

DIRECCION INVESTIGACION Y DESARROLLO
GERENCIA DESARROLLO
DEPARTAMENTO QUIMICA
DIVISION FISICOQUIMICA

CORROSION BAJO TENSION POR ACIDOS POLITIONICOS

R.N. Garavaglia y G.S. Duffó

R E S U M E N

Se detallan antecedentes en la industria, estudios sobre su formación en plantas de agua pesada (proceso GS) y los factores que influyen en la corrosión bajo tensión por ácidos politiónicos de aceros de distinto tipo, aportando medidas tendientes a su prevención.

I N D I C E

1.- INTRODUCCION	1
2.- RESEÑA HISTORICA	3
3.- FORMACION DE ACIDOS POLITIONICOS	6
4.- FACTORES QUE INFLUYEN EN LA CORROSION BAJO TENSION POR ACIDOS POLITIONICOS	8
4.1. Composición y pH del medio corrosivo.	8
4.2. Potencial electroquímico.	14
4.3. Grado de sensibilización y de la composición de la aleación.	16
4.4. Tensiones.	24
5.- MEDIDAS PREVENTIVAS	25
6.- BIBLIOGRAFIA	27

1. INTRODUCCION

Los aceros inoxidables austeníticos (por ej. AISI 304 ó 316) e Inconeles (por ej. 600) son ampliamente utilizados en las refinerías de petróleo y en las plantas de producción de agua pesada debido a que poseen una buena resistencia a la corrosión en medios conteniendo sulfuro de hidrógeno.

Sin embargo, en ciertos casos, se ha encontrado que estos materiales son susceptibles a la corrosión bajo tensión en condiciones que involucren cambios en la estructura del material debido a exposiciones a altas temperaturas (por ejemplo, soldaduras), altas tensiones y presencia de compuestos químicos que promuevan la fractura.

Los compuestos que se encuentran presentes al detectarse fallas en los materiales de estos procesos son los ácidos politiónicos.

La primera información disponible sobre el tema, data del año 1957 y proviene de la industria del petróleo. A. Dravnieks y C. Samans, analizando fallas producidas en un horno reformador, las atribuyeron a la presencia de ácidos politiónicos. Esta conclusión fue basada en dos hechos fundamentales:

- 1- dos de los ácidos politiónicos (tritiónico y tetratiónico) fueron detectados polarográficamente en el condensado acuoso del equipo en el cual se había producido la falla.
- 2- se encontró experimentalmente que la solución de ácidos politiónicos de Wackenroder, preparada burbujeando sulfuro de hidrógeno a través de una solución de ácido sulfuroso repite la corrosión bajo tensión de caracter intergranular encontrada en servicio.

Sobre la base de éste informe, el término corrosión bajo tensión por ácidos politiónicos fue aceptado por la industria para definir el tipo de fallas que se ha descrito.

Las características primarias de este tipo de fallas son:

- 1- la corrosión es de tipo intergranular, tiende a progresar por los límites de grano en vez de hacerlo por los granos mismos,
- 2- es en todos los casos una corrosión bajo tensión y por lo tanto es necesario que el material esté sujeto a tensiones para que ocurra. Este factor permite evitar las fallas por medio de un relevado térmico de tensiones,
- 3- un requerimiento adicional de este tipo de ataque es que el material esté sensibilizado. Si un acero ha sufrido un tratamiento térmico inadecuado, se produce una precipitación continua de carburos de cromo (Cr_{23}C_6) en bordes de grano empobreciendo con cromo la región adyacente. Sobre ésta región empobrecida se produce el ataque por ácidos politiónicos que corroen intergranularmente el material,
- 4- el requerimiento de que el material debe estar sensibilizado antes de que ocurra la fractura es una distinción entre la corrosión bajo tensión por ácidos politiónicos y las formas más comunes de corrosión bajo tensión, ya que permite minimizar el riesgo de fractura, ya sea por medio de un adecuado tratamiento térmico (que permita la disolución de los carburos de cromo formados y la posterior difusión del cromo hacia las zonas empobrecidas o el uso de aceros inoxidables estabilizados por el agregado de niobio o titanio (que evitan la precipitación de los carburos de cromo en los bordes de grano).

2. RESEÑA HISTORICA

Los trabajos publicados hasta el presente reseñan innumerables rupturas y accidentes ocasionados por la presencia de ácidos politiónicos.

El primer caso reportado de corrosión intergranular sobre un acero inoxidable data de 1943. E.Q. Camp y C. Phillips¹ informaron que los aceros inoxidables 18Cr-8Ni fallaban como resultado de un medio corrosivo formado a partir de capas de sulfuro de hierro húmedo durante los períodos de aperturas de las plantas refinadoras de petróleo.

Transcurrieron muchos años para que los ácidos politiónicos fueron identificados como los responsables del problema.

Dravnieks y Samans², en 1957, publican que "la experiencia ha demostrado que cuando los aceros inoxidables 18Cr-8Ni se encuentran sensibilizados por precipitación de carburos de cromo durante su operación, son susceptibles a la corrosión bajo tensión intergranular durante las paradas y aperturas de plantas (de la industria del petróleo) a menos que sean lavadas y secadas perfectamente, algo que no siempre es fácil de lograr. Los agentes corrosivos son los ácidos politiónicos (detectados polarográficamente) formados por la acción de la humedad o el vapor de agua sobre sulfuros de hierro o sulfuro de hidrógeno disuelto"

R. Piehl³ detecta en la unidad de cracking de la refinería de Richmond (de la Standard Oil Company) "un tipo inusual de fractura". Estas fracturas, de tipo intergranular, se producían en áreas cercanas a las soldaduras y eran debidas a la presencia de ácidos politiónicos.

J.J. Heller y G.R. Prescott⁴, en 1965, informan que los hidrodesulfurizadores de las refinerías de petróleo son también susceptibles a la corrosión bajo tensión por ácidos politiónicos.

Estos hidrodeshulfurizadores están contruidos en acero al carbono revestidos internamente por una cubierta de acero inoxidable austenítico tipo 304-L (18Cr-8Ni) de 0,25 cm de espesor.

La unidad a la que hacen referencia Heller y Prescott, durante su fabricación fue relevada de tensiones a 620°C (dentro del ámbito sensibilización del acero inoxidable), y fue operada durante 3 años expuesta a una corriente de sulfuro de hidrógeno y sufrió 4 paradas, aperturas y lavados con agua.

Durante una de esas paradas se encontró que en la cubierta de acero se encontraban fracturas de tipo intergranular que la atravesaban y que llegaban hasta la aleación base, de acero al carbono, donde la fractura no progresaba.

La causa de estas fallas fué atribuída a la entrada de aire y humedad durante la parada y apertura de la planta, sin la inmediata neutralización de los ácidos politiónicos formados.

También reportan fallas acaecidas en tubos intercambiadores fabricados en aceros inoxidables austeníticos tipo 304 y 316 por haber sido sometidos al contacto con sulfuros, aire y humedad y haber sido lavados - luego de su apertura - con agua sin suficiente cantidad de álcali.

En cuanto a las fallas ocurridas en plantas de agua pesada, hasta la fecha se posee información de solo dos.

En Bruce A⁵, dos tubos de aceros inoxidables austeníticos tipo 304-L, de 60mm de diámetro pertenecientes a la línea de drenaje, fallaron por corrosión bajo tensión. Estas tuberías fueron expuestas a una solución acuosa de sulfuro de hidrógeno a altas temperaturas; solución que, periódicamente se ponía en contacto con el aire.

La cañería sufrió ataque intergranular, transgranular y picado debido a la formación de ácidos politiónicos y posiblemente agravado por la presencia de cloruros en los tubos.

En Port Hawkesbury⁵, tubos de acero inoxidable austenítico tipo 304-L, de 150mm de diámetro, correspondientes a líneas de recuperación de calor que transportaban agua y sulfuro de hidrógeno a 110°C y 23 atm. de presión, presentaban picado y corrosión intergranular en su superficie interna. En estas líneas había tensiones residuales debido a que en las primeras paradas y aperturas, se produjo un congelamiento del fluido que contenía.

Los agentes corrosivos son los ácidos politiónicos formados por el oxígeno que ingresó a la planta durante una apertura de la misma.

Como estos ácidos politiónicos junto con el oxígeno son consumidos durante la operación normal de la planta, no se conoce si la fisura se forma durante la parada o durante la operación normal de la planta.

Por último, se han publicado fallas en materiales involucrados en la generación de energía eléctrica a partir de reactores nucleares.

Durante la parada y apertura de la estación de potencia Palisades (Francia)⁶, fueron detectadas fracturas intergranulares en aceros inoxidables, que fueron asociados con la presencia de oxianiones de azufre.

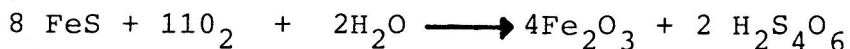
3. FORMACION DE ACIDOS POLITIIONICOS

En plantas de producción de agua pesada por el método GS y en muchos procesos de refinerías de petróleo, la exposición de los aceros a corrientes de sulfuro de hidrógeno da como resultado la formación de una capa de sulfuros de hierro sobre su superficie.

Durante las paradas y aperturas de estas plantas, las capas de sulfuro de hierro se ponen en contacto con humedad y oxígeno dando como resultado la formación de ácidos politiónicos.

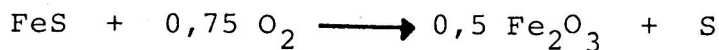
La humedad proviene del lavado que se les hace a las plantas previo a su apertura, mientras que el oxígeno proviene del aire que ingresa en la planta.

En los ensayos efectuados por Ahmad y col.⁷, en los cuales se cubrían con agua unos trozos de sulfuro ferroso y se burbujeaba oxígeno durante 6 horas, se detectó la presencia de ácidos politiónicos, confirmando la hipótesis de Brophy⁸ quien sostiene que la reacción de formación de ácidos politiónicos está dado por:



En la práctica se obtiene una mezcla de ácidos politiónicos de formula $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$, donde x varía de 2 a 6.

Sin embargo, en un trabajo publicado recientemente por Horowitz⁹, se demuestra que para que se cumpla la reacción de Brophy se requieren 1,375 moles de oxígeno por cada mol de sulfuro ferroso, mientras que en ensayos realizados en su laboratorio se requieren 0,75 moles de oxígeno por cada uno de sulfuro ferroso, con lo que la reacción correspondiente sería:



El análisis químico del producto obtenido da como resultado las siguientes concentraciones:

Sustancia	Concentración (mMoles)	Rendimiento (%)
Fe (del Fe_2O_3)	en el sólido	89,1
S	en el sólido	81,1
Fe (soluble)	16,7	10,1
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0,6	0,7
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	0,9	2,1

Horowitz concluye señalando que el sulfuro de hierro reacciona con agua y oxígeno para dar principalmente óxido férrico y azufre, además de pequeñas cantidades de productos oxisulfurados solubles en agua, pero que resultan suficientes para producir el fenómeno de corrosión bajo tensión.

Finalmente Brophy⁸ señala que la conversión de sulfuro ferroso en ácidos politiónicos ocurre en condiciones de neutralidad (pH 6 a 7) aunque la reacción se ve fuertemente favorecida por la presencia de constituyentes ácidos.

4. FACTORES QUE INFLUYEN EN LA CORROSION BAJO TENSION POR ACIDOS POLITIIONICOS.

4.1. Composición y pH del medio corrosivo.

Los ácidos politiónicos son preparados en el laboratorio^{10,11} burbujeando sulfuro de hidrógeno en una solución fría de dióxido de azufre en agua (líquido de Wackenroder o solución de Samans), debido a que la solución resultante repite las condiciones existentes en los equipos de las refinerías de petróleo durante su apertura.

Estas soluciones contienen una mezcla de diferentes ácidos politiónicos junto con distintas concentraciones de ácidos sulfuroso y sulfúrico, que producen valores de pH comprendidos entre 1,0 y 1,5.

El análisis químico del líquido de Wackenroder a diferentes pH es el que se detalla en la Tabla I¹².

Dravnieks y Samans² utilizaron varias diluciones del líquido de Wackenroder para estudiar el efecto de la concentración de ácidos politiónicos sobre el tiempo de fractura de un acero inoxidable tipo 304, que había sido previamente sensibilizado (650 °C, 4 horas), mientras era sometido a una carga constante ($\sigma = 5 \text{ Kg.mm}^{-2}$).

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 1, en un gráfico tiempo de ruptura - concentración de ácidos politiónicos (como concentración representativa del contenido total de ácidos politiónicos se empleó la de ácido tetratiónico).

Se observa que aún a altas diluciones (pH 5), el corto tiempo necesario para producir la fractura es índice de la severidad del ataque.

TABLA I

Constituyente	pH	Concentraciones (*)					
		1,06	1,10	1,15	1,18	1,20	1,22
Acido Ditiónico		$4,8 \times 10^{-4}$	$2,3 \times 10^{-3}$	$6,4 \times 10^{-3}$	$9,6 \times 10^{-3}$	$1,3 \times 10^{-2}$	$3,6 \times 10^{-2}$
Acido tritiónico		$1,1 \times 10^{-3}$	$2,8 \times 10^{-3}$	$3,4 \times 10^{-3}$	$6,2 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-2}$	$2,2 \times 10^{-2}$
Acido tetratiónico		$1,8 \times 10^{-2}$	$5,7 \times 10^{-2}$	$7,4 \times 10^{-2}$	$9,9 \times 10^{-2}$	$1,4 \times 10^{-1}$	$2,1 \times 10^{-1}$
Acido pentatiónico		$8,1 \times 10^{-3}$	$1,9 \times 10^{-2}$	$2,6 \times 10^{-2}$	$3,7 \times 10^{-2}$	$4,6 \times 10^{-2}$	$7,0 \times 10^{-2}$
Acido hexatiónico		$3,2 \times 10^{-4}$	$6,3 \times 10^{-4}$	$9,2 \times 10^{-4}$	$2,6, \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-3}$	$3,7 \times 10^{-3}$
Acidos politiónicos total		0,028	0,082	0,111	0,154	0,211	0,342
Acidos sulfuroso		3,21	3,20	3,02	2,80	2,70	2,50
Acido sulfúrico		1,68	1,60	1,6	1,70	1,70	1,70

(*) La concentración de los ácidos tiónicos esta dado en moles.litro⁻¹, mientras que la de los ácidos sulfuroso y sulfúrico estan dadas en % en peso.

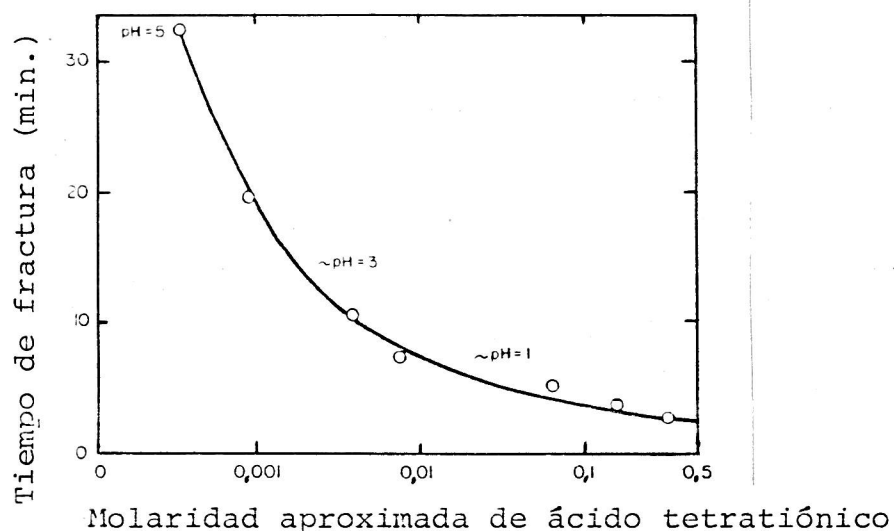


FIGURA 1

Tiempo de fractura en función de la concentración de ácido tetratiónico a distintos pH.

Brophy⁸ estudió la corrosión bajo tensión de un acero inoxidable tipo 304 sensibilizado (677 °C, 4 horas) en soluciones de tetratiónato de potasio al 1% expuestas al aire.

Al pH natural de dicha solución (5,3), el material se fracturó en 18 días, mientras que si el pH se ajustaba a 1,5 por el agregado de ácido sulfúrico, el material se fracturaba en 1 hora, demostrando así la gran influencia del pH en la corrosión bajo tensión por ácidos politiónicos.

Zucchi y col.¹³, que también estudiaron el efecto de la concentración de tetratiónato de potasio sobre el tiempo de fractura de especímenes de acero inoxidable tipo 304 sensibilizado (650°C,

1 hora), encontraron una relación tiempo-concentración similar a la obtenida por Dravnieks y Samans, para concentraciones entre 0,017 M (0,5%) y $3,3 \times 10^{-5}$ M ($2 \times 10^{-4}\%$), en las cuales el pH varía entre 4,4 (solución mas concentrada) y 6,4 (solución más diluída). Es de destacar que la corrosión bajo tensión por ácidos politiónicos también ocurre en soluciones casi neutras a muy bajas concentraciones y que además, a concentraciones por debajo de $1,7 \times 10^{-3}$ M, una disminución del pH por debajo de 3 (por adición de ácido sulfúrico), causa una corrosión general acompañada de un suave ataque intergranular.

Lendvai-Lintner¹⁴ trabajando con probetas de acero inoxidable tipo 304 sensibilizado (650 °C, 4 horas), informa que para un ámbito de pH entre 0,7 y 2 y concentraciones de ácidos politiónicos entre 0,7 y 3%, hay un alto nivel de certeza para que ocurra una fractura dentro de las primeras 24 horas de ensayo (Figura2).

Ahmad y col.¹² también realizaron estudios sobre la influencia de la concentración de ácidos politiónicos sobre el tiempo de fractura de un acero inoxidable tipo 304 sensibilizado (667°C, 4hs). Observaron que cuando la concentración de ácidos politiónicos aumenta de 0,03 a 0,18 moles litro⁻¹, el tiempo de fractura disminuye rápidamente, mientras que un posterior incremento de la concentración desde 0,18 hasta 0,38 moles.litro⁻¹, tiene poco efecto sobre el tiempo de fractura.

Las soluciones empleadas (líquido de Wackenroder) que fueron analizadas antes y después de cada ensayo, revelan que luego de producida la fractura se produce una disminución apreciable del contenido de ácidos politiónicos (principalmente de ácido tetratiónico) mientras que el contenido de ácidos sulfuroso y sulfúrico y el pH permanecen casi invariantes (Tabla II).

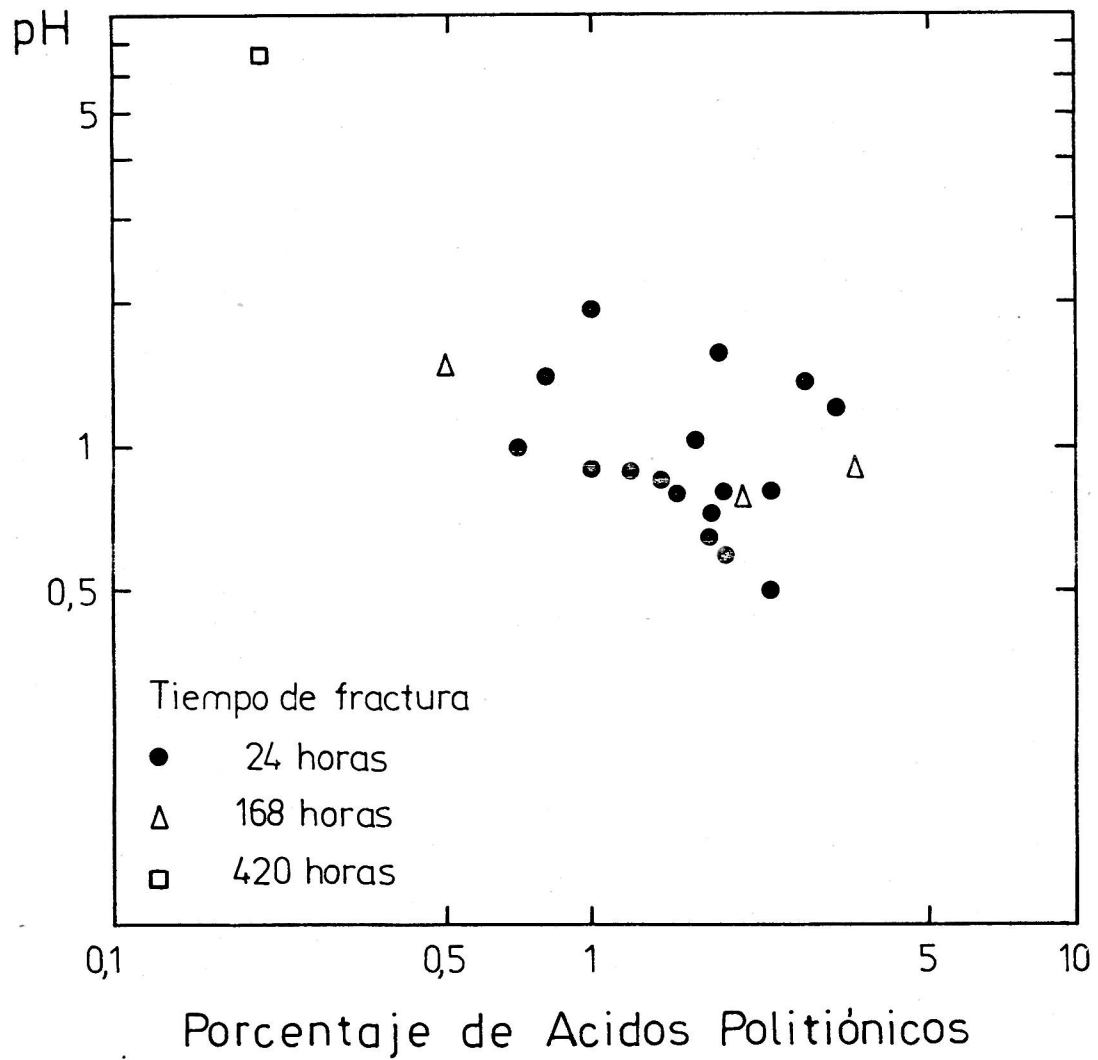


FIGURA 2
Relación Concentración-pH-Tiempo de fractura para un acero inoxidable tipo 304 sensibilizado.

TABLA II

Análisis químico del líquido de Wackenroder de pH 1,15 previo y posterior a las experiencias.

Constituyente	Concentración (*)	
	Previo al ensayo	Posterior al ensayo
Acido ditiónico	$6,4 \times 10^{-3}$	$7,2 \times 10^{-4}$
Acido tritiónico	$3,4 \times 10^{-3}$	$8,3 \times 10^{-4}$
Acido tetratiónico	$7,4 \times 10^{-2}$	$3,6 \times 10^{-4}$
Acido pentatiónico	$2,6 \times 10^{-2}$	$1,6 \times 10^{-2}$
Acido hexatiónico	$9,2 \times 10^{-4}$	$6,9 \times 10^{-4}$
Acido politiónicos total	0,111	0,0186
Acido sulfuroso	3,02	2,1
Acido sulfúrico	1,62	1,8

(*) La concentración de los ácidos tiónicos esta dada en moles litro⁻¹, mientras que la de ácidos sulfuroso y sulfúrico estan dadas en % en peso.

En otros ensayos llevados a cabo por los mismos autores¹⁵ se llegó a la conclusión de que, de todos los constituyentes de la solución de Wackenroder, solamente el ácido tetratiónico es el responsable de la corrosión bajo tensión, produciendo una fractura de carácter intergranular.

4.2. Potencial electroquímico

El efecto del potencial sobre el tiempo de fractura de un acero inoxidable sensibilizado, en un medio conteniendo ácidos politiónicos fue estudiado primeramente por Kowaka y Kudo¹³, quienes analizaron el comportamiento de un acero tipo 304 sensibilizado (650°C, 5 horas), cargado al 95% de su límite de fluencia.

Los resultados obtenidos (Figura 3) revelan que la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión se da entre -400 y 200 mV (vs. Electrodo de calomel saturado).

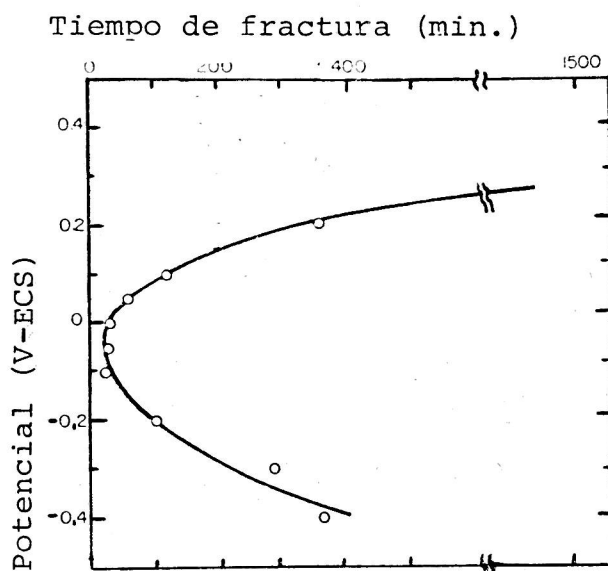
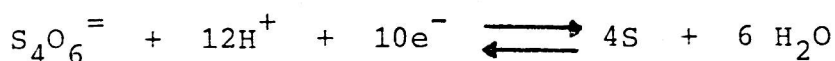


FIGURA 3

Efecto del potencial aplicado sobre el tiempo de fractura de un material sensibilizado en un medio conteniendo ácidos politiónicos.

Zucchi y col.¹³ trabajando con soluciones de tetratio-
nato de potasio, de diferentes concentraciones, a pH 3, observaron
que las fracturas se producían en un ámbito de potenciales entre
-240 y -100 mV (ECS).

Matsushima¹³ detectó un depósito de azufre a lo largo de
la fractura. Esta circunstancia indica que la reacción catódica que
determina el potencial de corrosión es la reducción del tetratio-
nato a azufre elemental de acuerdo con la siguiente reacción:



A esta reacción para concentraciones de tetratio-
nato 0,1M y a pH 1, le corresponde un potencial de aproximadamente 100 mV
(ECS), es decir dentro del ámbito de potenciales obtenido por
Kowaka y Kudo.

Cowan¹³ trabajando con un acero inoxidable tipo 304 sensi-
bilizado (621 °C, 24 Horas), cargado a 36 kg. mm⁻², mantenido a un
potencial equivalente al de corrosión en ácidos politió-
nicos (-100 mV ECS) pero en ácido sulfúrico 1N, observó corrosión del tipo inter-
granular similar a la obtenida con los ácidos tiónicos, por lo que
sugiere que el rol de los ácidos politiónicos es el de desplazar el
potencial del sistema a un ámbito dentro del cual el material es
susceptible a la corrosión bajo tensión.

Sin embargo, más recientemente, Kowaka y Kudo¹³ notaron
diferencias significativas entre la conducta de los ácidos politió-
nicos y del ácido sulfúrico, ya que obtuvieron tiempos de fractura
en ácidos politiónicos, que eran menores a los obtenidos en ácido
sulfúrico al mismo potencial.

Estos resultados indicarían que los ácidos politiónicos
poseen un efecto específico, el cual no está relacionado en forma
sencilla con el pH o el potencial redox de la solución.

4.3. Grado de sensibilización y de la composición de la aleación.

Es conocido el hecho de que la corrosión bajo tensión de los aceros inoxidables en soluciones de ácidos politiónicos es de naturaleza intergranular y se observa en estructuras sensibilizadas por la precipitación de carburos de cromo en los bordes de grano.

Para analizar la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión del tipo intergranular de los aceros inoxidables, se emplean a menudo los test recomendados por la American Society Testing of Materials (ASTM A 262 Prácticas C y E)¹⁶, que consisten en someter a las muestras a analizar, a un tratamiento de varias horas en soluciones hirvientes de ácido nítrico o sulfato de cobre acidificado

Los resultados, que son expresados en diagramas del tipo TTS (Temperatura, tiempo y sensibilización) muestran que la zona de susceptibilidad al ataque por ácidos politiónicos coincide con la de mayor ataque por el sulfato de cobre ácido. Esta correlación está basada, según Matsushima¹³, en la similitud existente entre los potenciales de corrosión que alcanzan los aceros inoxidables en las soluciones de ácidos politiónicos y sulfato de cobre. Sin embargo, es de esperar que los ácidos politiónicos ejerzan un efecto específico.

Piehl³ también encontró una buena correlación entre los resultados obtenidos siguiendo la norma ASTM A-262 y con ácidos politiónicos, e incluso identifica a las estructuras mas susceptibles al ataque por ácidos tiónicos, siendo estas, las que en el test de ácido nítrico hirviendo tienen una velocidad de corrosión mayor que 12 mm.año^{-1} .

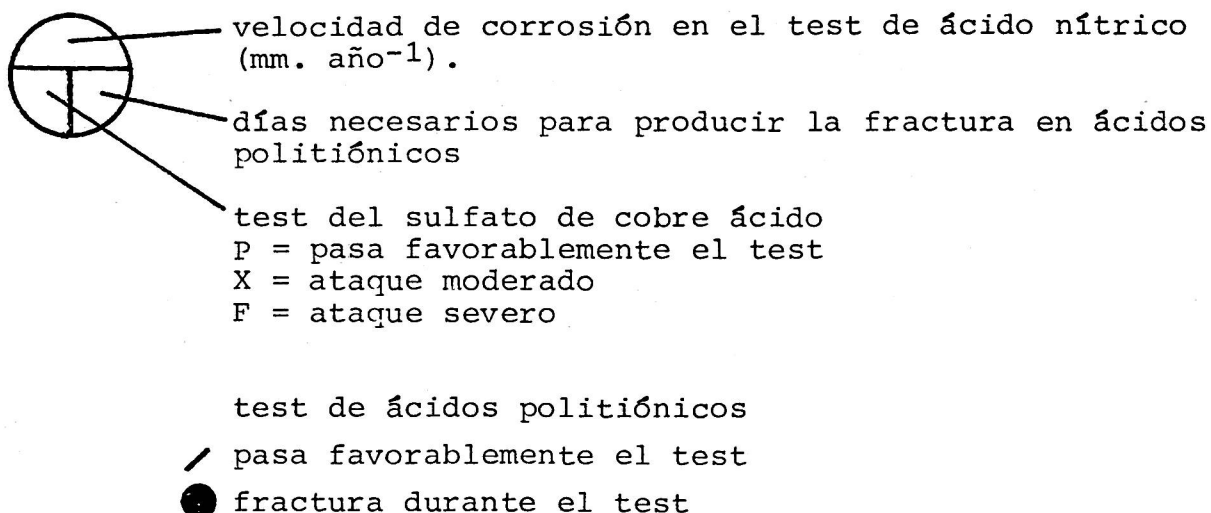
Zucchi y col.¹³ han demostrado que para un acero inoxidable tipo 304, se requiere un tratamiento de sensibilización de corto tiempo para producir corrosión bajo tensión en medios conteniendo ácidos politiónicos, ya que incrementando el tiempo de sensibilización

a 650 °C, desde unos pocos minutos hasta 8 horas, el tiempo para producirse la fractura no varía significativamente para un ámbito de concentraciones de ácidos politiónicos desde 0.01 hasta 1%, a pH 3 ajustado con ácido sulfúrico.

En cuanto a la influencia de los aleantes, la experiencia acumulada sobre el efecto del contenido de carbono sobre el grado de sensibilización de los aceros inoxidable austeníticos, indican que una de las medidas tendientes a evitar la corrosión bajo tensión es la de utilizar aceros de bajo contenido de carbono, tales como los de la serie L (304-L ó 316-L, por ejemplo).

Otra medida tendiente a disminuir los riesgos es la de emplear aceros inoxidable estabilizados químicamente, ya sea por el agregado de Niobio (tipo 347) o Titanio (tipo 321), que evitan la precipitación de los carburos de cromo.

Un resumen de todos los ensayos publicados en cuanto a la correlación tiempo y temperatura de sensibilización-grado de sensibilización o susceptibilidad al ataque por ácidos politiónicos 3,4,8,11,14,17, son graficados en diagramas TTS para distintos tipos de aceros en las figuras 4 a 9. La nomenclatura empleada es la siguiente:



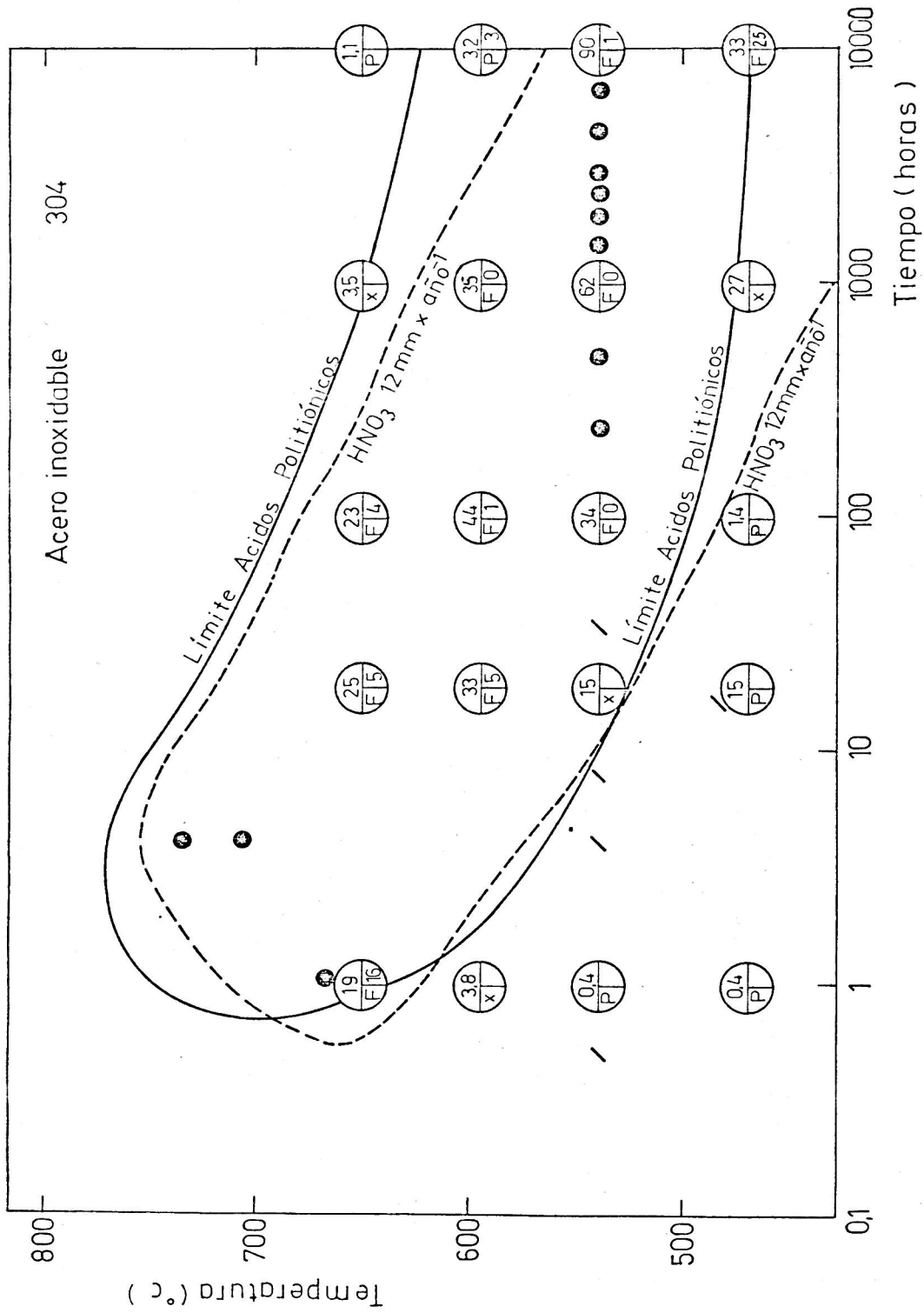


FIGURA 4

Diagrama TTS de un acero inoxidable tipo 304

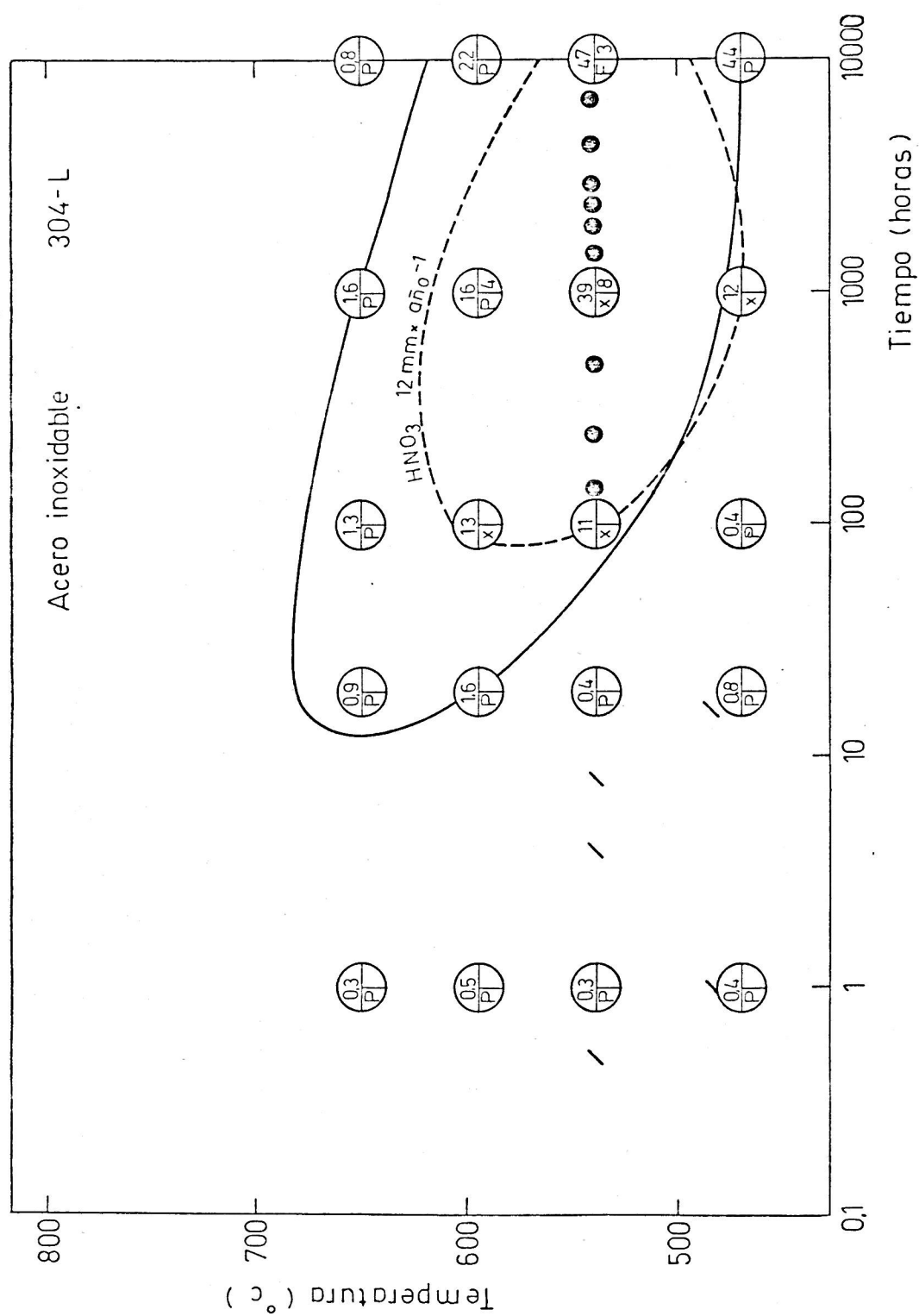


FIGURA 5

Diagrama TTS de un acero inoxidable tipo 304-L

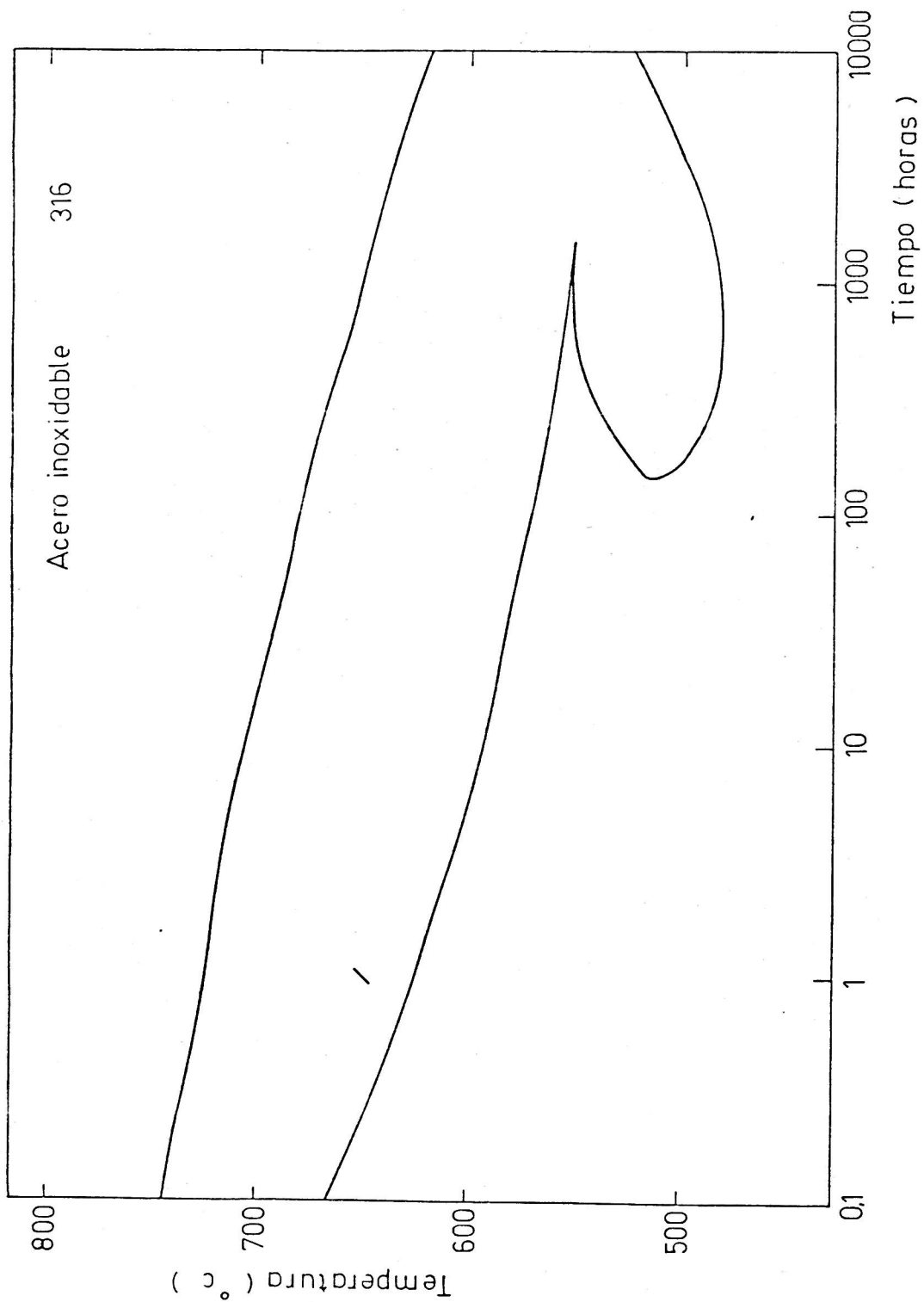


FIGURA 6
Diagrama TTS de un acero inoxidable tipo 316

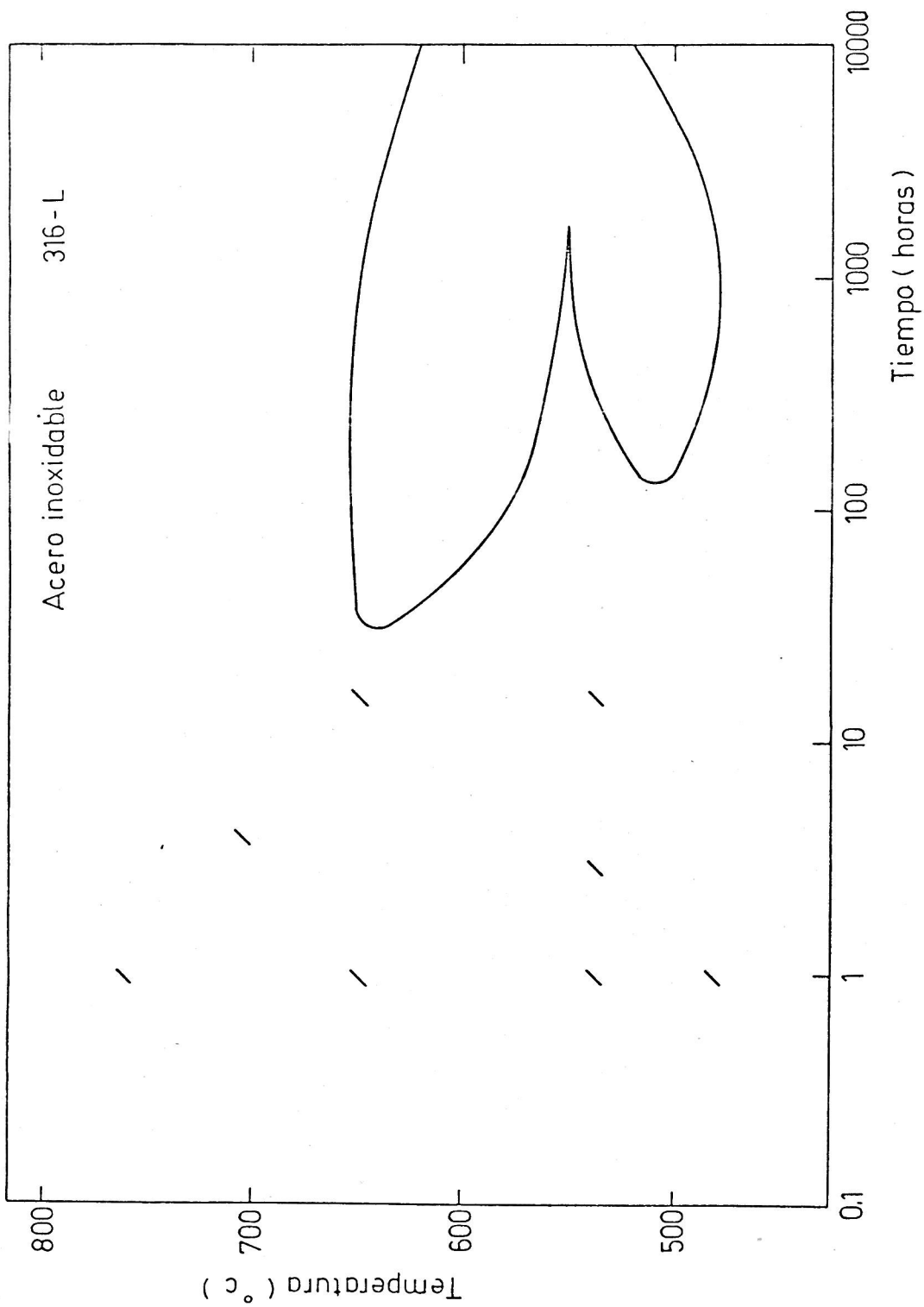


FIGURA 7
Diagrama TTS de un acero inoxidable tipo 316-L

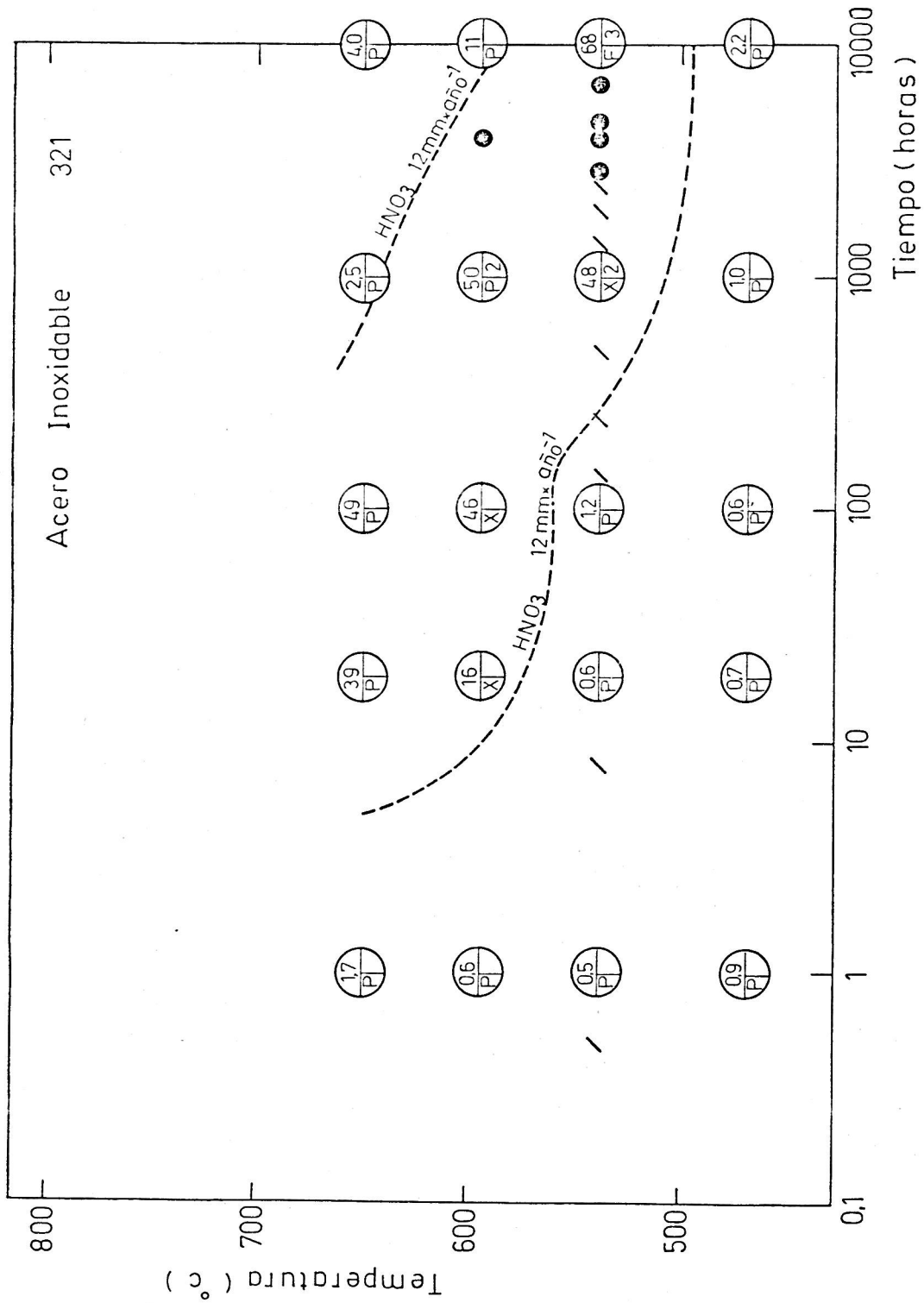


FIGURA 8

Diagrama TTS de un acero inoxidable tipo 321

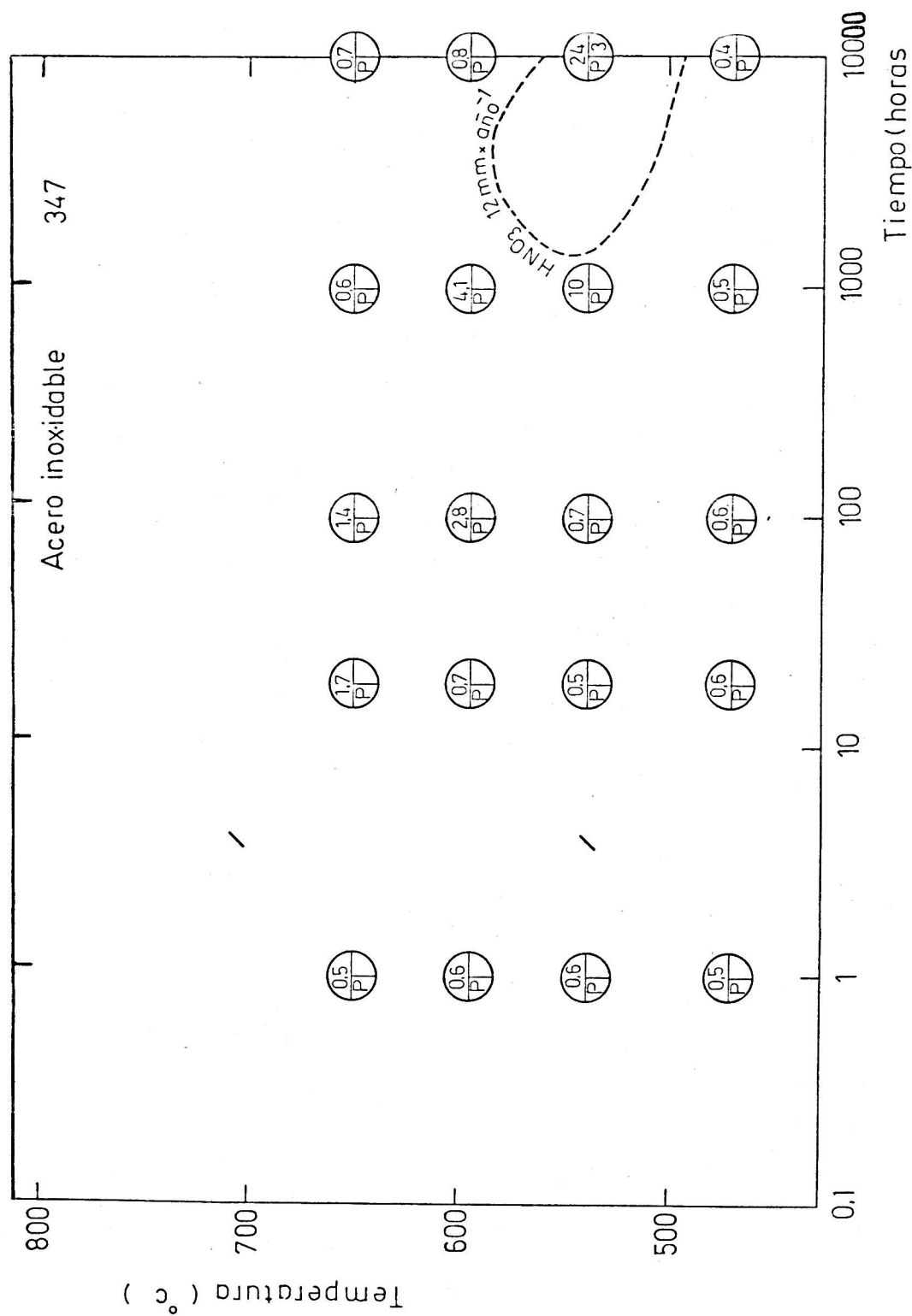


FIGURA 9
Diagrama TTS de un acero inoxidable tipo 347

4.4. Tensiones

El primer informe que se posee acerca de la influencia de las tensiones sobre la corrosión intergranular, proviene del trabajo de Dravnieks y Samans². En él se señala que para que se produzca corrosión bajo tensión, es necesario aplicar tensiones por encima del límite de fluencia del material.

Los resultados obtenidos son detallados en la Tabla III

TABLA III

Efecto de las tensiones aplicadas sobre el tiempo de fractura de un acero inoxidable tipo 304 sensibilizado (650 °C, 4 horas) en soluciones de ácidos politiónicos.

Tensión Aplicada (Kg.mm ⁻²)	$\sigma/\sigma_{0.2\%}$	Tiempo para producir la fractura (minutos)
47,8	3,57	20
38,7	2,89	28
26,9	2,01	durante la noche
10,0	0,71	sin fractura luego de 142 hs.

Exceptuando este trabajo, hasta la fecha no se han publicado otros en el que se estudie sistemáticamente el efecto de las tensiones sobre el tiempo de fractura de aceros inoxidables en medios conteniendo ácidos politiónicos.

En un trabajo publicado recientemente por Zucchi y col.¹³ se señala que valores de tensiones relativamente bajos ($\sigma/\sigma_{0.2\%} = 0,75$) son suficientes para inducir la corrosión bajo tensión de

naturaleza intergranular sobre especímenes sensibilizados.

Matsushima¹³ trabajando sobre especímenes sobre los cuales no se aplicaba tensión alguna, observa un suave ataque intergranular luego de 11 días de permanecer sumergidos en una solución de ácidos politiónicos; mientras que especímenes similares expuestos al test del sulfato de cobre ácido se atacan severamente en los bordes de grano luego de 16 horas. Por otra parte, la aplicación de tensiones correspondientes al 95% del límite de fluencia ($\sigma/\sigma_{0,2\%}$ 0,95) producen una fractura de especímenes en ácidos politiónicos en un tiempo aproximado de 0,5 horas, mientras que en soluciones ácidas de sulfato de cobre tardan 4,5 horas.

Esto indicaría, que a pesar de la correlación existente entre los test de corrosión intergranular en soluciones de sulfato de cobre ácido y ácidos politiónicos, el comportamiento de éste último medio lo señala como causante de una verdadera corrosión bajo tensión, en el cual la presencia de tensiones es esencial para la iniciación de la fractura.

5. MEDIDAS PREVENTIVAS

Las medidas tendientes a evitar o disminuir el riesgo de la corrosión bajo tensión por ácidos politiónicos pueden dividirse en dos grupos:

- 1) las relativas al material
- 2) las relativas al medio corrosivo.

Las medidas relativas al material implican impedir el fenómeno de sensibilización de los mismos, ya sea por el uso de aceros inoxidable de bajo contenido de carbono (aceros de la serie L) o de aceros inoxidable químicamente estabilizados (tipo 321 y 347). Además, las soldaduras deberían ser sometidas a un tratamiento térmico para redissolver los carburos de cromo que pudieran

haber precipitado en los bordes de grano, o un relevado térmico de tensiones para minimizar las tensiones residuales.

En relación a las medidas preventivas que tienen en cuenta el medio corrosivo, hay que impedir que éste se forme. Durante las paradas para mantenimiento o reparación de los equipos, se debe evitar el contacto de los mismos con aire o humedad por medio de una corriente de nitrógeno seco y emplear álcalis para neutralizar cualquier ácido que se forme durante el período de apertura de la planta

En las plantas canadienses de agua pesada se emplean amoníaco o carbonato de sodio para estos tratamientos de neutralización dependiendo del tamaño y accesibilidad del componente a ser tratado. Este mismo tratamiento es el empleado por las refinerías de petróleo

Se ha demostrado¹⁸, que las capas protectoras de sulfuro de hierro (pirita y pirrotita) no pierden su capacidad protectora cuando las plantas que han sufrido este tratamiento alcalino se ponen en servicio nuevamente.

(*) Estos álcalis deben ser eliminados por medio de un lavado con agua previo al reinicio del proceso.

6. BIBLIOGRAFIA

1. E.L. HILDEBRAND, Corrosion, 12, 73 (1956)
2. A. DRAVNIKS, C. SAMANS. Proc. A.P.I., 37, (III), 100 (1957)
3. R. PIEHL, Proc, A.P.I., 44 (III), 189 (1964)
4. J. HELLER, G. PRESCOTT, Mat. Protection, 4, (9), 14 (1965)
5. M. HAY, Ontario Hydro, Report 76-252-K
6. P. BERGE, J. DONATI, Nuclear Tech., 55, (10), 88 (1981)
7. S. AHMAD, M. METHA, S. SARAF, I SARASWAT, Corrosión, 37, (7), 42 (1981)
8. A. BROPHY, Mat. Performance, 13, 9, (1974)
9. H. HOROWITZ, Corrosión Sci., 23, (4), 353, (1983)
10. J. MELLOR, A. Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Vol. 10, 563, Longmans, Green and Co. Ltd., London (1952)
11. C. SAMANS, Corrosion, 20, (8), 256, (1964)
12. S. AHMAD, M. MEHTA, S. SARAF, I. SARASWAT, Corrosion, 39, (8), 333, (1983)
13. G. CRAGNOLINO, D.D. MACDONALD, Corrosion, 38, (8), 406, (1982)
14. E. LENDVAI-LINTNER, Mat. Performance, 18, (3), 9, (1979)
15. S. AHMAD, M. MEHTA, S. SARAF, I. SARASWAT, Corrosion, 38, (6), 347 (1982)
16. ASTM Standard, Annual Book, A 262-79 (1979)
17. G. PRESCOTT, J. HELLER, Mat. Protection, 7, (3), 42 (1968)
18. R. TAPPING, P. LAVOIE, R. DAVISON, Mat. Performance, 22, (9), 43, (1983).