pueden influir en el desarrollo de la corrosión generalizada y SCC.⁷

1.8 Reactor de agua en ebullición (BWR).¹⁸

Desde el primer reactor nuclear, desarrollado por Fermi²⁴ en 1942, hasta nuestros días, la evolución de los reactores nucleares utilizados en el mundo occidental ha sido muy importante gracias al avance tecnológico, especialmente en el terreno de la seguridad y de la eficacia de funcionamiento.

El reactor nuclear es la parte de la instalación electro-nuclear que permite controlar la reacción en cadena, es decir, aquella donde se provoca, se mantiene y se controla la reacción nuclear.¹⁸

El material fisionable o combustible que se utiliza en las centrales nucleares (generalmente Uranio-238 enriquecido con uranio-235) se prepara en forma de pequeñas pastillas cerámicas, de tamaño aproximado al de un dedal (1 cm Ø x 1

cm); cada una de estas pastillas de uranio es capaz de proporcionar la energía necesaria para una familia de cuatro personas durante algo más de un año. Las pastillas de combustible se introducen en una serie de vainas metálicas perfectamente soldadas, que impiden que el material radiactivo pueda salir al exterior. Estas vainas constituyen el núcleo activo del reactor.¹⁸

A pesar de que el núcleo de una central nuclear (el reactor) contiene elementos radiactivos capaces de iniciar una reacción nuclear en cadena, la concentración del material fisionable, el Uranio-235, es inferior al 5%; según las leyes físicas es totalmente imposible que una central nuclear explote como una bomba atómica, ya que una bomba atómica necesita una concentración superior al 90% para ser operativa. En el caso concreto de la Central Nuclear de Cofrentes la concentración de Uranio-235 se sitúa, por término medio, en el 2.7%.¹⁸

Todo el conjunto del núcleo está ubicado dentro de la vasija del reactor, fabricada en un acero especial (acero de baja aleación A533, con recubrimiento de acero inoxidable 304) de un grosor aproximado de 25 centímetros.¹⁸

El calor generado por las reacciones en cadena se utiliza para hacer hervir el agua. El vapor producido se introduce en una turbina que acciona un generador eléctrico, como puede observarse en la figura 1.8.

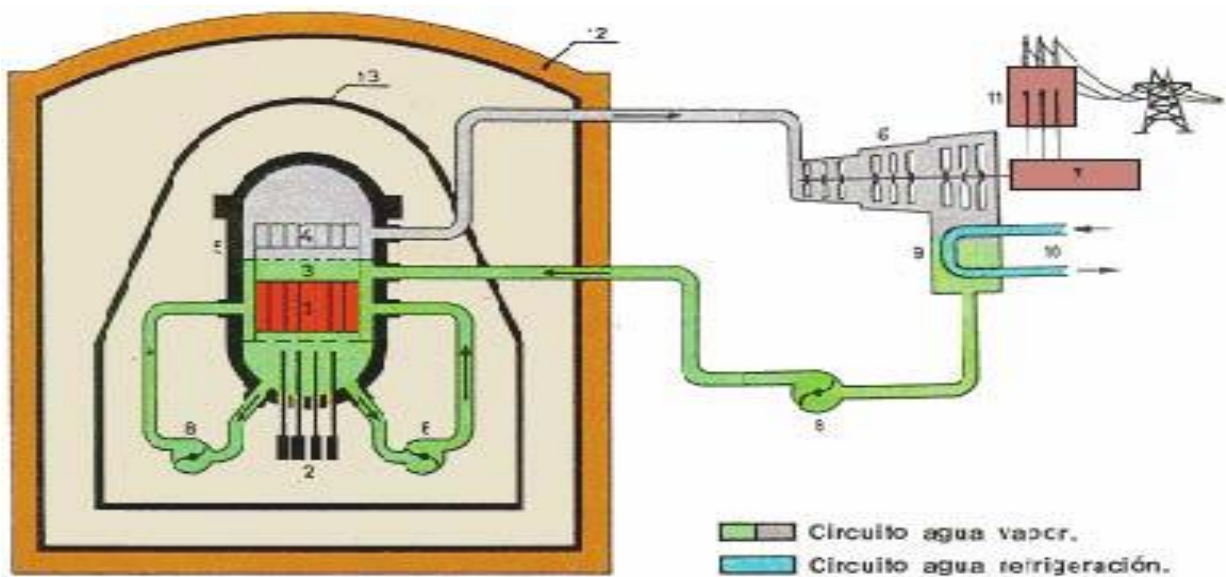


Figura 1.8. Esquema del Reactor de agua de ebullición (BWR).

El vapor que sale de la turbina pasa por un condensador, donde es transformado nuevamente en agua líquida. Posteriormente vuelve al reactor al ser impulsada por una bomba acoplada, la figura 1.8 muestra estos circuitos.

I.8.1 Partes de un reactor PWR.³⁴

Los reactores de agua presurizada PWR difieren de los reactores de agua en ebullición BWR, por tener componentes extras, además de trabajar a mayor temperatura y utilizar agua con ácido bórico como refrigerante. Los componentes principales de un reactor PWR son mostrados en la tabla 1.3.³⁴

Tabla 1.3 Partes de los sistemas que integran al reactor PWR.

1. Núcleo del reactor.	2. Barras de control.	3. Cambiador de calor (generador de vapor).
4. Presionador.	5. Vasija.	6. Turbina.
7. Alternador.	8. Bomba.	9. Condensador.
10. Agua de refrigeración.	11. Transformador.	12. Recinto de contención de hormigón armado.
13. Contención primaria de acero.		

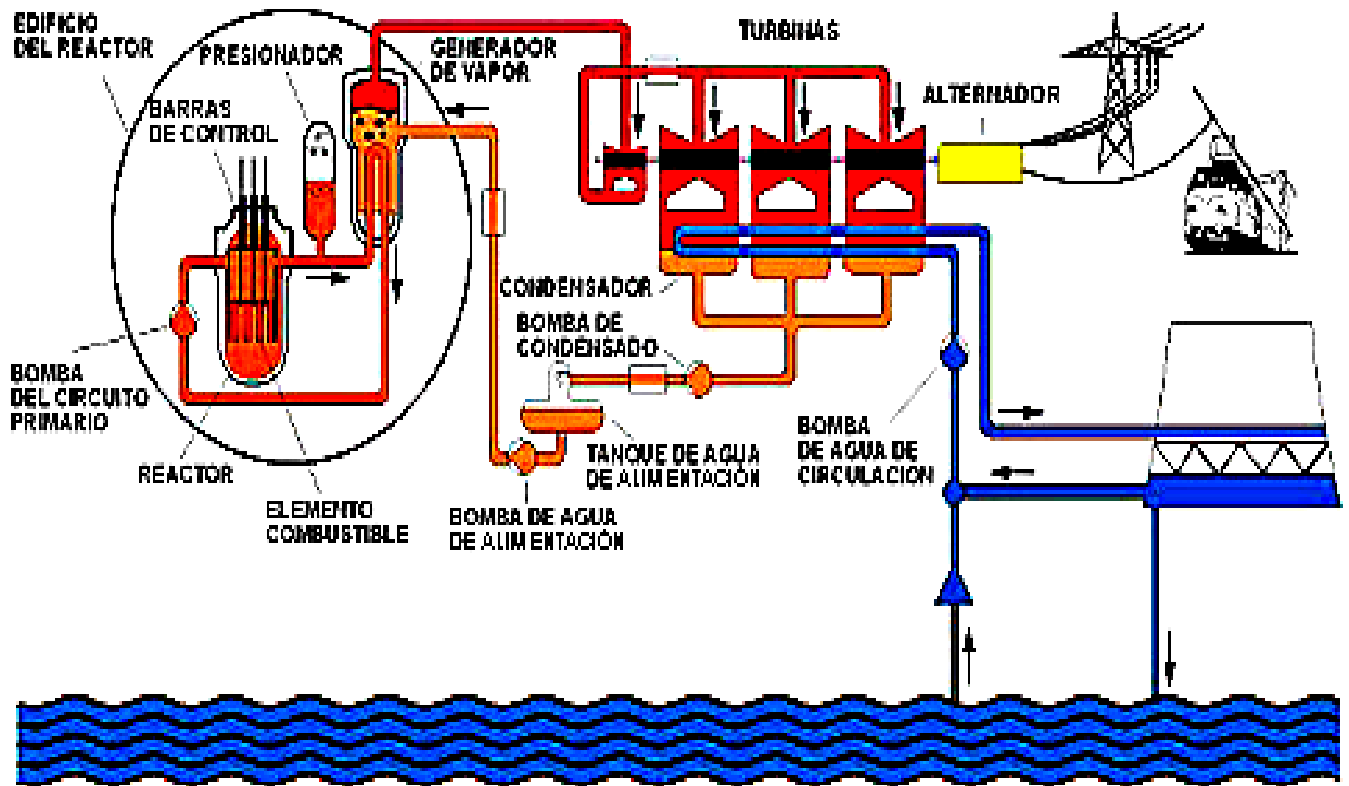


Figura 1.9 Componentes de un reactor PWR. ³⁴

1.8.2 Vasija del reactor. ¹⁸

La vasija del reactor es un recipiente a presión con un cabezal removible que está situada en el interior de una contención metálica dentro del contenedor primario que cuenta con una gruesa capa de hormigón, con el fin de proteger al propio reactor de los agentes externos y al medio ambiente de las radiaciones neutrónicas. ¹⁸

Para que puedan producirse las fisiones de los átomos de uranio, la velocidad de los neutrones tiene que ser baja. Por ello, el núcleo del reactor se encuentra sumergido en un agente moredador (agua ligera, agua pesada, grafito, etc.), cuya misión es absorber parte de la energía con que salen despedidos los neutrones a consecuencia de la fisión del uranio y convertir en lentos esos neutrones rápidos. ¹⁸

El conjunto formado por el núcleo se encuentra rodeado por un fluido refrigerante (que puede ser agua ligera, agua pesada, gas, metales líquidos, etc.), que recoge el calor originado en la reacción de fisión y lo trasmite a un circuito de vapor, para su transformación en energía eléctrica. ¹⁸

El material de la vasija es de un acero de baja aleación A533, el cual es revestido en la parte interior, excepto en boquillas, con acero inoxidable utilizando soldadura para proporcionar mayor resistencia a la corrosión. La cabeza de la vasija es expuesta a un ambiente de vapor saturado en todo el tiempo de operación.

Los BWR son fabricados por placas laminadas, dobladas y posteriormente las partes son unidas con soldadura. Los nuevos diseños incluyen partes forjadas.

Los soportes internos, externos, uniones, secciones adyacentes al caparazón incluyendo barras guías de control de reacción, cargas de terremotos y la reacción de chorro a presión proporciona una combinación de cargas máximas en la vasija.

La vasija es montada sobre la falda del soporte y es atornillada al concreto, el pedestal de dicho elemento es de acero inoxidable y es integrada en el edificio del reactor. La figura 1.10 muestra algunos elementos antes descritos.

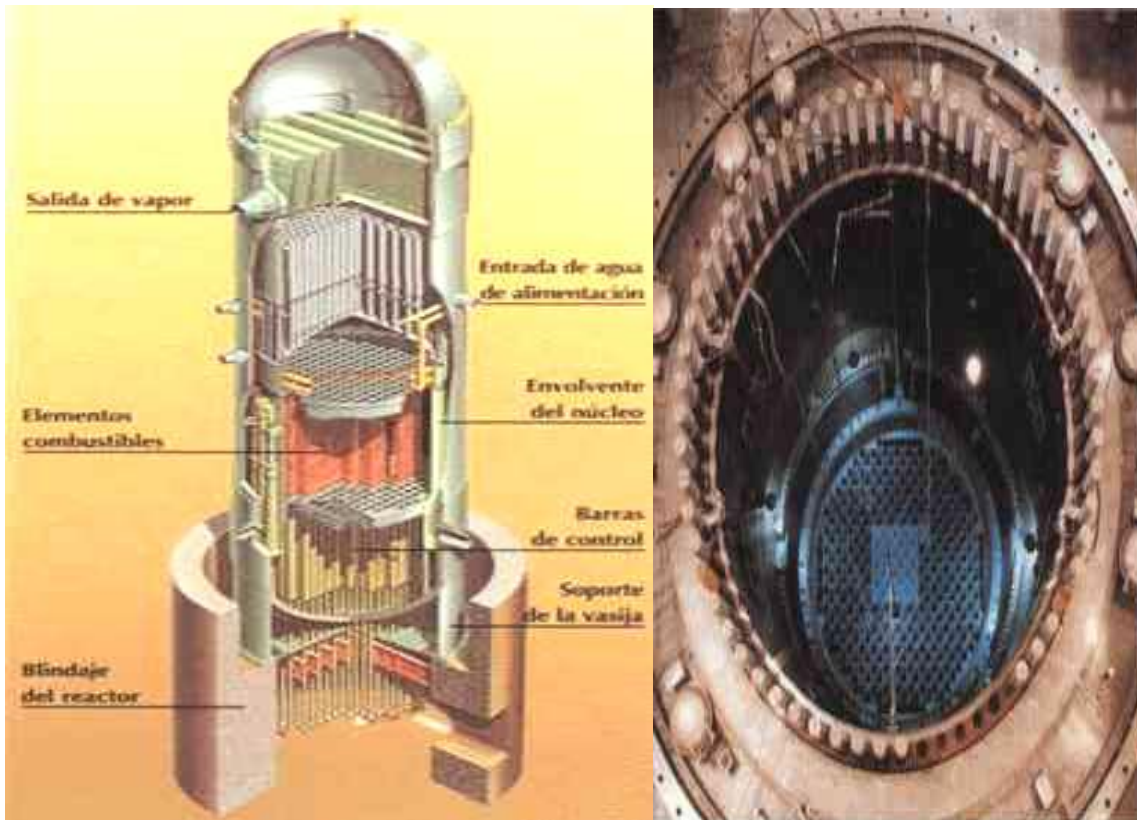


Figura 1.10 Vasija y partes internas.¹⁸

1.8.3 Corrosión intergranular en zonas afectadas por el calor.

Por más de una década los sistemas del reactor de agua presurizada han sufrido SCC particularmente el Agrietamiento Intergranular por Corrosión bajo Esfuerzo (IGSCC), a un cuando son fabricados con acero inoxidable austenítico. Esto ha resultado en pérdidas de seguridad en planta, incrementando los costos de energía eléctrica, incrementando la exposición de radiación a personas involucradas en la inspección y en el mantenimiento.

El fenómeno de SCC intergranular se presenta en la zona afectada por calor (HAZ) la cual es zona la adyacente a la soldadura. Esto se debe a que la envolvente del núcleo, por el proceso de construcción, acumula altos esfuerzos residuales debido al dobles a los que son sometidos las placas que se constituyen, por las uniones de secciones por el proceso de soldadura, que prácticamente alcanzan el límite de cedencia de los aceros austeníticos a la temperatura de operación.¹⁸

1.8.4 Medio para trabajar con el BWR.

Las condiciones ambientales del BWR son: Un agua altamente pura (desmineralizada, libre de pequeñas impurezas de cloruros o sulfatos del orden de 100 ppb) con un pH neutro. La temperatura de operación del BWR es de 288°C, y de 100 a 300 ppb de oxígeno disuelto, en estas condiciones ambientales el potencial electroquímico de corrosión de los aceros inoxidables austeníticos se encuentra en el intervalo donde se presenta corrosión intergranular. (~ 200 mV vs. el electrodo estándar de hidrógeno EEH)¹⁹

Para disminuir el fenómeno de SCC intergranular proponen ambientes con cantidades de oxígeno menores a 20ppb, con una conductividad menor a 0.3 $\mu\text{S/cm}$ dando como resultado un potencial menor al potencial de corrosión el cual mitiga la SCC (-230mV) vs. EEH.¹⁹

1.8.5. Casos de SCC en reactores BWR.

Susuki et al.²⁸ reportan agrietamiento en la soldadura horizontal 6 H6 de la envolvente del núcleo de una planta japonesa, en el material base (acero 304L). como se aprecia en la figura 1.10. El agrietamiento inicia en forma transgranular en una zona de alta deformación de alrededor de 300 μm y se propaga posteriormente en forma Intergranular. Para esta propagación en casos similares,

Ernsten *et al.*²⁹, proponen para el acero 316NG un mecanismo de envejecimiento por deformación dinámica (DSA), acrecentado por la deformación local de los bordes de grano.

Andresen *et al.*³⁰ 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.*³⁰ reportan también valores similares de deformación por la misma técnica en soldaduras de tuberías de acero 316NG en un reactor BWR sueco.

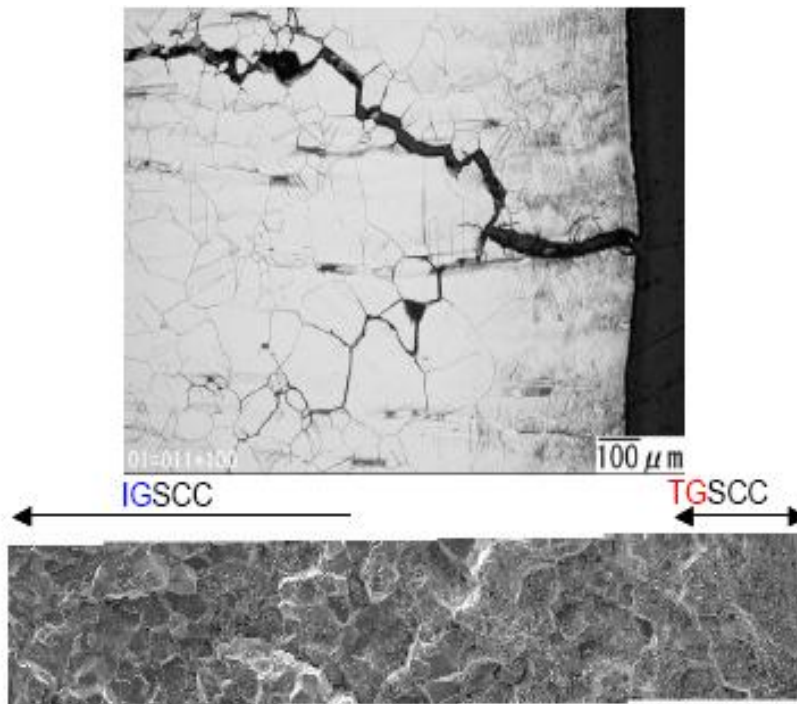


Figura 1.11 Agrietamiento en el material base de la soldadura H6 en una planta Japones (Después de Susuki *et al.*)²⁸

Estos resultados^{28,29,30} 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 inoxidables de tubería 304 y 316 no ocurren cerca de la

línea de fusión, 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 y por eso cuando las indicaciones aparecen en estas distancias, la deformación residual jugará el papel más importante. La deformación residual actuando sinérgicamente con los altos potenciales de corrosión es un factor dominante en la susceptibilidad a la IGSCC de los materiales grado L.³⁰

Capítulo II

Técnicas electroquímicas para evaluar la corrosión.

2.1 Técnicas fractomecánicas.

2.1.1 Carga constante.

Es un método de ensayo de laboratorio para acelerar el proceso de corrosión bajo esfuerzo empleándose especímenes lisos o preagrietados.

La figura. 2.1 muestra algunos arreglos empleados en ensayos a carga constante. Para especímenes delgados un peso muerto es suspendido sobre uno de los extremos y la carga es constante en todo el desarrollo del ensayo, el esfuerzo aplicado incrementa con el crecimiento de la grieta en la muestra al reducirse el área de trabajo hasta llegar a la fractura total.²⁰

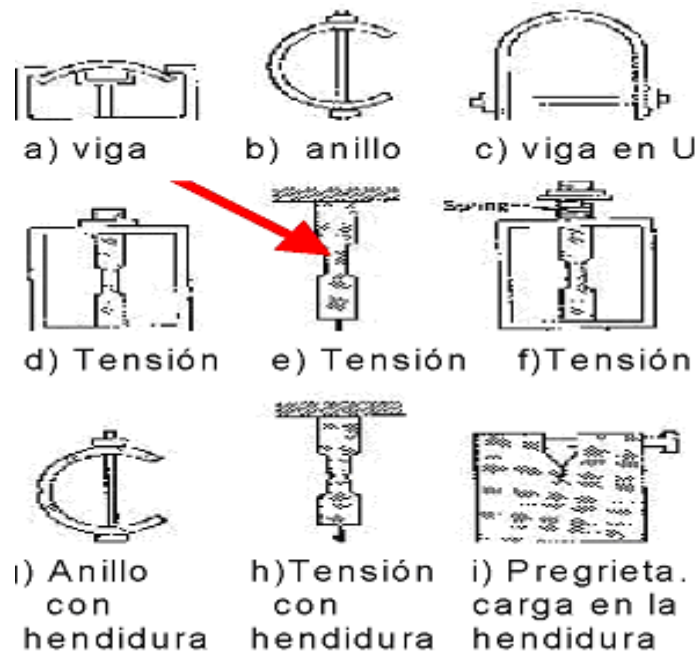


Figura 2.1. Arreglos de carga.²⁰

El número de máquinas para ensayos a carga constante pueden ser reducidas si se colocan los especímenes en cadena unidos por eslabones de carga.

El parámetro más usado para evaluar la susceptibilidad al agrietamiento es el tiempo total de falla. Este depende del esfuerzo inicial aplicado, evaluado por debajo del esfuerzo último de cedencia donde la fractura total no ocurre. (ver figura 2.2).

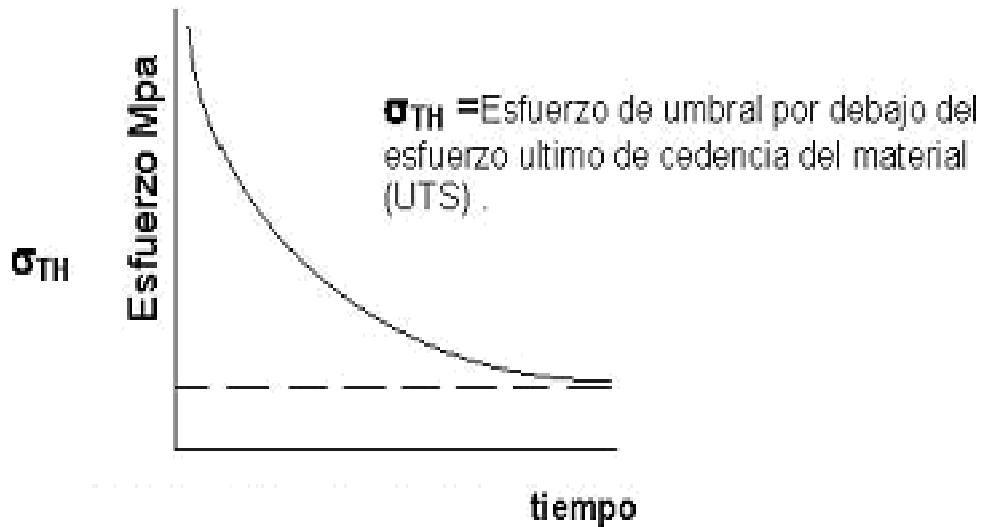


Figura 2.2. Esfuerzo Vs Tiempo.²⁰

Por razones pragmáticas es usual terminar la prueba después de un tiempo arbitrario si la falla no ocurre y en este caso el número de grietas por unidad de longitud en el metal puede ser usado para una evaluación comparativa de la susceptibilidad, con respecto a la iniciación de la corrosión bajo esfuerzo (SCC).

La técnica empleada para determinar el número de grietas debe ser especificada en caso de emplear algún método.

Una estimación aproximada de la velocidad de agrietamiento puede ser determinada a partir de la longitud de la grieta dividida por el tiempo de prueba.

La longitud de la grieta puede ser medida en dos formas²⁰;

- (1). - Sobre la superficie de la fractura del espécimen que fallo completamente.
- (2). – Metalográficamente a través de la sección del espécimen que no desarrolló una fractura total.

Los especímenes con fractura total debido a SCC generalmente exhiben en la superficie de la fractura facetas de corrosión intergranulares y transgranulares, mientras que la parte formada por la fractura final de sobre carga esta caracterizada por un desgarre mecánico (cavidades).²⁰

2.1.1.1 Ensayo a velocidad de extensión lenta (SSRT).

Para este método se emplea una tensión mecánica dinámica (proporcionada por un cabezal de baja velocidad 10^{-5} a 10^{-9} m/s) a un espécimen liso o preagrietado que está expuesto en un ambiente corrosivo.

Es el método de ensayo más reciente empleado en laboratorios para acelerar el proceso de corrosión bajo esfuerzo en el que intervienen ensayos de tensión a velocidad de extensión lenta en condiciones ambientales corrosivas. Consiste en la aplicación de un esfuerzo dinámico lento por arriba del límite elástico que ayuda a la iniciación de la corrosión bajo esfuerzo.¹²

Este ensayo es positivo en el sentido que producirá fractura, por corrosión – esfuerzo o fractura mecánica o ambos y está de acuerdo con el mecanismo general propuesto del proceso de corrosión bajo esfuerzo, en el que interviene micro-esfuerzo plásticos y ruptura de película.

La variable más importante en este ensayo es la magnitud de la velocidad de deformación, si esta es alta, la fractura dúctil ocurrirá antes de que pueda ocurrir una reacción de corrosión necesaria y si por lo contrario está es baja la corrosión pudiera ser evitada por la reparación de la película de manera tal que la reacción del metal desnudo pudiera no ser sostenida y la SCC no existiría.¹²

Frecuentemente el SSRT es usado para evaluar la influencia de variables metalúrgicas del acero inoxidable austenítico, tales como tratamientos térmicos y la resistencia a SCC.¹²

2.1.1.2 Ventajas y desventajas de los métodos fractomecánicos.

Entre las ventajas de los ensayos a carga constante se tienen que el espécimen sufrirá una ruptura por una falla dúctil de sobrecarga cuando la corrosión bajo esfuerzo haya reducido la sección transversal hasta el punto en el cual el UTS es alcanzado. Entre las desventajas se tiene que para especímenes de secciones transversales grandes, el peso muerto de los mecanismos es usualmente grande y estorbo, requieren mucho mayor espacio y el tiempo de ensayo es largo.¹²

El ensayo de velocidad de extensión lenta no se termina después de un periodo de tiempo arbitrario, siempre termina con especímenes fracturados y el tipo de fractura es después comparada con el criterio de susceptibilidad a la corrosión bajo esfuerzo²⁰. Con este tipo de experimento se pueden obtener rápidas comparaciones con otros métodos electroquímicos.¹²

2.1.2 Pruebas electroquímicas.

Los procesos de corrosión en general pueden ser monitoreados por diversas técnicas electroquímicas entre las que se encuentran, la técnica de ruido electroquímico la cual será descrita en esta sección.

2.1.2.1 Ruido electroquímico.

La técnica de ruido electroquímico es una herramienta útil, debido a la capacidad de monitoreo en línea y por su sensibilidad se a empleado en industrias nucleares para monitoreo de la corrosión bajo esfuerzo, en los generadores de vapor de los reactores PWR y en tuberías de reactores.¹⁴

En electroquímica el Ruido electroquímico (RE) es definido como las fluctuaciones espontáneas tanto de potencial como de corriente en el sistema bajo estudio. Estas fluctuaciones son relacionadas con los cambios en la cinética electroquímica y con los mecanismos que rigen los procesos de corrosión. Todos los procesos de corrosión generalizada y localizada, 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 es capaz de contener información significativa acerca de la actividad y el mecanismo de ataque.¹⁵

Un estudio sobre RE en SCC fue hecho por Newman y Sieradaki¹⁶. Ellos concluyeron que el ruido fue causado por la propagación discontinua de SCC. La SCC puede ser monitoreada y determinada de acuerdo a las características y distribución del ruido en las gráficas. La gráfica 2.3 muestra un ejemplo del ruido en potencial obtenido en una prueba de SCC en donde asociaron la caída de potencial repentina seguida de una recuperación exponencial, a la iniciación de grieta, al crecimiento, el arresto de las grietas y repasivación de la película protectora.¹⁵

El origen del ruido electroquímico depende en particular de las circunstancias de corrosión, estas pueden ser:

- (1).- El resultado de efectos mecánicos, de la propagación de la corrosión bajo esfuerzo y por partículas abrasivas sobre la superficie del metal.
- (2). - El resultado de efectos químicos, tales como absorción de cloruro sobre la película pasiva de metal para a ruptura de la película protectora y la repasivación durante la iniciación del picado (ver gráfica 2.3).

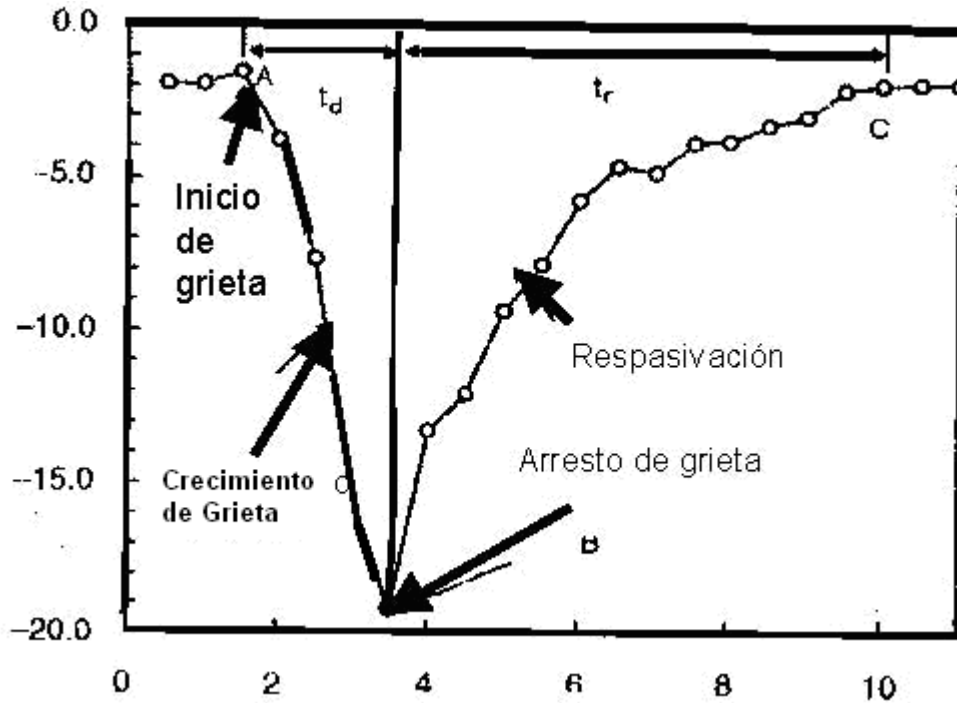


Figura 2.3 Inicio y arresto de grieta. ¹⁵

Los procesos de corrosión son frecuentemente estimados por métodos estocásticos (métodos estadísticos). Estos métodos proveen información de la velocidad y de la estabilidad del proceso de corrosión¹⁷. Son típicamente usados para mostrar los datos de ruido, en la exposición del dominio del tiempo, estos métodos matemáticos son:

Análisis estadístico.

La media: $\bar{X}_n = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i$ (ec. 6)

La Varianza: $m_{2,n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{X}_n)^2$ (ec.7)

Desviación Estándar: $\sigma = (m_{2,n})^{\frac{1}{2}}$ (ec. 8)

Coficiente de Varianza (C de V): $\frac{\sigma}{\bar{X}}$ (ec. 9)

Raíz Media Cuadrática rms: $rms = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i^2) \dots$ (ec. 10)

Índice de Localización: $L.I. = \frac{\sigma_i}{i_{rms}} \dots \dots \dots$ (ec. 11)

Resistencia a la polarización: $R_p = \frac{\sigma V}{\sigma I} \dots \dots \dots$ (ec.12)

Media: La media de la corrosión es usualmente esperada que será cero cuando las medidas de la corriente son entre dos electrodos normalmente idénticos. En la práctica rara vez es cero, debido a pequeñas diferencias en el comportamiento de corrosión en los dos electrodos¹⁷. Cuando se usan electrodos disimilares, no se espera que la media de la corriente sea cero y la media por lo tanto proporcionará información.

Varianza: En términos generales la varianza en la corriente se incrementara si la velocidad de corrosión del proceso se incrementa y si la corriente empieza a ser más localizada. En contraste, la varianza del potencial es esperada que decrezca si la velocidad de corrosión del proceso se incrementa, pero se incrementa si la corrosión se vuelve mas localizada.¹⁷

Desviación Estándar: La desviación estándar es simplemente la raíz cuadrada de la varianza y el cálculo y la interpretación son esencialmente equivalentes a la de la varianza.

Raíz media cuadrada: En términos prácticos es una medida de la potencia disponible de la señal, incluyendo el efecto de cualquier medida de corriente directa en potencial.

Coefficiente de Varianza: Para un proceso de ruido con pocos eventos grandes, se espera que la desviación estándar sea grande y que la media de la corriente sea pequeña. Así el coeficiente de varianza sea grande. El coeficiente de varianza de la corriente ha sido usado como indicador de la corrosión localizada. Para corrosión general esta estadística es fundamentalmente pequeña (típicamente 10^3 a 10^{-2}), cuando la corrosión localizada ocurre, esta estadística puede aproximarse a infinito.¹⁷

Índice de Localización: Si el índice de localización tiene el valor que se aproxima a 1, el proceso de corrosión es inestable y por lo tanto más estocástico. Un proceso de corrosión más uniforme tiene valor típicamente del orden de $1E-3$.¹⁷

Watanabe et al.³¹, usó ruido electroquímico en aceros 304L sensibilizados en condiciones que simulaban el ambiente de un reactor BWR, encontrando que es posible detectar el inicio y propagación de la SCC en este medio. Arganis et al.³² demostraron que es posible también realizar el monitoreo mediante ruido en corriente y potencial en ambientes BWR y que los aceros 304 con bajo grado de sensibilización, también presentan agrietamiento, sólo que del tipo transgranular.

2.2.1 Metalografía (Norma ASTM A262 –02 prueba A)²⁵

Las pruebas electroquímicas son ensayos utilizadas para la evaluación del grado de sensibilidad en el metal en zonas empobrecidas de cromo cercanas a los límites de grano en aceros inoxidable austeníticos.

El ensayo con ácido oxálico es un método rápido para evaluar la susceptibilidad al ataque intergranular en los aceros inoxidable austeníticos, por simple observación en el microscopio.

Las características microestructurales se clasifican en:

- a) Estructura Step. Escalones solo granos, no zanjas en el límite del grano.
- b) Estructura Dual: Escalones y algunas zanjas en el limite del grano, pero no hay un solo grano rodeado por esta.
- c) Estructura Ditch. Uno o más granos son rodeados por Zanjas.

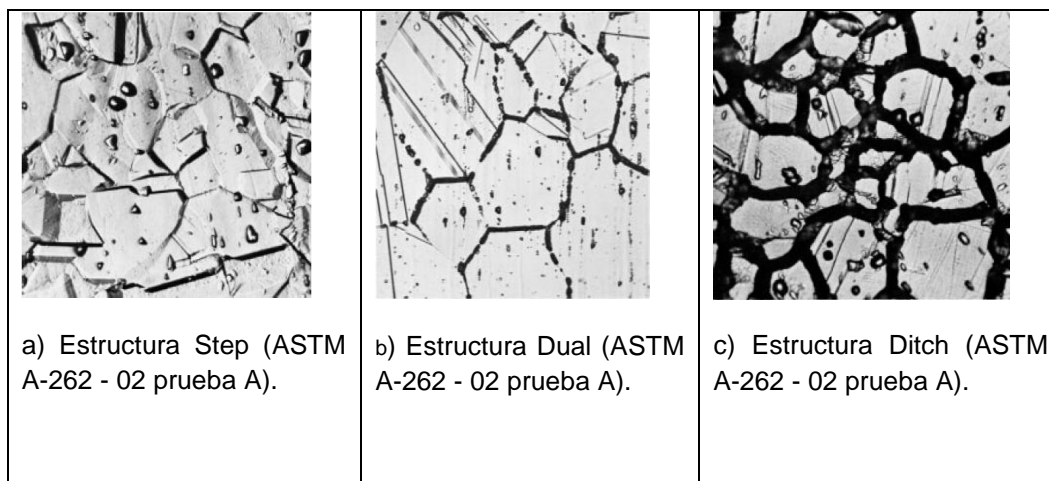


Figura 2.4 Características micro estructurales del acero austenítico.²⁵

La solución usada para el ensayo es preparada con 100g de reactivo de ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) para 900 ml de agua destilada y agitada hasta que se disuelvan todos los cristales.

El equipo recomendado por la norma se describe enseguida:

- Una fuente de corriente directa: Batería, generados o un rectificador capaz de suministrar 15V y 20 A.
- Amperímetro: rango de 0 a 30 A.
- Resistencia variable.
- Cátodo: Una pieza de cilindro de acero inoxidable.
- Conexiones eléctricas largas.
- Microscopio metalúrgico.
- Electrodo de la celda.
- Electrolito: Ácido Oxálico.

El espécimen debe ser sumergido en la solución y conectado a la fuente para suministrar una densidad de corriente de 1 A/cm^2 por 1.5 min.

Por razones de seguridad el ensayo se debe realizar debajo de una campana de extracción, debido a los gases productos de la reacción, son tóxicos e irritantes para el cuerpo humano. Evitar sumergir las conexiones en la solución para no formar pares galvánicos.

2.2.2 Reactivación eléctrica potenciodinámica (EPR) (Norma ASTM-G108).²²

Las técnicas se basan en la pasivación de los aceros inoxidable austeníticos y la posterior reactivación de los mismos, postulándose que el rompimiento y reactivación de la superficie se dará preferentemente en 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 presente en la aleación y por tanto a la sensibilización.

a) Ensayo EPR-SL.²²

Las condiciones que debe reunirse para este ensayo son:

- Un acabado superficial fino de $1 \mu\text{m}$.
- Temperatura de 30°C . Velocidad de barrido de 6 V/h (1.67 mV/s).

- El espécimen se sumerge en el matraz el cual debe contener aproximadamente 600 ml de solución de 0.5 M H_2SO_4 + 0.01 M KSCN A $30^\circ C \pm 1^\circ C$, manteniéndose por 2 min. para determinar el potencial de corrosión E_{corr} del espécimen que es de aproximadamente -400mV Vs SCE.

Durante el barrido de retroceso, el flujo de corriente es medido y muestra una ruptura preferencial de la película pasiva en el material sensibilizado donde hay empobrecimiento de cromo, es decir la película pasiva de protección se disuelve más rápidamente sobre las superficies empobrecidas de cromo que en las no empobrecidas.

Durante el barrido en el metal sensibilizado se genera una corriente de corrosión grande, generándose una curva de E (mV) vs Log I con un área bajo la curva grande, siendo esta área proporcional a la cantidad de carga eléctrica total como se muestra en la figura 2.5 (a). Cuando un metal no presenta sensibilidad, la película pasiva permanece intacta, el tamaño de la curva es pequeño.

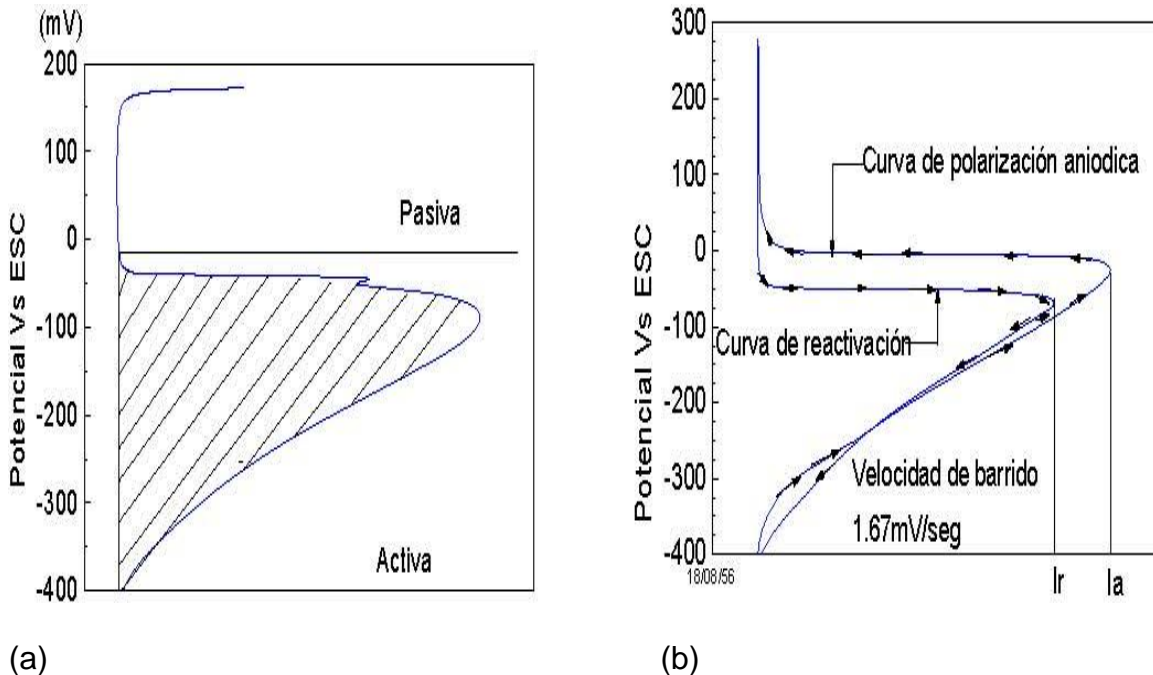


Figura. 2.5 Ensayo de reactivación electrocinética Potenciodinámica, a) Gráfica EPR-SL y b) Gráfica EPR-DL.^{22, 23}

b) Ensayo EPR-DL.^{22, 23}

Esta técnica no está en función del acabado superficial ni de la presencia de corrosión general, por lo que ha sido una propuesta para simplificar las mediciones en ensayos de campo.

En ensayos de doble barrido de reactivación a partir del potencial en el rango pasivo es precedido por un barrido anódico desde el potencial de corrosión hasta el rango pasivo. Generándose dos barridos como resultado de lo anterior: uno anódico de pasivación y otro catódico de reactivación (ver figura 2.5 b). Para medir la sensibilización se usa la relación de corriente máxima generada en los dos barridos (ecuación 6).

$$\frac{I_r}{I_a} = DOS \dots\dots\dots (ec. 13)$$

Donde:

Las corrientes máximas generadas en los dos barridos son:

I_a= Corriente de barrido anódico (pasivación).

I_r= Corriente de barrido catódico (reactivación).

DOS = El grado de sensibilización

El diagrama generado en los dos barridos se muestra en la gráfica 2.5(a), donde se observan las dos corrientes que tienen su origen en el mismo potencial. Para esta técnica no es necesario conocer el tamaño de grano, ya que el cociente de ambas corrientes en el mismo espécimen, contiene información del tamaño de grano.^{22, 23}

La velocidad es un factor importante, porque los valores I_a, I_r incrementan significativamente la velocidad. A velocidades lentas, se disuelven más metal en los bordes del grano, y hay más corrosión general en el área del espécimen.

La tabla 1.3 muestra los criterios para la técnica EPR-SL y la tabla 1.4 muestra los criterios en relación a la norma ASTM A-262 método A²¹.

Tabla 1.3 Criterios para evaluar la EPR-SL con relación a ASTM A262 método A.^{22, 23}

Valores de la técnica EPR-SL en Coulombs/cm ²	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 en todos los bordes del grano.

Tabla 1.4 Criterio para evaluar la EPR-DL con relación a ASTM A262 método A.^{22, 23}

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 Ditch).

Capítulo III

Desarrollo experimental

Se realizaron tres ensayos en probetas SSRT de acero inoxidable austenítico 304L y de soldadura de aleación 82/182 en condiciones BWR, debido a que este no es un método rápido para determinar la susceptibilidad al SCC, el periodo de tiempo es relativamente largo, porque se trata de tener las condiciones ambientales (288°C y 8 Mpa en agua saturada con aire atmosférico (2.76 ppm de oxígeno)) para simular al reactor BWR. Para este trabajo los ensayos duraron aprox. 40 días c/u.

Debido a la elevada temperatura de trabajo se requiere de un equipo que mantenga la presión de 8 Mpa, se debe tener en cuenta que si la presión llega a fallar por cualquier avería en el equipo, el agua pasa de su estado líquido a gaseoso, provocando que el teflón en las autoclaves se deteriore, perdiendo su función en sellos para alta temperatura.

3.1 Caracterización del material y del equipo.

Se utilizó una placa de acero inoxidable 304L de ¼ pulgada (6.35 mm), con 0% de deformación y placa laminada hasta ⅛ de pulgada (3.175 mm) con 50% de deformación, para la realización de las probetas de tipo SSRT cuya composición química se muestra en la tabla 3.1

Se maquinaron 3 probetas de acero inoxidable austenítico 304L y una de soldadura de aleación 82/182, proveniente de la soldadura mostrada en las figuras 1.6 de un estudio previo.³⁴ Las características físicas de las probetas de acero 304L y soldaduras para las pruebas SSRT se encuentran en las figuras 3.1 - 3.3.

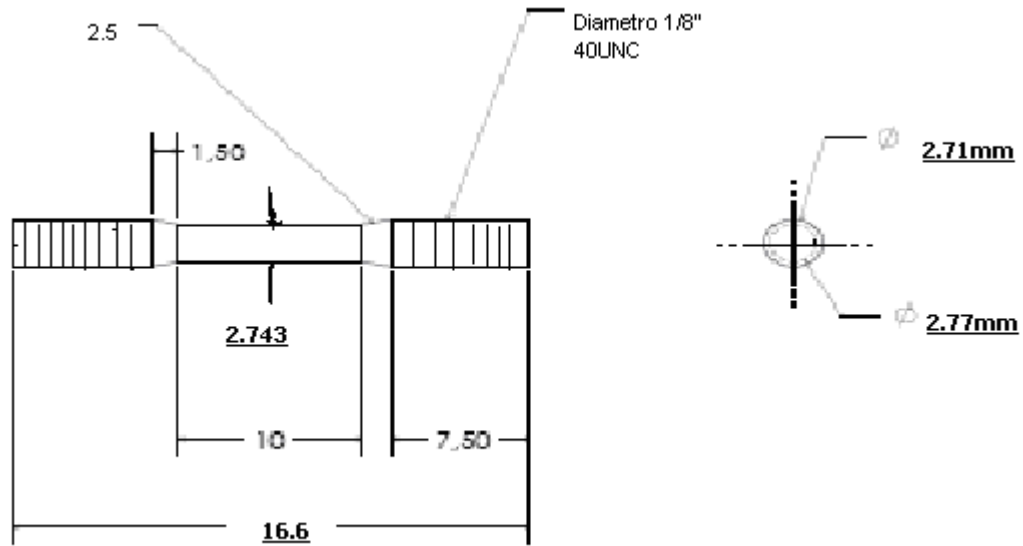


Figura 3.1. SSRT10-01 Acero inoxidable 304L, T.T de llegada, 50% deformación. $L_0=10\text{mm}$, $L_{h0}=16.66\text{mm}$, $D_{o1}=2.71$, $D_{o2}=2.75$, $D_{o3}=2.77$, $\alpha D_0=2.743$, $t=16.66\text{mín}$, $\dot{\epsilon}=1 \times 10^{-6}\text{s}^{-1}$.

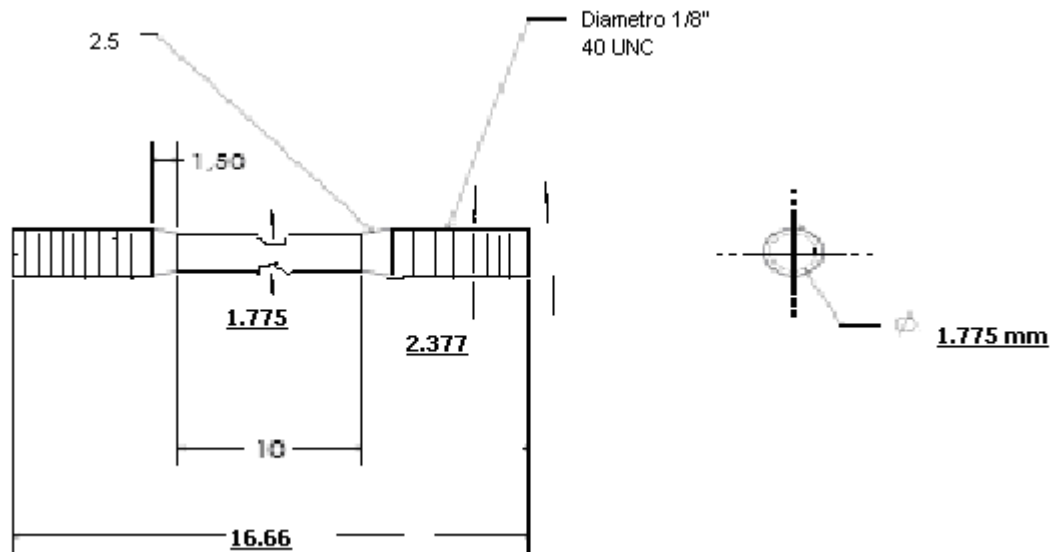


Figura 3.2. SSRT10-02 Acero inoxidable 304L, T.T. llegada, 0% deformación. $L_0=10\text{mm}$, $\delta L=10\text{mm}$, $D_o=1.775\text{mm}$, $t=10,666\text{mín}$, $\dot{\epsilon}=1 \times 10^{-6}\text{s}^{-1}$.

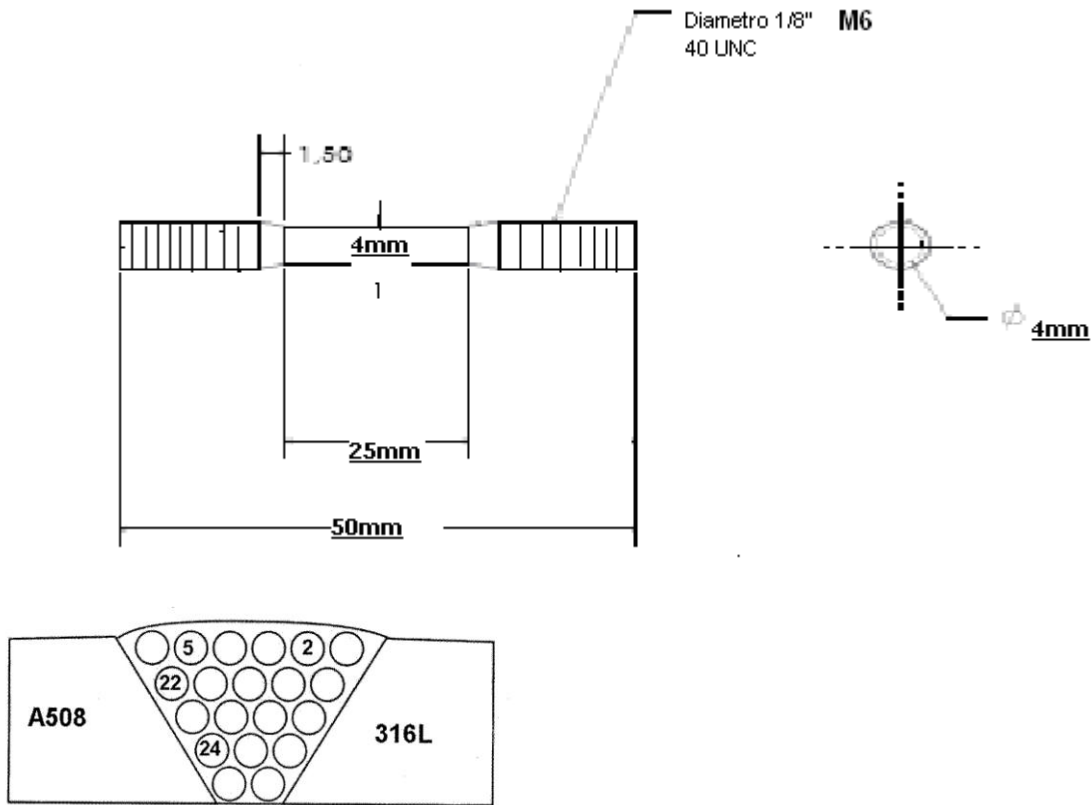


Figura 3.3. INSSRT10-03 Soldadura 82/182⁽³⁴⁾. TT sensibilizada 621°C 3 hrs L0=25mm, Do=4mm, t=6,666.6mín, $\dot{\epsilon}=1 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$.

3.1.2 Composición química y propiedades.

Tabla 3.1 Composición química de los materiales utilizados

Material	Cr(%)	Ni(%)	C(%)	Mn(%)	Si(%)	P(%)	S(%)	Nb(%)	Ti(%)	Cu(%)	Fe(%)
304L	16.75	9.85	0.036	1.94	0.51	0.022	0.005	----	0.100	---	Bal.
Aleación 82 ⁽³⁴⁾	19.6	73.10	0.04	2.81	0.09	0.003	0.001	2.44	0.35	0.01	Bal.
Aleación 182 ⁽³⁴⁾	14.93	71.82	0.047	5.810	0.572	0.015	0.006	1.89	0.183	0.01	Bal.

Tabla 3.2 Propiedades del acero inoxidable tipo AISI 304L ²⁷

Propiedades mecánicas:	
Resistencia a la fluencia σ_Y	310 MPa (45 KSI)
Resistencia máxima	620 MPa (90 KSI)
Elongación	30 % (en 50mm)
Reducción de área	40 %
Módulo de elasticidad (E)	200 GPa (29000 KSI)
Alargamiento (%)	<60
Dureza Brinell	160-190
Impacto Izod	20-136 (J m ⁻¹)
Propiedades físicas	
Densidad	7.8 g/cm ³ , (0.28 lb/in ³)
Punto de Fusión	1400-1455 (°C)
Propiedades eléctricas	
Resistividad Eléctrica	70-72 (μOhmcm)
Propiedades térmicas	
Coefficiente de Expansión Térmica	18,0 @20-100C ($\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)
Conductividad Térmica a 23C	16,3 ($\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

3.2 Pruebas de ensayo a velocidad de extensión lenta (SSRT) y tratamientos térmicos.

Las pruebas SSRT fueron realizadas mediante un circuito de recirculación que consta de una autoclave para aplicar la velocidad de deformación en las condiciones de agua desmineralizada a alta presión (8MPa) y alta temperatura (288°C) y los ensayos tuvieron diferentes características metalúrgicas (tratamientos térmicos) para sensibilización (650°C 3hrs + enfriamiento en agua) y de llegada. Estos se realizaron simulando condiciones ambientales internas de un reactor BWR, en el circuito MEX-01.El equipo y accesorios empleados para el SSRT en condiciones BWR se presenta a continuación.

Tabla 3.3. Equipo para la prueba SSRT.

Autoclave Méx-01.
Controlador de temperatura.
Circuito de recirculación de agua desmineralizada.
Conductímetro (WTW LF 340 ®).
Oxímetro (OAKTON WATERPROOF Dissolved Oxygen/°C/°F Data meter DO310 ®)

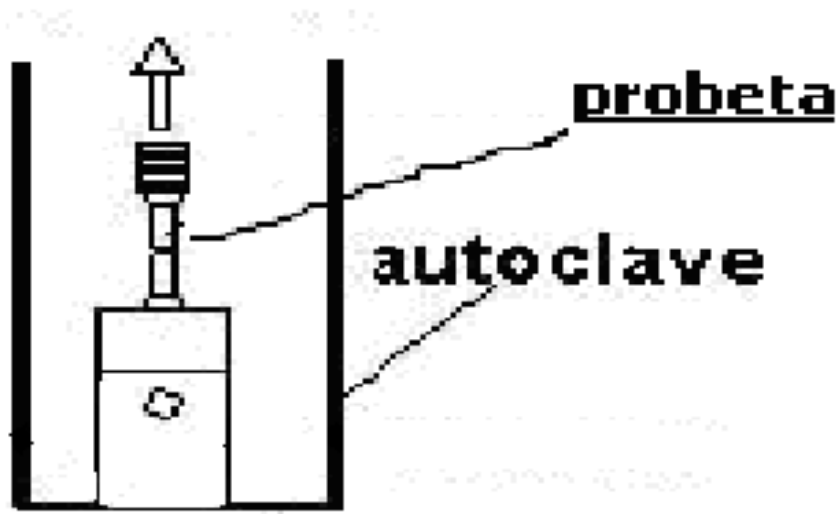


Figura.3.5. Esquema de la autoclave MEX-01 con la probeta.



Figura 3.6. Simulación de las condiciones de un BWR en la autoclave MEX-01.

3.3 Metalografías y microestructuras.

Se prepararon metalografías siguiendo la normativa ASTM A-262 práctica A para determinar el grado de sensibilización. Para lograr una sección transversal plana y libre de impurezas se lijaron las muestras con lijas del número 230, 320, 400 y 600 hasta lograr un acabado espejo con alúmina de 0.3 y 0.05 micras en paños húmedos. Las muestras se enjuagaron con agua y acetona o alcohol para evitar cristalización de ácido oxálico sobre la superficie del espécimen e impedir un buen análisis.

Las muestras fueron atacadas con ácido oxálico al 10% por un tiempo de 15 a 45 seg., dependiendo de la muestra. Al final del ataque se enjuagaron con agua y acetona para remover las impurezas que pudieran quedar, se observan en el microscopio óptico y posteriormente en el microscopio electrónico de barrido de alto vacío.

El equipo empleado fue el siguiente:

- Microscopio Metalográfico (Versamet Union 6497 ®).
- Microscopio estereoscopio (UMZ 1x-4x Japan ®).
- Aparato para metalografía 70-1740 micromet etcher. 115 volts, 1 Amp.
- Ultramet Sonic cleaner ®.
- Torramet (Specimen dryer ®) secador de probetas.

3.4 Reactivación electroquímica potenciodinámica (EPR).

Se prepararon metalografías siguiendo la normativa ASTM A-262 práctica A para determinar el grado de sensibilización, así como la norma ASTM A-108 para la prueba de reactivación electrocinética de barrido simple (EPR-SL) y la técnica de reactivación electrocinética de doble barrido (EPR-DL).

El equipo empleado para ambos ensayos fue el siguiente:

- GILL AC ® de 2 canales ACM Instrumen 800 ®.
- Celda de acrílico (celda de corrosión).
- 3 conectadores (Caimanes).
- 5 litros de solución 0.5 M H₂SO₄ + 0.01 M KSCN A 30°C ± 3°C,
- Electrodo de grafito de alta densidad.

- 1 electrodo de trabajo, hecho con una varilla porta electrodos de acero inoxidable con rosca para hacer contacto eléctrico con el espécimen.
- 1 Computadora para el almacenamiento de datos y manipulación de ellos (VECTRA 486 ®).

Las condiciones para el ensayo EPR-SL fueron las siguientes:

- Un acabado superficial fino con alúmina 0.05 micras.
- Una temperatura ambiente.
- Una velocidad de barrido de 6 V/h (1.67 mV/s.).

Para el ensayo EPR-DL no necesario de un acabado superficial fino, vasto con un pulido con lija 600. La velocidad de barrido fue la misma, a temperatura ambiente

Las conexiones para ambas técnicas se muestran en la figura 3.7.

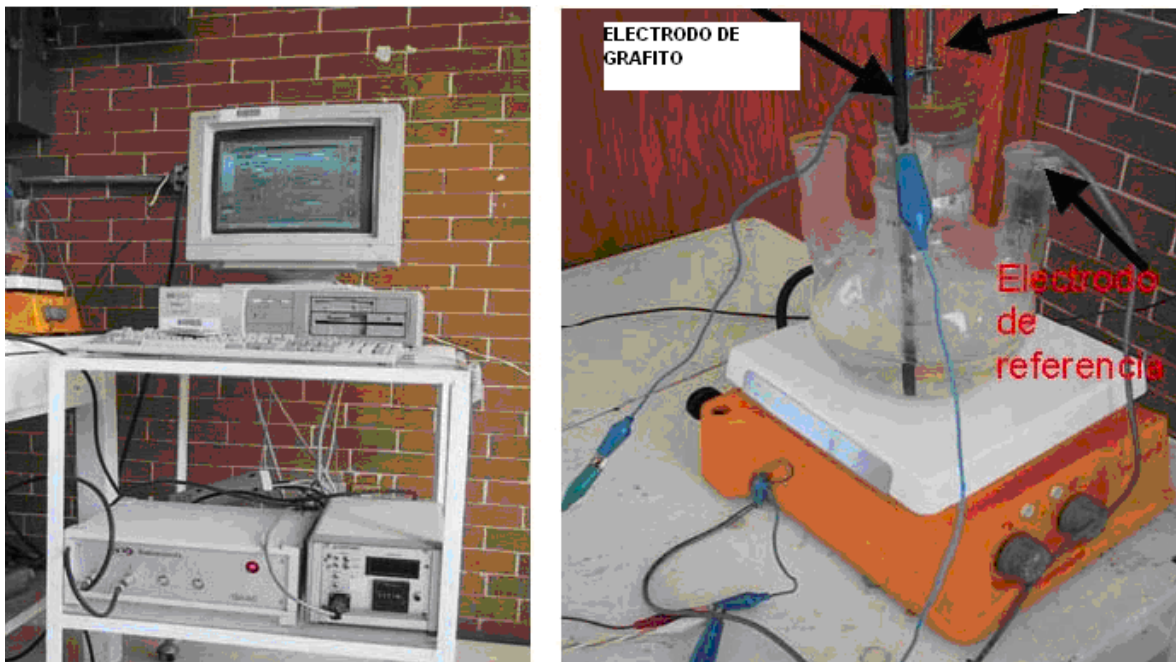


Figura. 3.7 Conexiones para el ensayo de Reactivación electroquímica potenciodinámica (EPR), barrido simple EPR-SL y doble barrido EPR-DL.

Capítulo IV

Resultados y Análisis de Resultados

4.1 Microestructura.

Enseguida se muestra el tipo de microestructura de las muestras ensayadas y la clasificación de estas y algunos precipitados de carburos de cromo. Se prepararon metalografías siguiendo la normativa normas ASTM-2 62 práctica A para determina el grado de sensibilización, así como la norma ASTM A-108 para las pruebas de reactivación electrocinética de barrido simple (EPR-SL) y la reactivación electrocinética de doble barrido (EPR-DL).

4.1.1 Metalografía.

SSRT10-01

La microestructura del acero 304L con 50% de deformación se muestra en la figura 4.1 a). Se puede observar granos de austenita con maclas. La figura 4.1 b) muestra la estructura bajo la norma ASTM-262 práctica A, la cual muestra granos de austenita y estructura dual.

La figura 4.2 a muestra la microestructura del acero 304L con 0% de deformación, mostrando granos de austenita. La microestructura con el ataque con ácido oxálico (Figura 4.2 b) muestra una estructura dual, de granos de austenita con huecos dejados por los carburos disueltos.

La figura 4.3 muestra la microestructura de la soldadura de aleación 82/182 (Inconel) con dendritas y un ataque con ácido oxálico.

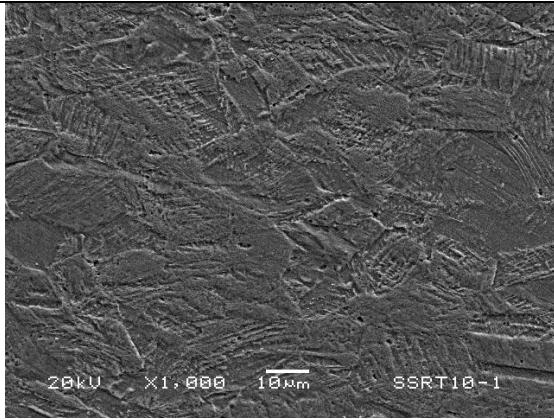


Figura 4.1 a) Microestructura acero 304L 50% de deformación mostrando granos de austenítica y maclado. Ataque: ataque 40 % H₂O, 40% HCl y 20% HNO₃ 1 1000X MEB.

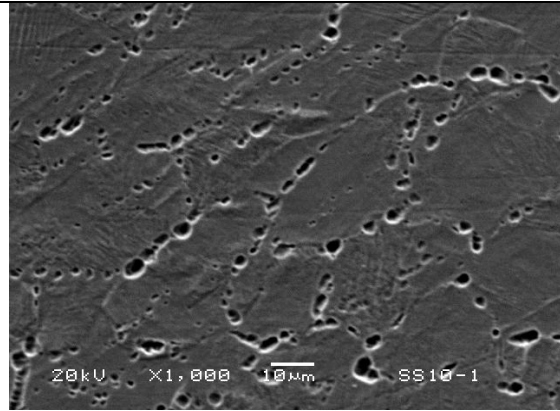


Figura 4.1 b) Microestructura acero 304L 50% de deformación, mostrando granos de austenítica y estructura dual. Ataque: ácido oxálico 10% peso. 1000X MEB.

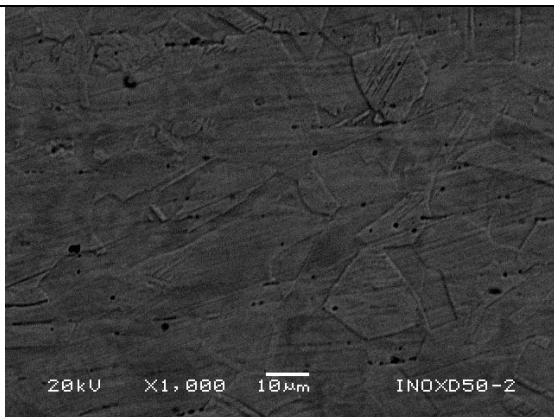


Figura 4.2 a) Microestructura acero 304L 0% de deformación mostrando granos de austenítica. Ataque: ataque 40 % H₂O, 40% HCl y 20% HNO₃ 1000X MEB.

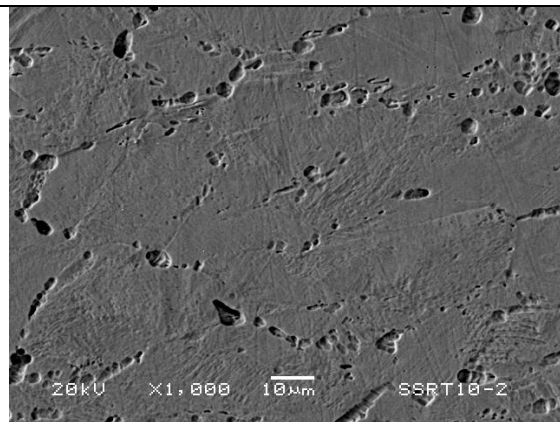


Figura 4.2 b) Microestructura acero 304L 0% de deformación mostrando granos de austenítica y estructura dual. Ataque: ácido oxálico 10% peso. 1000X MEB.

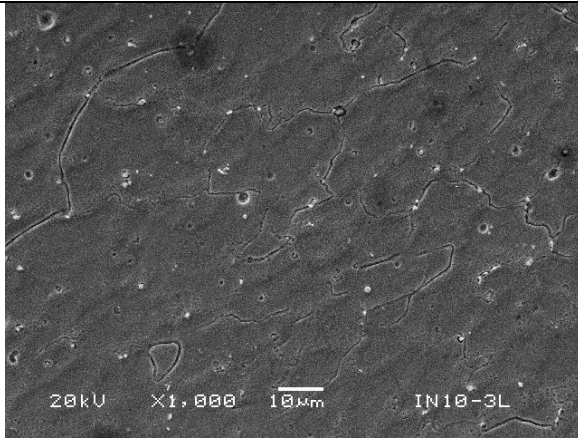


Figura 4.3 a) INSSRT10-3, soldadura de aleación 82/182 (Inconel). Dendritas Ataque con ácido oxálico. 1000X. vista longitudinal.

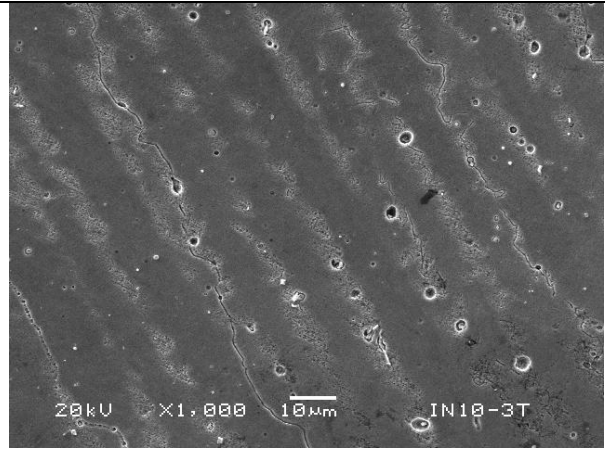


Figura 4.3 b) INSSRT10-3, soldadura de aleación 82/182 (Inconel). Dendritas Ataque con ácido oxálico. 1000X. vista transversal.

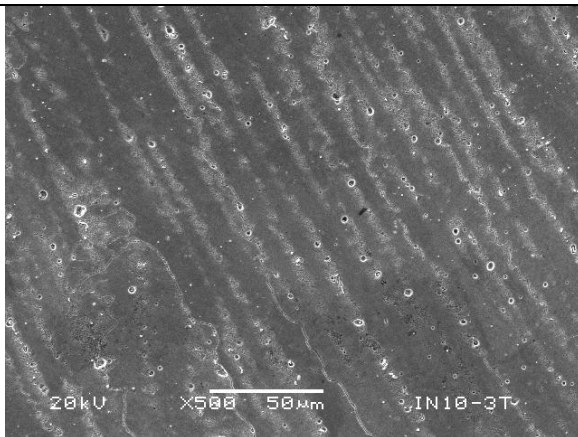


Figura 4.3 c) INSSRT10-3, soldadura de aleación 82/182 (Inconel). Dendritas Ataque con ácido oxálico. 500X. vista transversal.

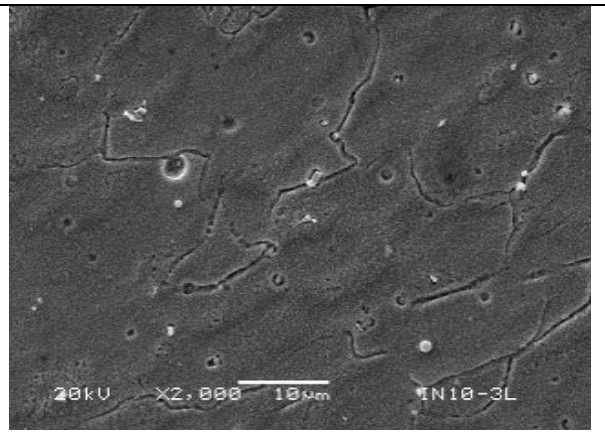
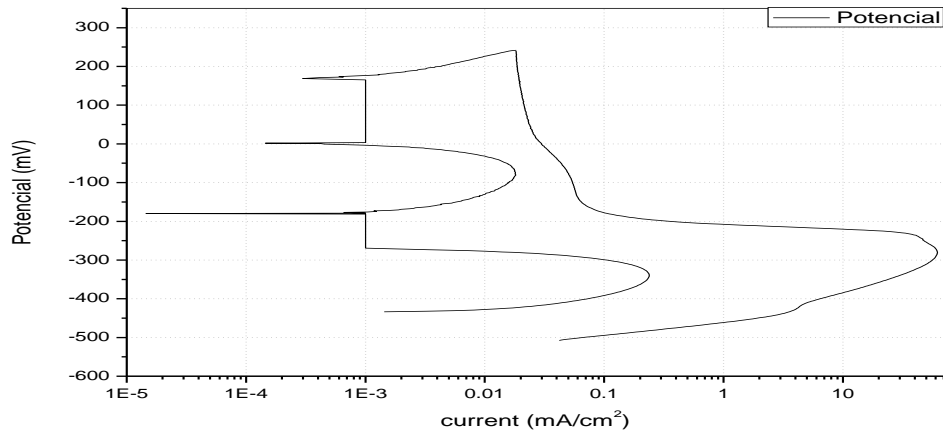


Figura 4.3 d) INSSRT10-3, Soldadura aleación 82/182 (Inconel). Dendritas Ataque ácido oxálico. 2000X. Vista longitudinal.

4.2 Prueba electroquímica EPR-DL.

A continuación se presentan los resultados obtenidos en las pruebas EPR-DL para los materiales utilizados.

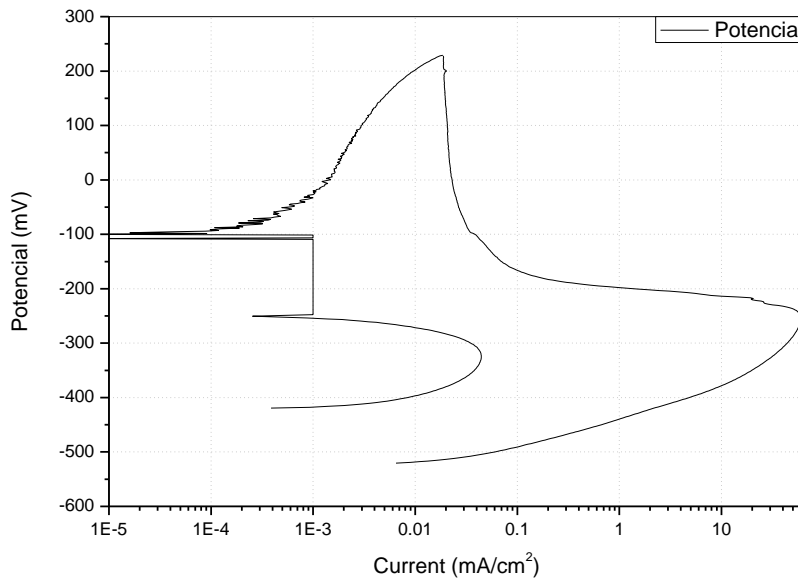
SSRT10-01



IR	IA	IR/IA
0.23808	61.783	0.003853

Figura 4.4 Ensayo de reactivación electrocinética Potenciodinámica (EPR-DL) de la probeta SSRT10-01 acero inoxidable 304L 50% deformación.

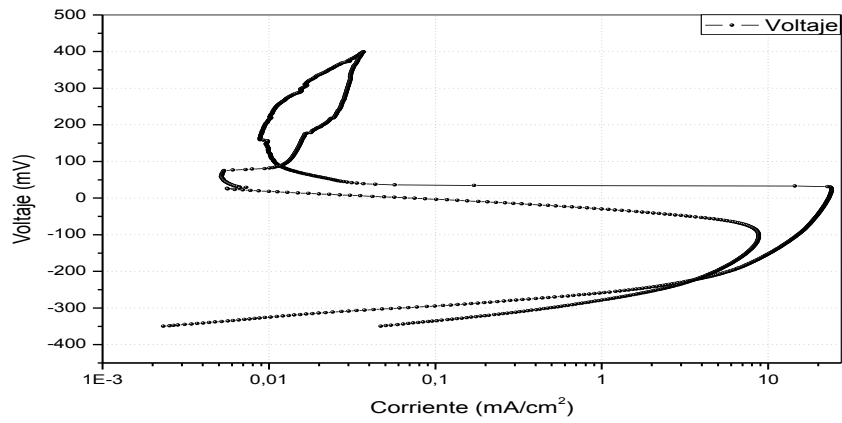
SSRT10-8



IR	IA	IR/IA
0.04419	59.576	0.00074175

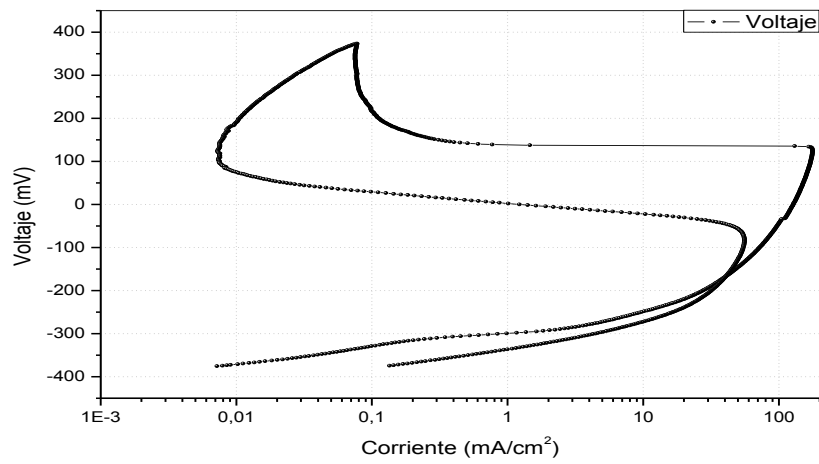
Figura 4.5 Ensayo de reactivación electrocinética Potenciodinámica (EPR-DL) de la probeta SSRT10-08 acero inoxidable 304L 0% deformación.

a) INSSRT10_3 Longitudinal EPR- DL



IR (mA)	IA (mA)	IR/IA
8.641	24.049	0.359

b) INSSRT10_3 Transversal EPR- DL



IR (mA)	IA (mA)	IR/IA
54.466	176.95	0.3078

Figura 4.6 Ensayo de reactivación electrocinética Potenciodinamica, a) Gráfica EPR-DL (longitudinal) y b) Gráfica EPR-SL. (Transversal) de la probeta de soldadura de inconel 82/182.

4.3 Pruebas SSRT

4.3.1 Condiciones de Prueba en la autoclave

Para simular las condiciones a las que se encuentran los componentes internos de la vasija de los reactores BWR, los cuales están expuestos a un ambiente que produce un potencial de corrosión en acero inoxidable del orden de +200 mV vs EEH, se realizó una curva de calibración del Potencial electroquímico de corrosión ECP de acero 304 contra el contenido de oxígeno en dicha autoclave, se encontró como lo muestra la figura 4.7, que utilizando agua desmineralizada saturada con aire atmosférico (entre 4000 y 5000 ppb de oxígeno disuelto) se alcanzaban estos potenciales. Esta fue la condición que se utilizó.

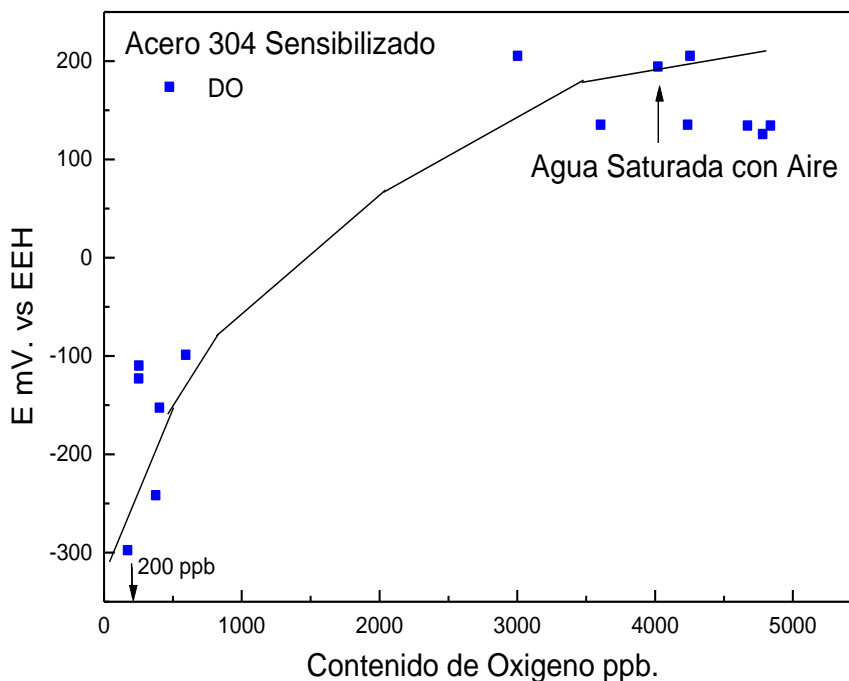


Figura 4.7 Potencial electroquímico de corrosión en función del contenido de oxígeno disuelto en acero 304 Sensibilizado en Autoclaves. (Autoclave MEX-01 en ININ).

4.3.2 Pruebas a velocidad de deformación lenta.

La figura 4.8 muestra la curva tensión deformación para la muestra de acero 304L con 50%.

Ya que se obtienen diferentes valores como carga, tiempo, desplazamiento durante el ensayo, es necesario tratar los datos para obtener los valores reales de

esfuerzo y deformación. Así mismo la máquina tiene un valor de carga que corresponde al sello del pistón de la autoclave, así que aunque el espécimen se rompe, queda siempre una carga residual. Las figuras 4.9 muestran un ejemplo de esto, incluyendo tiempo de desplazamiento en donde el espécimen no recibió carga, ya que por tener las probetas un área transversal pequeña, no se pueden precargar sin el peligro de romperlas, por lo cual como en este caso, el ajuste de mordazas tomó cierto tiempo antes de realmente cargar al espécimen.

Todos estos valores se tienen que tomar en cuenta para obtener la curva esfuerzo-deformación correcta como la presentada en la figura 4.8

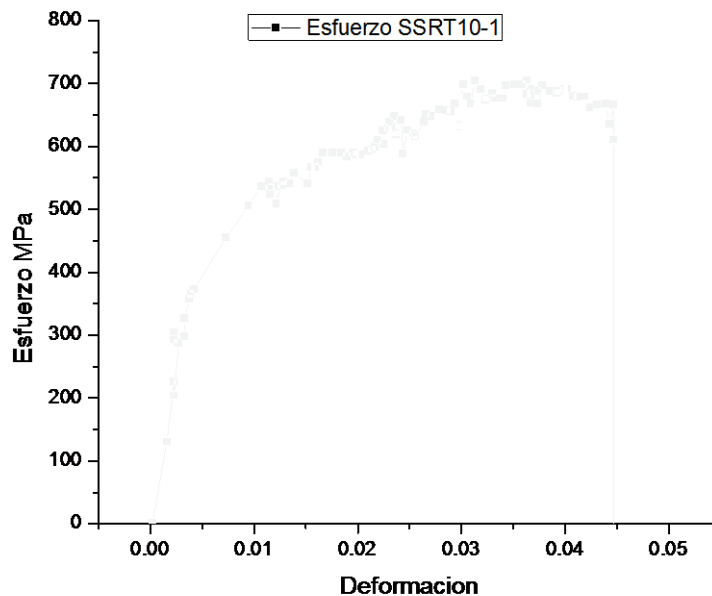


Figura 4.8 Curva esfuerzo-Deformación de la prueba SSRT10-1, acero 304L con 50% de deformación. Temperatura 295-290.8 °C, presión 8.05 ±0.03 MPa, conductividad de salida 0.99-0.69 μS/cm, conductividad de entrada 0.06 μS/cm, agua saturada con aire atmosférico (2.76 ppm de oxígeno).

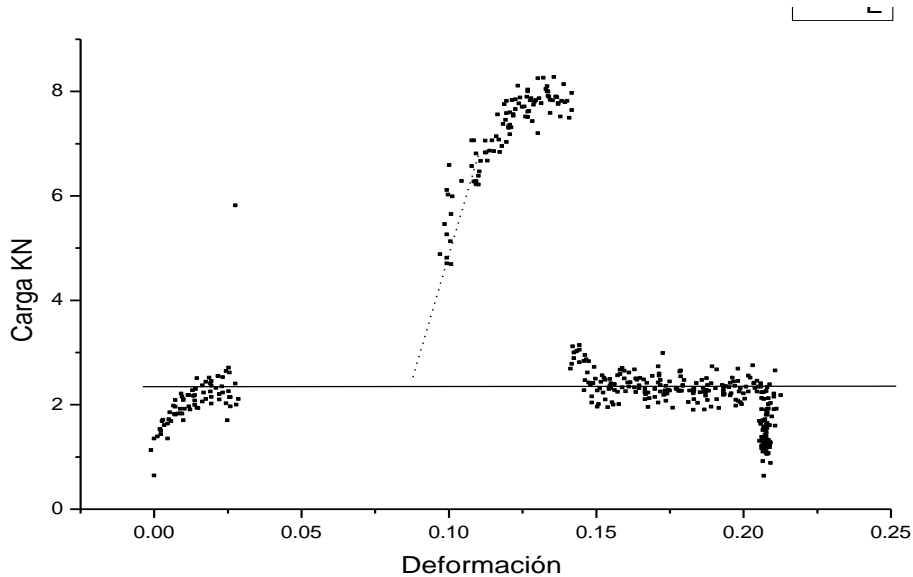


Figura 4.9. Curva deformación-carga de la prueba SSRT10-1, acero 304L con 50% de deformación. Temperatura 295-290.8 °C, presión 8.05 ± 0.03 MPa, conductividad de salida 0.99-0.69 $\mu\text{S}/\text{cm}$, conductividad de entrada 0.06 $\mu\text{S}/\text{cm}$, agua saturada con aire atmosférico (2.76 ppm de oxígeno). Mostrando la carga residual de sello.

La figura 4. 10 muestra el ensayo para el acero 304L con 0% de deformación y se puede observar que este material se deforma hasta alcanzar 0.4 de deformación para posteriormente romperse.

La figura 4.11 muestra la curva tensión-deformación para la prueba SSRT10-3, correspondiente a la soldadura de inconel.

4.3.3 Fractografía.

Las figuras 4.12 muestran el tipo de agrietamiento y la fractura obtenida en la prueba para acero 304L con 50% de deformación.

Las figuras 4.13 muestran el tipo de agrietamiento y la fractura obtenida en la prueba para acero 304L con 0% de deformación.

Las figuras 4.14 muestran el tipo de agrietamiento y fractura para la probeta de soldadura 82/182.

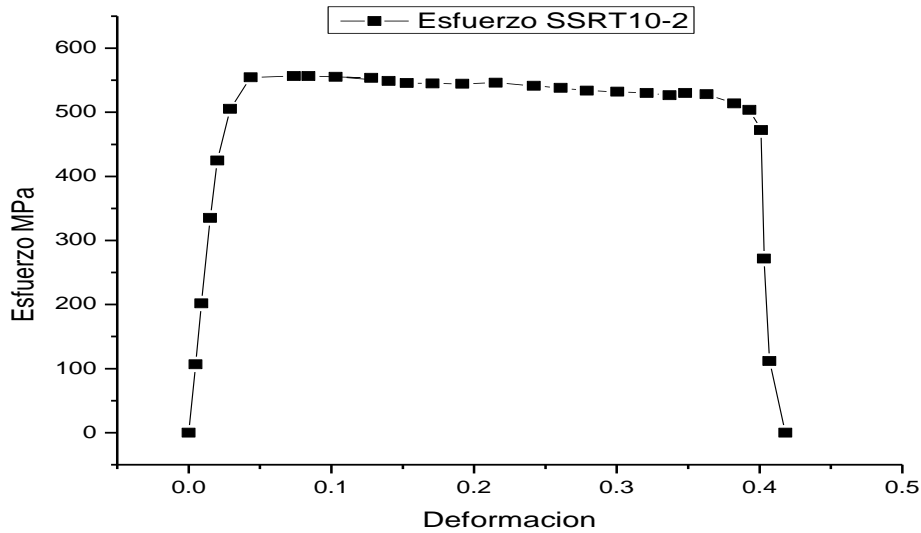


Figura 4.10 Curva esfuerzo-Deformación de la prueba SSRT10-2, acero 304L con 0% de deformación. Temperatura 288 °C, presión 8.05 ±0.03 MPa, conductividad de salida 3.3282 μS/cm, conductividad de entrada 0.06 μS/cm, agua saturada con aire atmosférico (2.76 ppm de oxígeno).

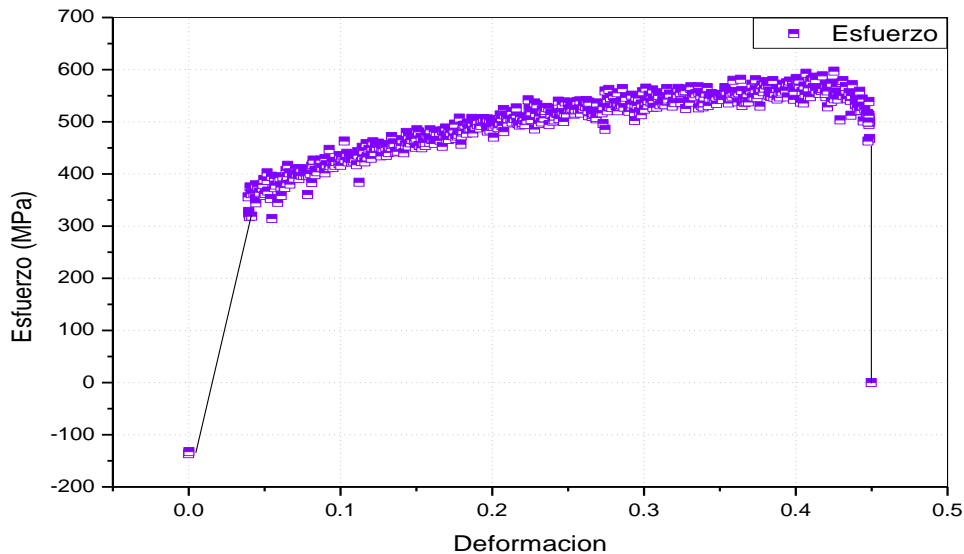


Figura 4.11 Curva esfuerzo-deformación de la prueba INSSRT10-3, soldadura de aleación 82/182 (inconel). Temperatura 288 °C, presión 8.05 ±0.03 MPa, conductividad de salida 0.061 μS/cm, conductividad de entrada 0.06 μS/cm, agua saturada con aire atmosférico (2.76 ppm de oxígeno).

SSRT10-01

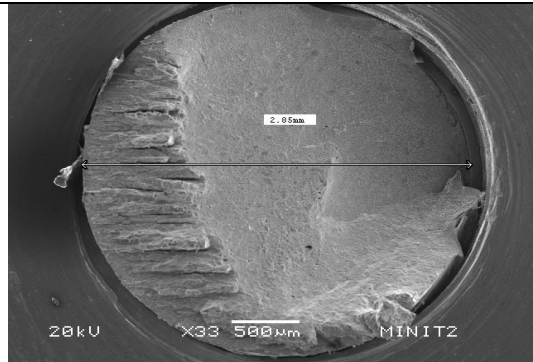


Figura 4.12 a) Vista transversal de la fractura mostrando Agrietamiento transgranular orientado. Prueba SSRT10-1, Microscopio Electrónico de Barrido MEB.

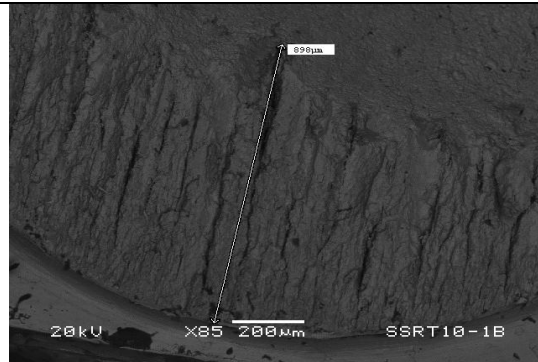


Figura 4.12.b). Vista transversal. Agrietamiento transgranular orientado. Prueba SSRT10-1, cara A, Microscopio Electrónico de Barrido MEB.

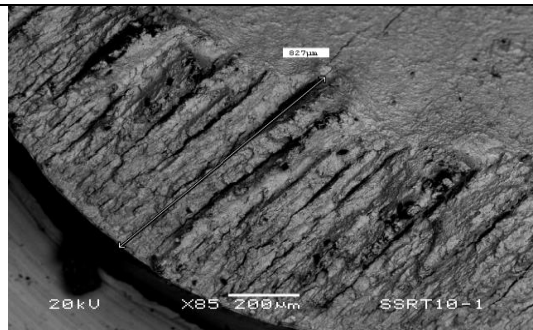


Figura 4.12 c), Vista transversal agrietamiento transgranular orientado, cara B prueba SSRT10-1 Microscopio Electrónico de Barrido MEB.

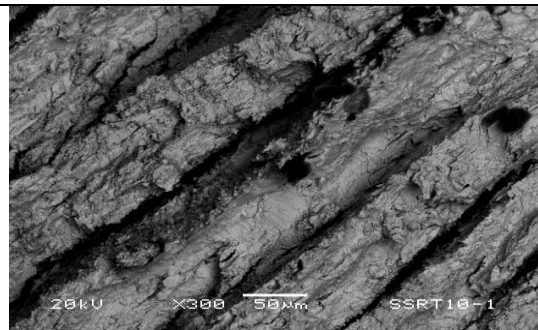


Figura 4.12 d) Detalle a mayores aumentos del Agrietamiento. Microscopio Electrónico de Barrido MEB.

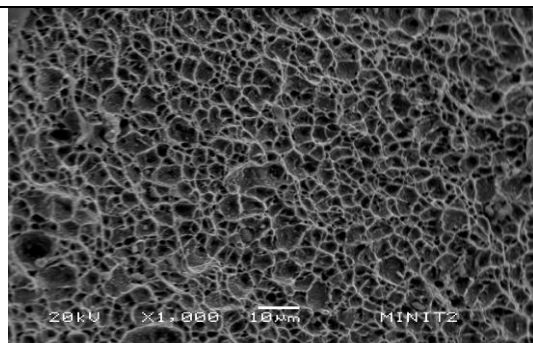


Figura 4.12 e) Fractura dúctil en el centro.

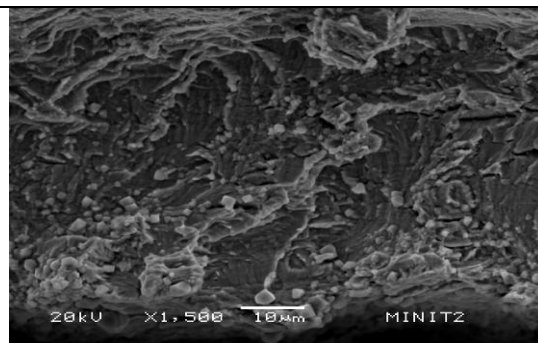


Figura 4.12 f) Fractura transgranular en un extremo.

Figura 4.12 Microestructura de la prueba SSRT10-1, acero 304L con TT de llegada, 50% de deformación. Temperatura 295-290.8 °C, presión 8.05 ±0.03 MPa, conductividad de salida 0.99-0.69 µS/cm, conductividad de entrada 0.06 µS/cm, agua saturada con aire atmosférico (2.76 ppm de oxígeno).

SSRT10-02

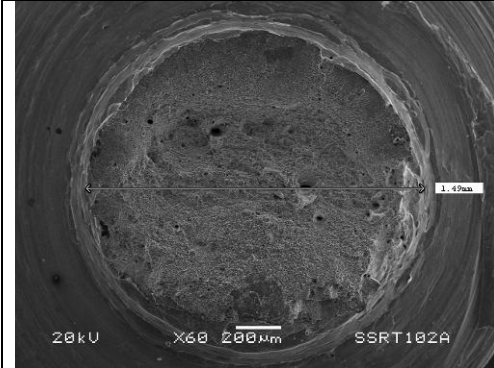


Figura 4.13 a) Vista transversal. Fractura dúctil sin presencia de agrietamiento.

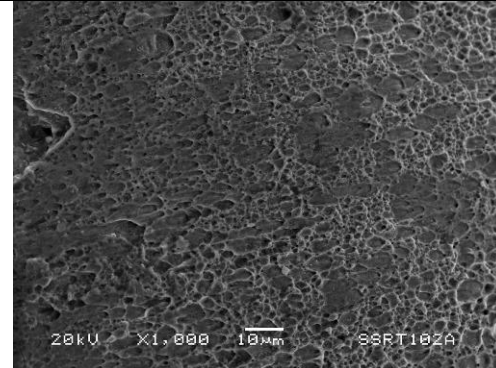


Figura 4.13 b) Fractura dúctil con cavidades en el extremo y esfuerzo de corte en la zona copa-cono

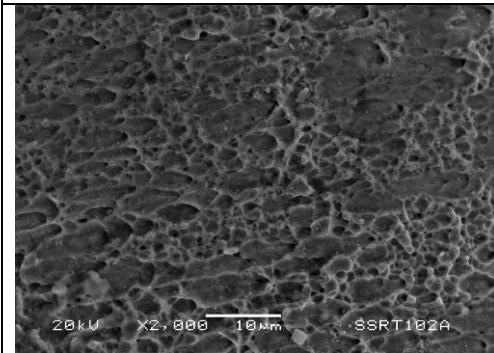


Figura 4.13 c) Detalle de la zona anterior. Cavidades ovaladas por el esfuerzo de corte.

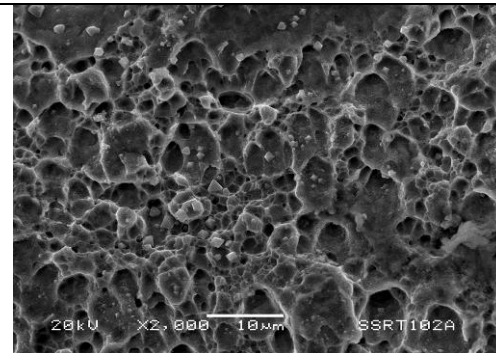


figura 4.13 d) Otra zona con las mismas características

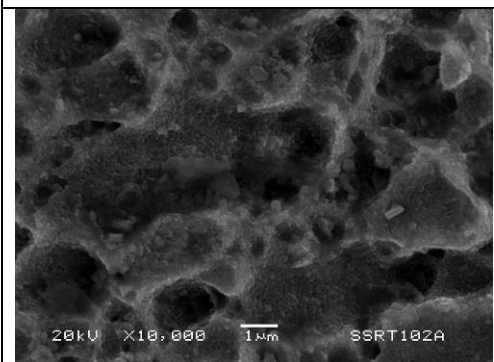


Figura 4.13 e) Detalle de las cavidades a más aumentos.

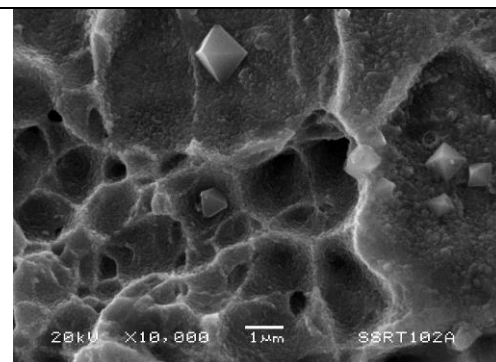


Figura 4.13 f) Detalle de las cavidades, se presentan cristales bipiramidales de magnetita.

Figura 4.13 Microestructura de la prueba SSRT10-2, acero 304L con 0% de deformación. Temperatura 288 °C, presión 8.05 ± 0.03 MPa, , conductividad de salida $3.3282 \mu\text{S/cm}$, conductividad de entrada $0.06 \mu\text{S/cm}$, agua saturada con aire atmosférico (2.76 ppm de oxígeno).

INSSRT10-03

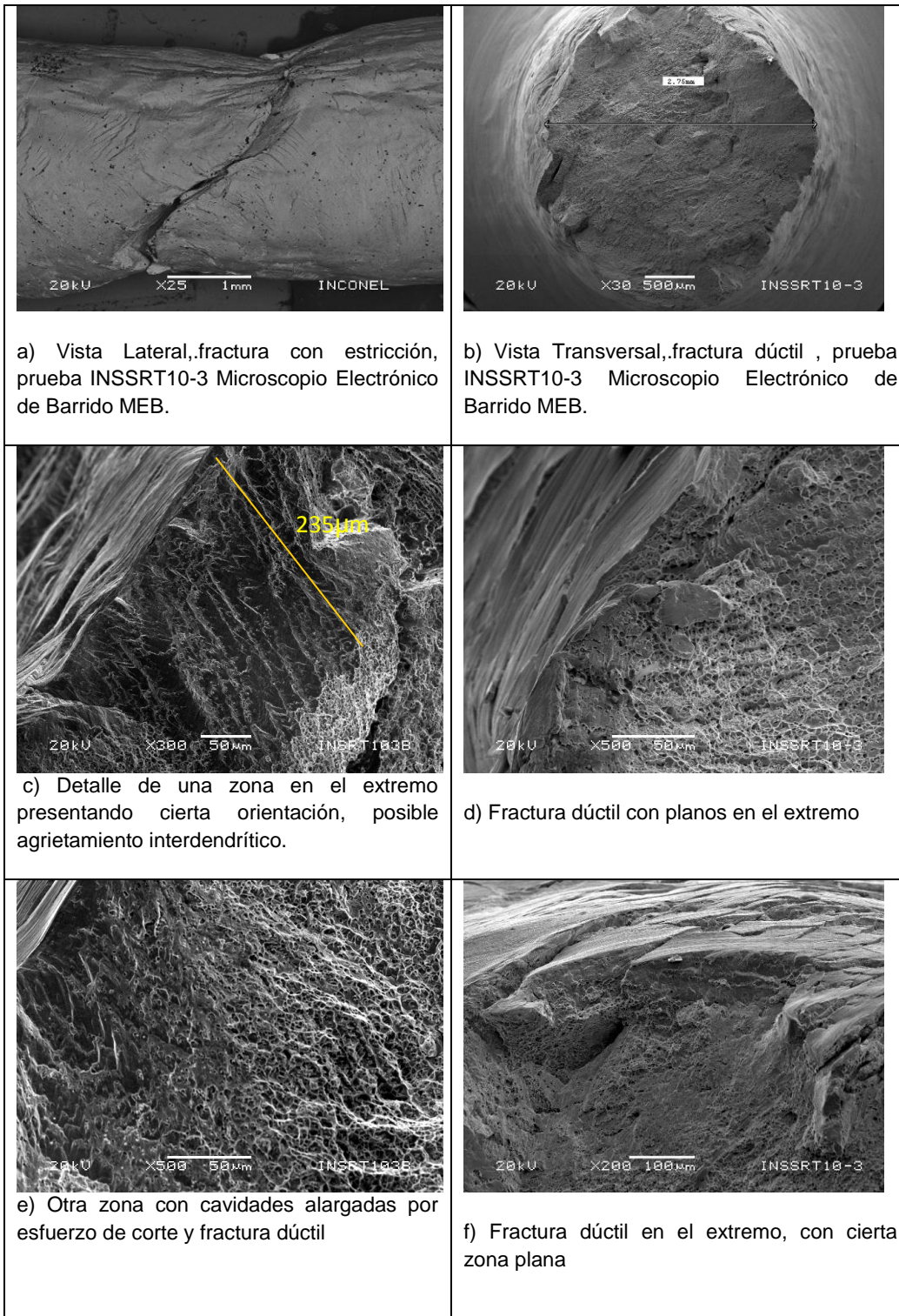


Figura 4.14 Prueba INSSRT10-3, soldadura de aleación 82/182 (Inconel) Temperatura 288 °C, presión 8.05 ±0.03 MPa, , conductividad de salida 0.062 µS/cm, conductividad de entrada 0.06 µS/cm, agua saturada con aire atmosférico (2.76 ppm de oxígeno).

4.4 Discusión de resultados.

El grado de sensibilización del acero 304L con 50% de deformación de acuerdo a la prueba $EPR-DL^{ref}$, 0.003 equivale a una material ligeramente sensibilizado con estructura dual.

El acero 304L con 0% de deformación presenta un valor de $EPR-DL$ de 0.0007 que corresponde a un acero libre de sensibilización, aunque su estructura de acuerdo a la norma ASTM A-262 corresponde a un acero de estructura dual (ligeramente sensibilizado).

La prueba SSRT mostró que el acero 304L con 50% de deformación presenta agrietamiento transgranular orientado en columnas, mientras que en su condición sin deformación, presenta inmunidad al medio. Esto se aprecia mejor en la figura 4.15 en donde se puede ver la influencia de la deformación en la deformación total de 0.4 alcanzada por el acero sin deformar, en comparación a la deformación de 0.04 obtenida por el acero con 40% de deformación.

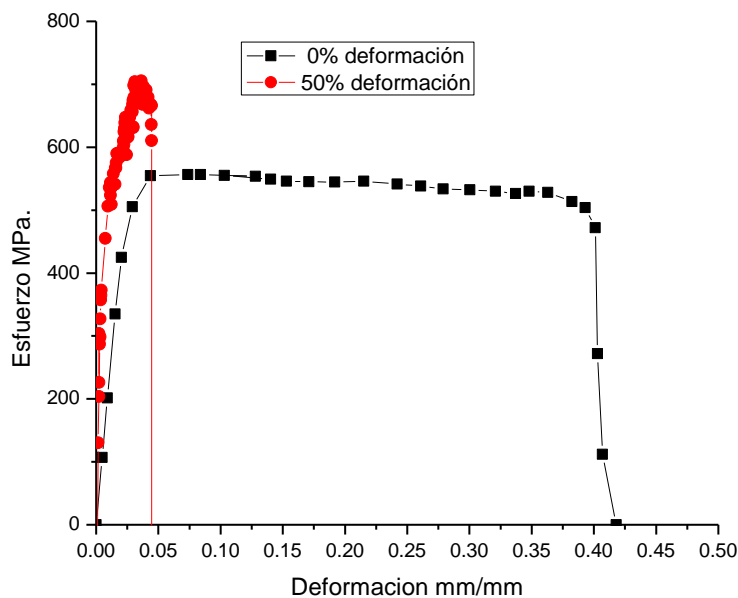


Figura 4.15 Pruebas SSRT para acero 304L con 0% y 50% de deformación a 288 °C, agua saturada con aire.

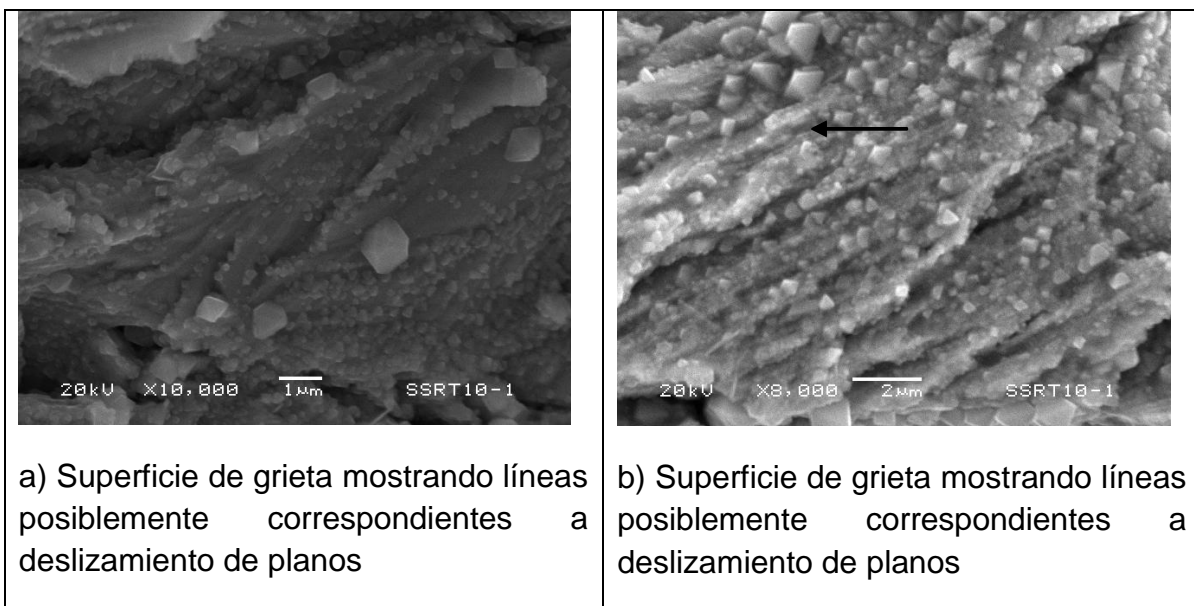
De acuerdo a Saito y coautores¹², cuando existen las condiciones de sensibilización en los aceros austeníticos inoxidables, la zona empobrecida de cromo se corroe preferencialmente durante la ruptura continua de la película pasiva causada por la deformación dinámica.

El acero 304L al tener poca sensibilización en las fronteras de grano, la velocidad de deslizamiento-oxidación es mayor, por lo cual se presentó directamente la TGSCC. Al crecer las grietas por TGSCC, el área expuesta alcanza la última resistencia la tensión (UTS), presentándose la fractura dúctil.

La TGSCC asociada a la deformación en frío de la probeta (50% en este caso) concuerda con lo propuesto por Andresen y coautores³⁰ de que la deformación residual del 20% juega el rol principal en los aceros no sensibilizados y al tipo de fractura inicial TGSCC en los casos reales de soldaduras encontrados en las envolventes del núcleo para aceros 304L²⁸ y para tubería en acero 316L²⁹.

Como se puede observar en la pruebas EPR-DL nos muestra que la probeta de inconel (INSSRT3) es la que tiene mayor grado de sensibilización y la probeta SSRT 1 esta ligeramente sensibilizada pero tiene una deformación del 50%.

Conforme avance la deformación esto produce un concentrador de esfuerzos mayor, la velocidad de deformación se incrementa y hay un posible deslizamiento de los planos cristalinos como se observa en la figura 4.16, las fotografías de la probeta SSRT10-1, para el acero 304L con 50% de deformación, en la cual se aprecian líneas que parecen corresponder al deslizamiento de planos, propuesto por el modelo de deslizamiento-disolución de Mao et al.³³



Figuras 4.16 superficie de grietas de la probeta SSRT10-1 acero 304L con 50% de deformación.

La soldadura de aleación 82/182 presenta una estructura con dendritas y huecos que corresponden a carburos disueltos y su grado de sensibilización es de 0.3 en ambas direcciones, lo que corresponde a un material sensibilizado.

La morfología de la superficie mostrada en la figura 4.14 c, con orientación, se asemeja a la presentada por Itow y coautores³⁵ para una soldadura 182, la cual se presenta como agrietamiento asistido por el ambiente (EAC) inter-dendrítica, por lo cual esta podría tratarse del mismo fenómeno, como se aprecia en la figura 4.17

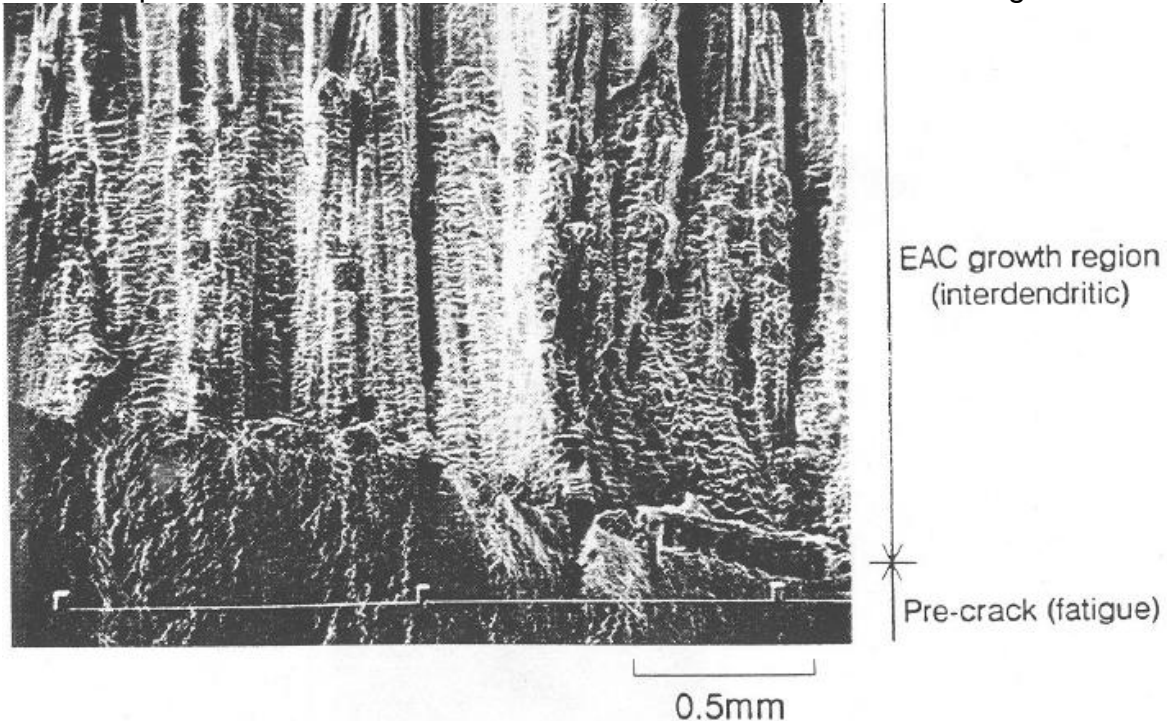


Figura 4.17 Grieta de un espécimen de tensión compacta CT de soldadura aleación 82/182, mostrando agrietamiento interdendrítico, ensayado a $41 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ en condiciones BWR (Después de Itow et al. ref. 35)

De acuerdo a los resultados obtenidos, se presenta la tabla 4.1

Resultados de pruebas EPR-DL y SSRT

Muestra	Comentario	EPR-DL I _r /I _a	SCC	Velocidad
SSRT1	304L 50% de deformación	0.0038	TG	31.27E-3 $\mu\text{m/s}$
SSRT2	304L 0% de deformación	0.0007	NO	-----
INSSRT3	Soldadura 82/182	0.3590	ID	1.342E-3 $\mu\text{m/s}$

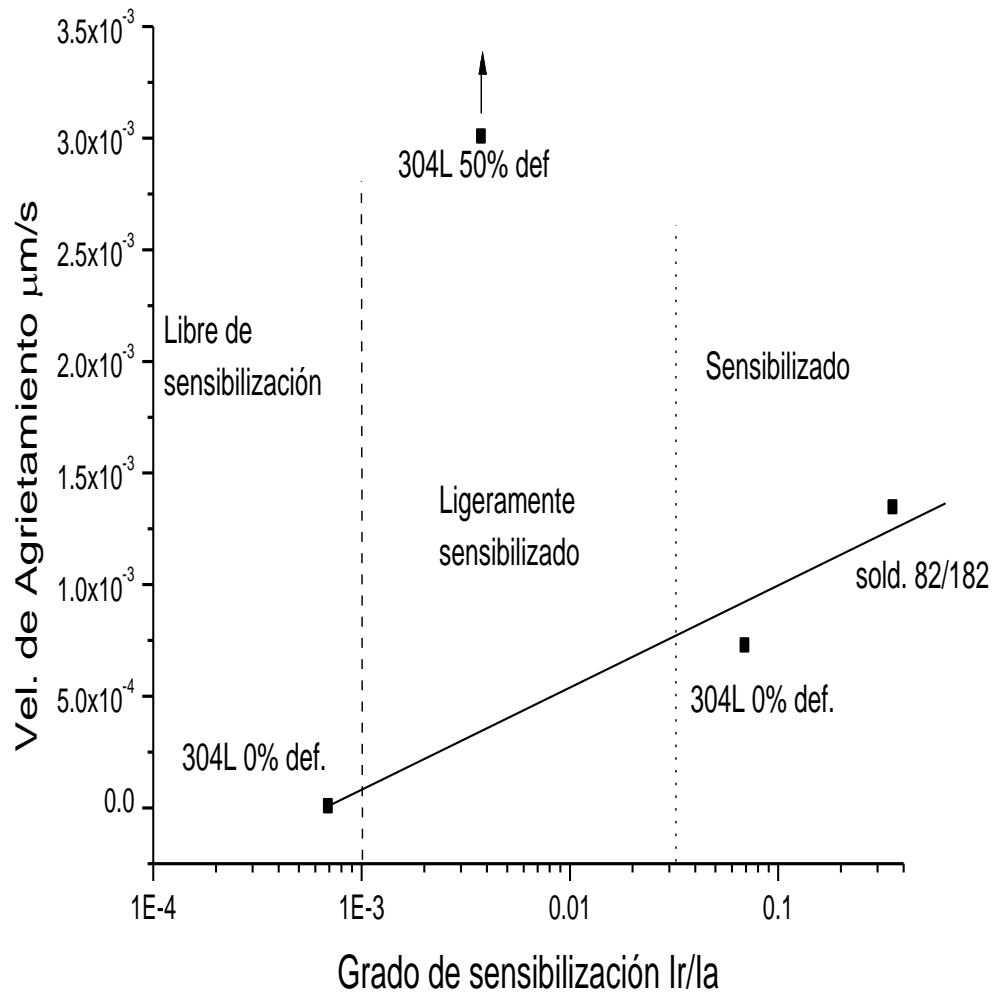


Figura 4.18. Resultados de las pruebas EPR-DL y SSRT para el acero y soldadura 82/182 sensibilizado.

En esta figura se puede observar que al aumentar el DOS (grado de sensibilización), aumenta la velocidad de agrietamiento, lo cual era de esperarse en este tipo de materiales utilizados.

Sin embargo el efecto de la deformación en frío, tiene un efecto de mayor peso, en comparación al DOS, como se observa con el acero con 50% de deformación, el cual se ajustó a ese valor para que no saliera mal la gráfica (el valor real es de 35 E-3).

Capítulo V

Conclusiones.

El acero 304L con 50% de deformación presentó susceptibilidad al agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo, iniciándose el agrietamiento en forma Transgranular TGSCC y terminando con fractura dúctil en algunas zonas.

El acero 304L con 0% de deformación no presentó susceptibilidad al agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo Transgranular, presentando fracturas dúctiles.

La probeta de soldadura 82/182 sensibilizada (INSSRT-03) presentó una superficie que puede corresponder a agrietamiento interdendrítico.

Las muestras que presentaron sensibilización y sensibilización ligera presentaron agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo, mientras que la probeta libre de sensibilización de acuerdo a la prueba EPR-DL presentó inmunidad al SCC.

Se encontró evidencia de que el mecanismo de deslizamiento de planos-disolución puede ser el que actúa en el caso del agrietamiento transgranular.

Lo que se buscó comprobar con los resultados obtenidos, es que teóricamente las muestras que tengan mayor deformación y tengan mayor grado de sensibilización son más susceptibles a la corrosión bajo esfuerzo (SCC). Lo cual se observa en la tabla 4.1 con la probeta SSRT1 con el 50% de deformación que presentó corrosión TGSCC y con la IRSSRT3 de Inconel la cual presentó agrietamiento interdendrítico y lo esperado con la SSRT2 la cual no presentó corrosión bajo esfuerzo.

El ruido electroquímico es una técnica bastante útil que da buenos resultados para detectar el inicio y la propagación del agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo transgranular e incluso observar la ruptura de las probetas.

El monitoreo de Ruido Electroquímico ha probado ser efectivo para estudiar eventos de iniciación y propagación en corrosión por picaduras, corrosión en hendiduras y en Agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo.

Capítulo VI

6.1 Bibliografía.

- 1.- J., Denny A., "Principles and Prevention of Corrosion", 2nd ed. Prentice Hall Inc., New Jersey, 1992.
- 2.- E., U.R. "The corrosion and oxidation of metals", London, 1963.
- 3.- F. Habashi, " A Textbook of Hydrometallurgy ", Metallurgie Extractive Quebec, 1993.
- 4.- A. Reghezza I., " Físico-Química de la Hidrometalurgia ", Universidad de Concepción, 1987.
- 5.- J. Ávila, J., Genescá, "Más allá de la Herrumbre I". Fondo de Cultura Económica, México, 1985.
- 6.- J. Ávila, J., Genescá, "Más allá de la Herrumbre II". Fondo de Cultura Económica, México, 1985.
- 7.- T. S. Chester, "The Superalloys". Ed. John Wiley & Sons, Inc 1972.
- 8.- A. G Guy, "Essentials of Materials Science", McGraw-Hill Customer Service; Cover Faded edition (1976).
- 9.- L. L., Shreir, "Corrosion Vol. 1 y 2 ", George Newness, London, 1963.
- 10.- M. G., Fontana, Green, N. D. "Corrosion Engineering", McGraw-Hill Book Co., New York, 1957.
- 11.- C. Ferrer J., "Fundamentos de ciencia de los Materiales". Tomo II.
- 12.- Y. Watanabe, T. Shoji and T. Kondo. Paper No. 129, Corrosion 98, NACE 1998.
- 13.- J. Morales G., "Ciencia de los materiales". Editorial UPV
- 14.- D. Macdonald, C. Liu, and M. P. Manahan. "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.

- 15.- P.L. Andresen, P. W. Emigh, J. Hicking, D. F. Taylor, J. M. Burguer, R. M. horn and R. Pathania. Eighth International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System- Water Reactor ANS, Amelia Islan Flo, 1997.
- 16.- C. Roger, Newman and K. Sieradzki, "Metallic Corrosion", Science 25 March 1994: Vol. 263. No. 5154, pp. 1708 – 1709
- 17.- R. Cottis, S. Turgoose, "Corrosion Testing Made Easy Electrochemical Impedance and Noise". Syrett B.C., Series Editor. NACE 1999.
- 18.- C. R. Arganis J., J. M. Malo, J. Uruchurtu Ch., Artículo 37. "Uso de ruido Electroquímico para el Monitoreo de Agrietamiento por Corrosión bajo Esfuerzo en acero Austenítico 304 en Agua Presurizada a Alta Temperatura". Congreso en Saltillo, Coahuila 2003.
- 19.- C. R. Arganis J., "Simulación del daño por irradiación mediante tratamientos térmicos en aceros inoxidables austeníticos". Congreso en Ixtapa Zihuatanejo 2002.
- 20.- M. Anglada J. "Fractura de Materiales". Ed. UPC. Barcelona 2002.
- 21.- ASTM A-262 "Detecting susceptibility to intergranular attack in Austenitic Stainless steel". ASTM Handbook.
- 22.- ASTM A-108 "Standard Test Method for Electrochemical Potentiokinetic Reactivation (EPR) for detecting Sensitization of AISI Type 304 and 304L Stainless Steels". Handbook of ASTM.
- 23.- P. Majidi Azar and A. Streicher Michael 1984 The Double Loop Reactivation Method for Detecting Sensitization in AISI 304 Stainless Steels. NACE
- 24.- "The First Reactor (40th Anniversary Commemorative Edition)". A story of the first self-sustaining controlled nuclear chain reaction that took place at Stagg Field, University of Chicago, December 2, 1942.
- 25.- ASTM A-262-02 "Standard Practices for Detecting Susceptibilidad Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels". Handbook of ASTM.
- 26.- H. P. Siefert, S. Ritter, T. Shoji, Q. J. Peng, Y. Takeda, Lu Z. P. "Enviromentally-assited cracking behaviour in the transition region of an alloy 182/SA 508 Cl.2 dissimilar metal weld joint in simulated boling water reactor normal water chemistry enviroment". Journal of Nuclear Materials 378 (2008) p. 197-210.

- 27.- Propiedades acero 304 (documento web) www.sumiteccr.com
- 28.- S. Suzuki, K. Takamori, K. Kumagai, A. Skashita, N. Yamashita, C. Shitara and Y. Okamura, "E-Journal of advanced maintenance vol. 1 (2009)", p.1-29, Japan Society of Maintenology.
- 29.- U. Ehrnsten, H. Hanninen, P. Altonen, C. Jansson, P. Nenonen, T. Angeliu "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 2000.
- 30.- P. Andresen , Y. Lisa J, R. William C., and H. Ron M., "Stress Corrosion Crack Growth Rate Behavior of Various Grades of Cold Worked Stainless Steel in High Temperature Water", Paper No. 02511, NACE 2002
- 31.- Y. Watanabe, T. Shoji and T. Kondo, "Electrochemical noise characteristic of IGSCC in stainless steels in high pressurized-high temperature water" .Paper No. 129, Corrosion 98, NACE 1998.
- 32.- C. R. Arganis J., J. Malo and J. Uruchurtu, "Electrochemical noise measurement of stainless steel in high temperatura water". Nuclear Engineering and Desing. Vol 237 p. 2283-3391 (2007)
- 33.- X. Mao and Li D., "Slip-step dissolution an micromechanical analysis to model stress-corrosion crack growth of type 321 stainless steel in boiling $MgCl_2$ ". Metallurgical and Materials transactions A, Vol. 26A p. 641-645 March. 1995.
- 34.- C. A. Figueiredo. "Detention, evaluation and mitigation of stress corrosion cracking in PWR primary water application to Angra 1". Proceeding of regional meeting on assessment on the inspection and mitigation of dissimilar metal welds in NPP. OIEA, CDTN, Electronuclear Paraty Brasil, 6-8 april 2010.
- 35.- M. Itow, Y. Abe, and A. Sudo, "Crack growth rates of alloy 182 in hight temperature water". Proceeding of 7th international symposium on environmental degradation of materials in nuclear power systems water reactors. 1995. USA.
- 36.- R.C.Newman and Sieraddzki : Scripta Metallurgica, p.621 (1983).

6.2 Apéndice.

(BWR) Reactor de agua en ebullición
(SCC) Agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos
(ECP) Potencial electroquímico de corrosión
(EEH) Electrodo estándar de Hidrogeno
(ppm) Partes por millón
(EPR) Reactivación Potencio-Cinética Electroquímica
(SSRT) Técnica de Ensayo de deformación de velocidad lenta
(EPR-DL) Técnica de Reactivación Potenciodinámica electroquímica de doble barrido
(DOS) El grado de sensibilización
(M₂₃C₆) Carburos de cromo
(σ_{UT}) Esfuerzo umbral
(σ_Y) Esfuerzo de fluencia
(Q) Carga integrada en Coulombios
(Pa) Carga normalizada en Coulombios/centímetro cuadrado.
(ECS) Electrodo de Calomel Saturado
(GDS) Grado de sensibilización
(ASTM) Sociedad americana de pruebas y materiales (American Society for Testing and Materials)
(IGSCC) Agrietamiento intergranular por corrosión bajo esfuerzo (Intergranular Stress Corrosion Cracking)
(TGSCC) Agrietamiento transgranular por corrosión bajo esfuerzo (Transgranular Stress Corrosion Cracking)
(da/dt) velocidad promedio de crecimiento
(ININ) Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares.
(Lbf) Libras Fuerza
(NACE) Asociación nacional de ingenieros de corrosión (National Association of Corrosion Engineers)
(rms) Raíz cuadrática media.
(LI) Índice de localización
(fcc) Cúbica centrada en las caras
(γ) Austerita
(ID) interdendrítico
(IG) Integranular
(SMAW) Arco recubierto
(PWR) Generadores de vapor de los reactores
(RE) Ruido electroquímico

6.3 Anexos.

Ruido Electroquímico.

El monitoreo de Ruido Electroquímico ha probado ser efectivo para estudiar eventos de iniciación y propagación en corrosión por picaduras, corrosión en hendiduras y en Agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo.

Watanabe et al.³¹ muestran resultados de Ruido Electroquímico en corriente, en pruebas a velocidad de extensiones lenta SSRT a una presión de 8.3 Mpa, 288°C, con oxígeno disuelto menor a 20ppb y una conductividad menor a 0.1 $\mu\text{S-cm}$ en acero inoxidable 316. Estos autores detectan la aparición de transitorios que asocian al agrietamiento sobre todo después del límite elástico y estos transitorios son más notorios en el material sensibilizado (612°C, por 24 hrs) que en el solubilizado, el cual no presentó agrietamiento.

La aplicación de Ruido Electroquímico a TGSCC por Newman y Sieradzki³⁶ reportan señales de ruido en corriente para el TGSCC 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 3.4×10^{-6} A, con incrementos rápidos, seguidos de una recuperación lenta. Se presume 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 ligamientos anteriores simultáneos por el crecimiento frágil de la grieta sobre los planos de deslizamiento cristalinos.

Andresen et al.³⁰, presentan espectros de Ruido Electroquímico en potencial o voltaje (REV) y en corriente (REC) para acero 304 tratado térmicamente a 1050°C por 30 minutos, templado al agua y posteriormente sensibilizado a 621°C por 24 hrs. En este caso se utilizó un alambre de platino como electrodo de referencia y un alambre de acero inoxidable no sensibilizado como monitor de corriente.

El análisis por Ruido Electroquímico tiene ventajas distintivas comparadas con otros métodos para la evaluación de la velocidad y mecanismo de corrosión.

- a) Tiene alta sensibilidad a la actividad electroquímica asociada con el proceso de corrosión aun a muy bajas velocidades de disolución.
- b) Es extremadamente sensible a cambios espontáneos en la actividad de corrosión.
- c) La técnica puede ser usada para caracterizar los mecanismos de corrosión.
- d) Puede ser usada para diferenciar entre diferentes lugares de ataque localizado.

Por estas razones se intentó utilizar la técnica de ruido electroquímico para intentar dar seguimiento al inicio y propagación de agrietamiento en este trabajo.

Monitoreo de ruido Electroquímico.

El ruido electroquímico se obtuvo empleando la instrumentación mostrada en la figura 6.1, utilizando 2 electrodos de Pt de área pequeña, uno como electrodo de trabajo 1 (censor de corriente) y el otro como electrodo de pseudoreferencia (censor de potencial). El electrodo de trabajo fue la probeta para pruebas a deformación lenta (SSRT). Para las conexiones de alambre se utilizó soldadura de punto y alambre de Ni recubierto con teflón, así como conectores "Swagelog" para sacar los alambres con la señal de la autoclave los datos se registran con un equipo GILL AC, de ACM Instruments.

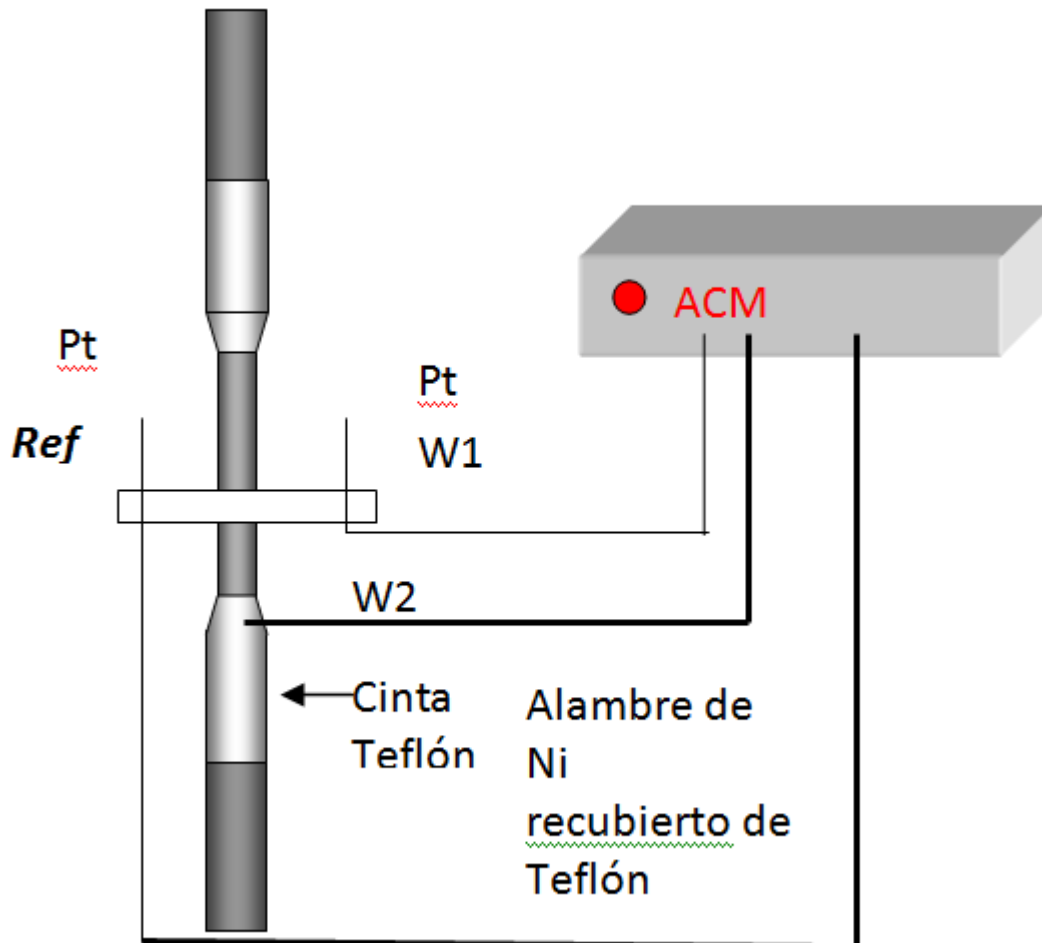


Figura 6.1. Montaje de la probeta para la obtención de ruido electroquímico

Resultados de ruido electroquímico.

Las figuras 6.2 y 6.3 muestran los resultados obtenidos en la prueba SSRT10-1, descrita previamente.

La figura 6.2 muestra el registro de ruido electroquímico en corriente eléctrica en mili Amperes, para la prueba SSRT10-1. Es posible ver que existió primero una señal de baja intensidad y que después se incrementa hasta los 0.0008 mA, quedando constante con ruido durante la prueba. Sólo el pequeño rectángulo indicado en la figura parece tener significado, ya que la señal constante parece una saturación del sistema. El transitorio del recuadro correspondería a una activación relativamente lenta y la recuperación a un estado base.

SSRT10-1

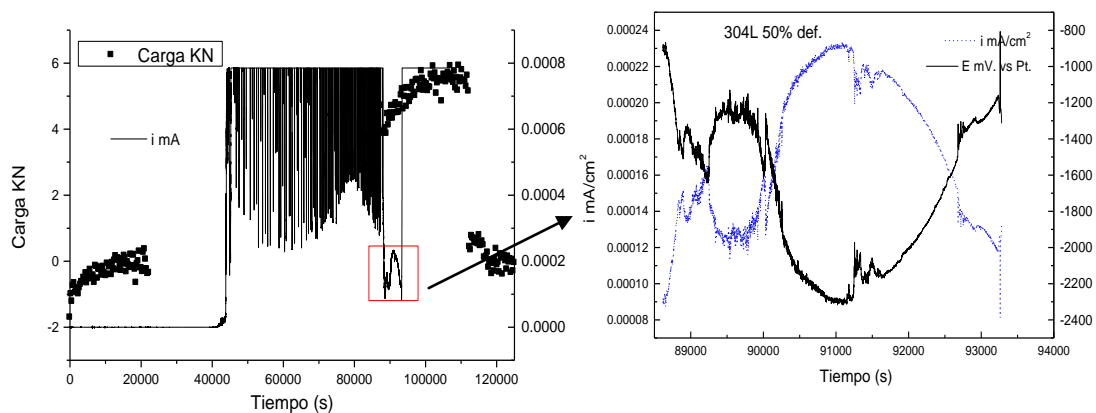


Figura 6.2 a) Curva tiempo-carga-corriente de la prueba SSRT10-1, acero 304L con 50% de deformación con monitoreo de ruido electroquímico. b) Señales de ruido electroquímico en corriente y potencial con características de eventos anódicos.

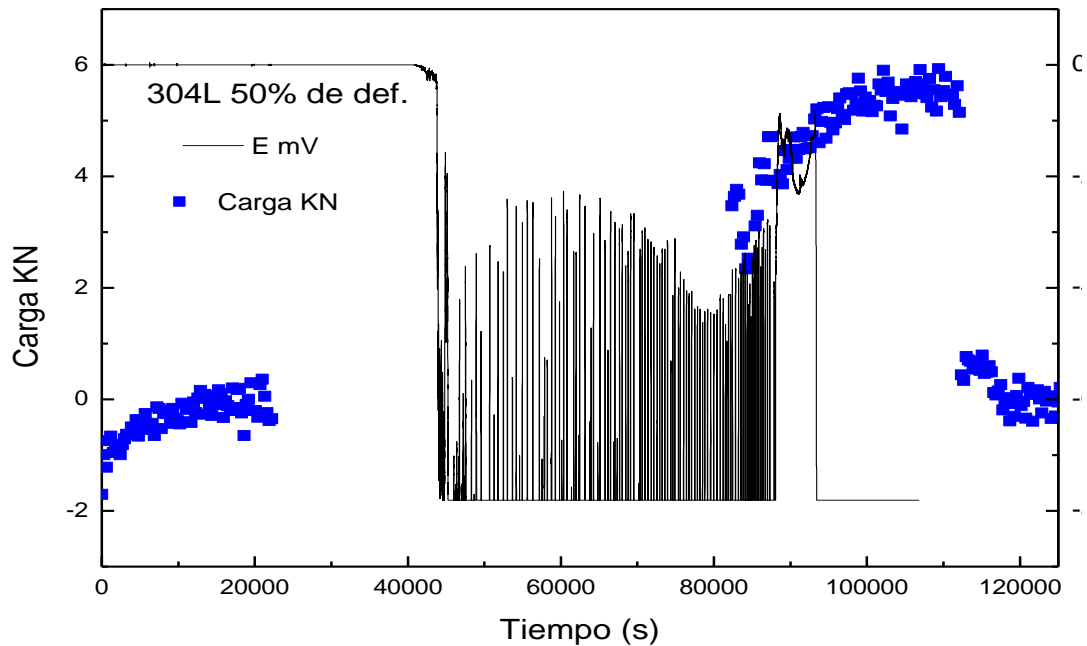


Figura 6.3 Curva tiempo-carga-potencial de la prueba SSRT10-1, acero 304L con 50% de deformación. Monitoreo de ruido electroquímico.

La figura 6.4 muestra el registro de ruido electroquímico en potencial para la prueba SSRT10-2, acero 304L con 0% de deformación.

La Figura 6.5 muestra el registro de de ruido en corriente eléctrica para la prueba SSRT10-2. Como esta muestra no presentó agrietamiento, la primera activación puede atribuirse a la carga aplicada que rompe capas pasivas. Posteriormente el sistema regresa lentamente a un estado base cerca de los 0 mA. Hay activaciones en forma de escalón, alrededor de los 80,000 s, y posteriormente a los 125,000 s se regresa al estado anterior. Finalmente existe una activación lenta gradual desde este punto hasta el final de la prueba, en donde la ruptura de la probeta produce un salto, hasta llegar a los 0.0008 mA, punto de saturación de esta escala.

Las figura 6.6 muestra el registro de ruido en corriente eléctrica para la soldadura de aleación 182. Pese a que este material presentó agrietamiento interdendrítico, no se registran transitorios típicos asociables a agrietamiento.

SSRT10-02

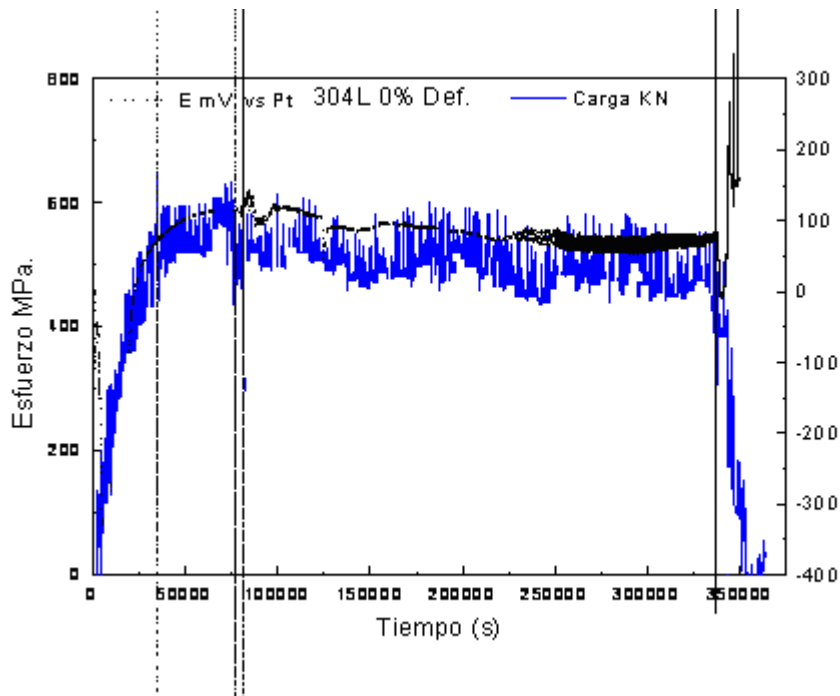


Figura 6.4. Ruido electroquímico tiempo Vs potencial-esfuerzo de la prueba SSRT10-2, acero 304L con 0% de deformación.

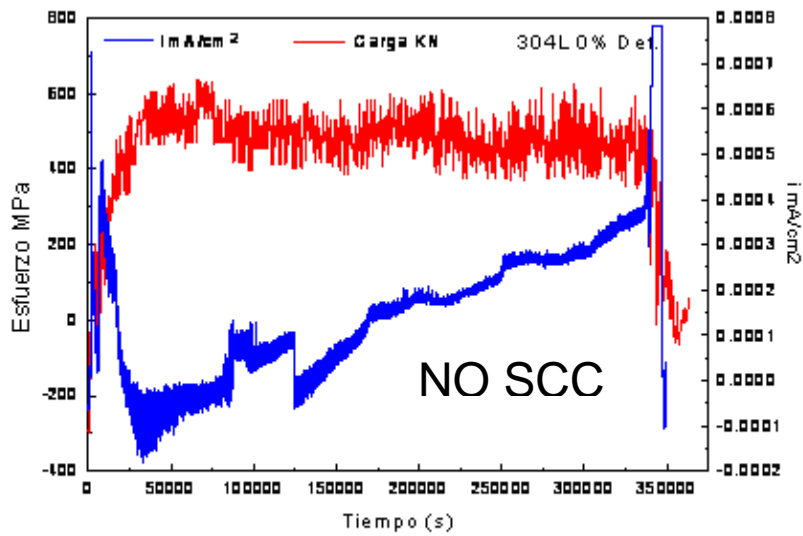


Figura 6.5. Ruido electroquímico tiempo Vs esfuerzo - corriente de la prueba SSRT10-2, acero 304L con 0% de deformación.

INSSRT10-03

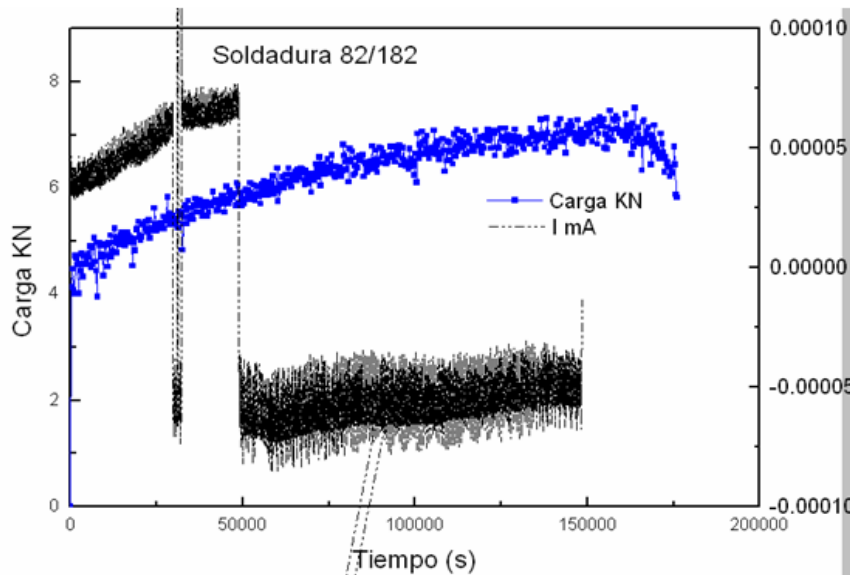


Figura 6.6. Monitoreo de ruido electroquímico de la INSSRT1003 soldadura 82/182 tiempo vs. Carga- corriente.

Ruido electroquímico con acero 304L sensibilizado.

Se incluyó en este anexo, una prueba proveniente de otro lote de acero 304L, con 0% de deformación y sensibilizado 24 hrs. a 640° C, instrumentado de la misma forma que los anteriores. La composición de este acero es: 18.39% Cr, 10.45% Ni, 0.040% C, 1.65% Mn, 0.41% Si, 0.011% P, 0.001% S, balance de Fe, con un grado de sensibilización Ir/la de 0.0754. La metalografía de este acero se presenta en la figura 6.7 y corresponde a una estructura de zanjas “ditch”, lo que indica que este acero efectivamente esta sensibilizado.

Los resultados de la prueba SSRT se muestran en las figuras 6.8.

La fractografía de este ensayo se muestra en las figuras 6.9 y corresponden de nuevo a agrietamiento transgranular y la velocidad obtenida fue de 0.723E-3 $\mu\text{m/s}$.

La figura 6.10 muestra el tipo de probeta de tensión utilizada.

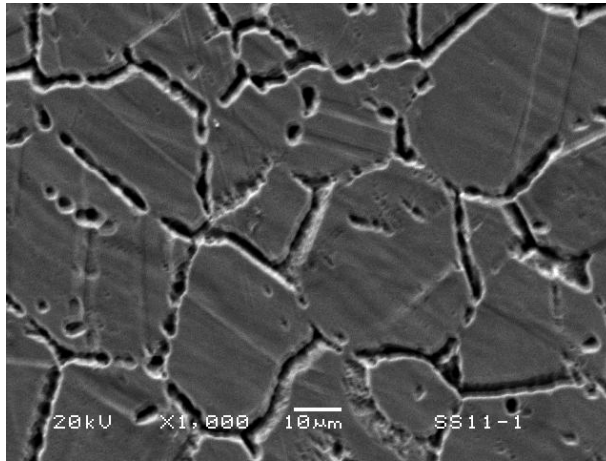


Figura 6.7. Microestructura acero 304L sensibilizado 24 hrs., 640°C. Ataque ácido oxálico 10%, estructura de zanjas (material sensibilizado).

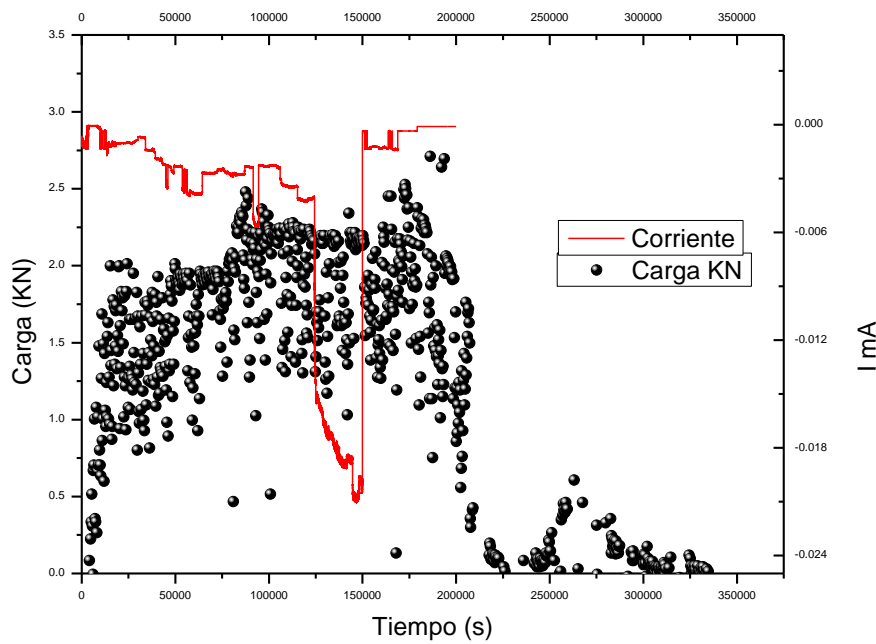


Figura 6.8 a) Acero 304L 24 hrs., 640°C, enfriado en agua. Prueba SSRT en condiciones de reactor BWR 288°C, agua desmineralizada, 8 MPa. de presión. Serie de tiempo en corriente.

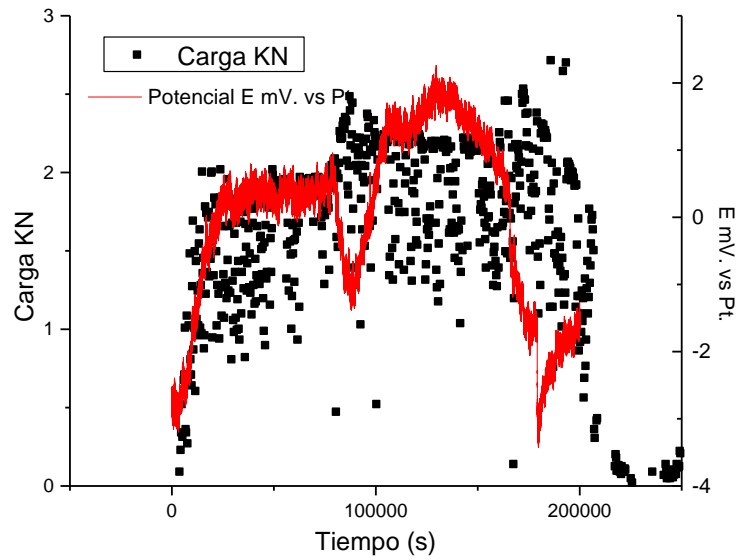
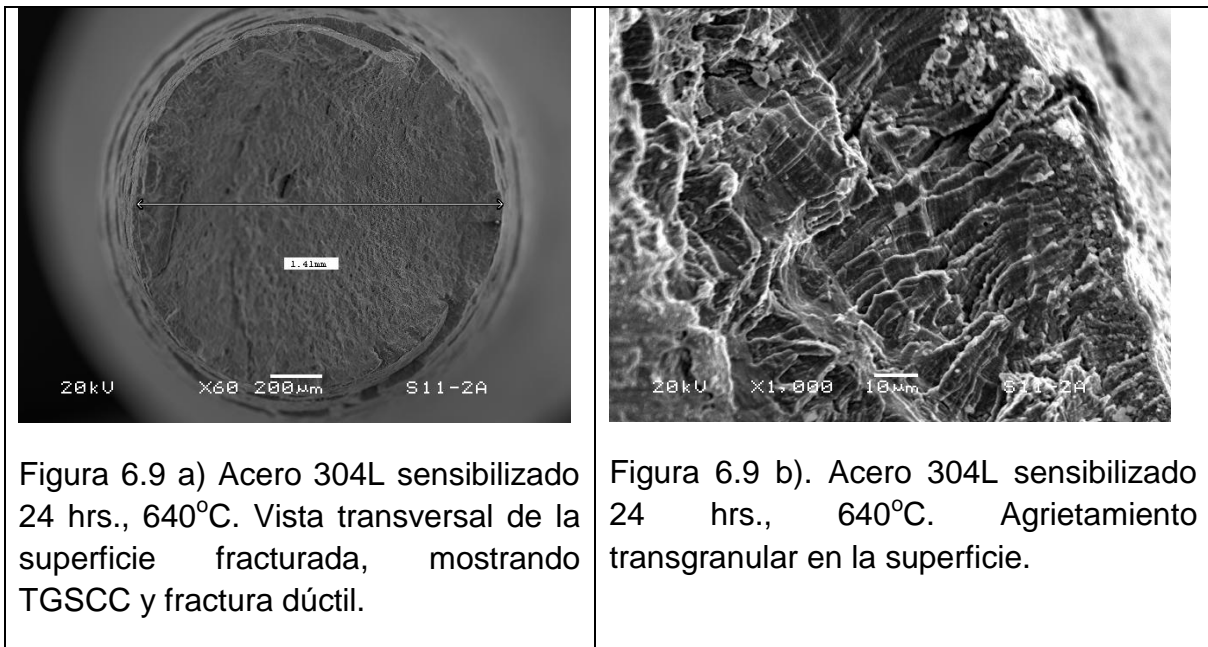


Figura 6.8 b) Acero 304L 24 hrs., 640°C, enfriado en agua. Prueba SSRT en condiciones de reactor BWR 288°C, agua desmineralizada, 8 MPa. de presión. Serie de tiempo de potencial.



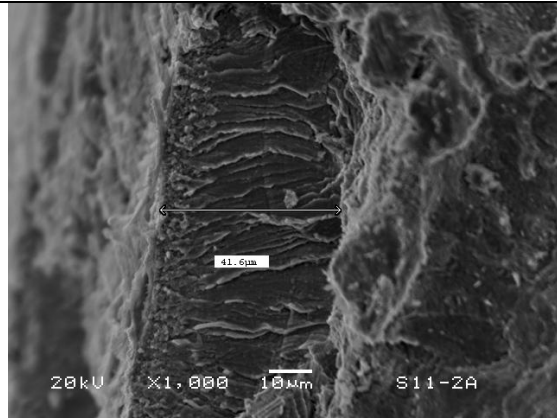


Figura 6.9 c) Acero 304L sensibilizado 24 hrs., 640°C otra zona con agrietamiento transgranular en la superficie.

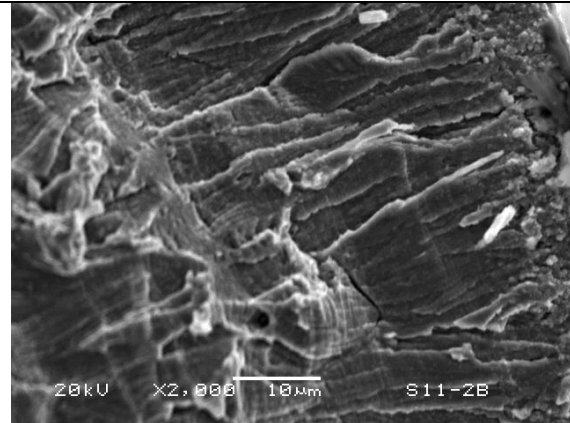


Figura 6.9 d) Acero 304L sensibilizado 24 hrs., 640°C agrietamiento transgranular en la superficie, mostrando líneas de deslizamiento de planos.

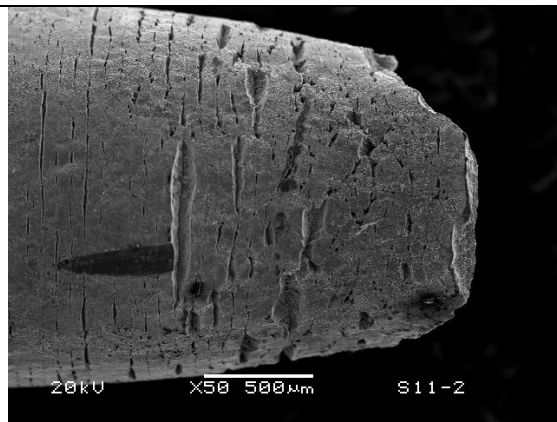


Figura 6.9 e) Acero 304L sensibilizado 24 hrs., 640°C vista lateral mostrando agrietamiento secundario.

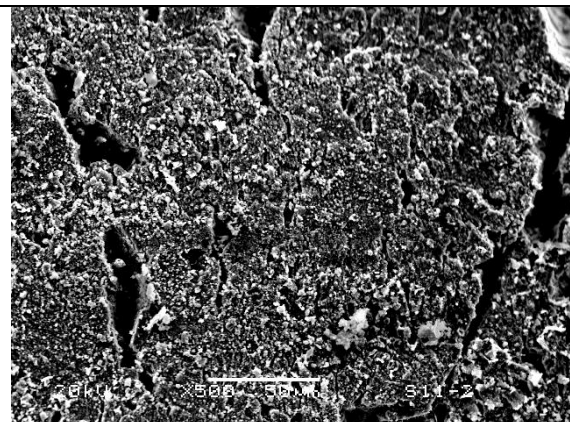


Figura 6.9 f) Acero 304L sensibilizado 24 hrs., 640°C vista lateral mostrando agrietamiento secundario, detalle.

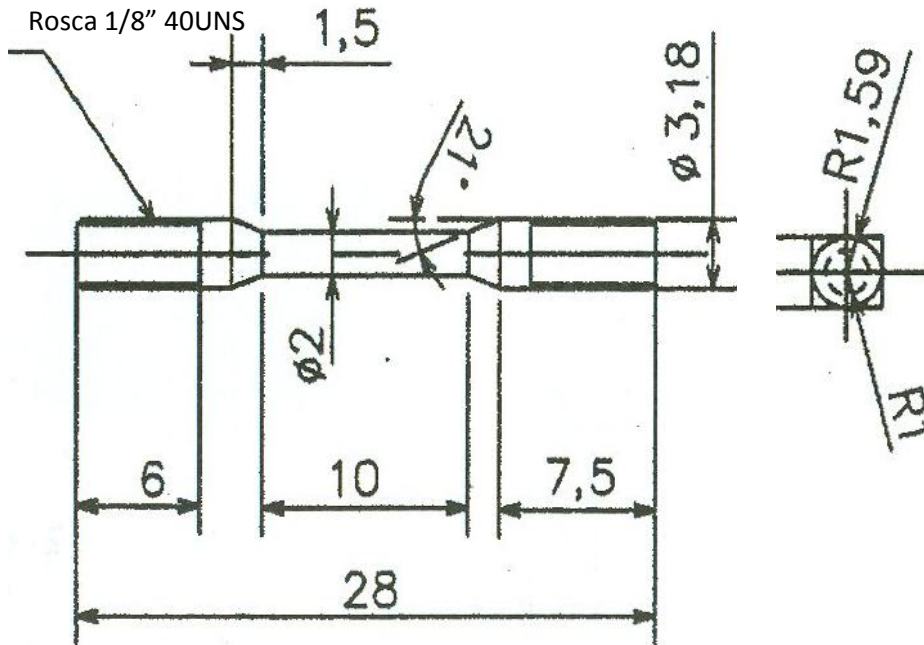


Figura 6.10. Probeta de tensión utilizada en el acero 304L sensibilizado 24 hrs. a 640°C, enfriado en agua. Dimensiones en mm, salvo la rosca indicada en pulgadas.

En las figuras 6.8 se observa que la señal en corriente no concuerda con la señal de potencial. Sin embargo la señal en potencial contiene transitorios que corresponden a eventos de activación-repasivación que pueden corresponder al proceso de de agrietamiento.

La técnica de ruido electroquímico, fue capaz de detectar transitorios de activación-pasivación, que puede corresponder al fenómeno de Agrietamiento tanto en acero 304L con 50% de deformación, tanto en el acero 304L 0% de deformación y el sensibilizado. Ambos aceros presentaron TGSCC y transitorios activo-pasivos en las señales de ruido electroquímico.

Sin embargo estos transitorios requieren de un análisis más profundo con las técnicas mencionadas en el capítulo 3, inciso 2.1.2.1 ruido electroquímico, que salen del alcance de este trabajo.