

UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTIN
COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
“Prof. Jorge A. Sabato”

**Optimización del método de reactivación electroquímica
potenciodinámica de doble lazo (DL-EPR) para detección
de sensibilización en la aleación Inconel 690 ^(*)**

por Ing. Magalí E. Gonzalez

Director

Dr. Mariano A. Kappes
Dr. Martín A. Rodríguez

^(*) Tesis para optar al título de *Magister en Ciencia y Tecnología de Materiales*

República Argentina

2017

RESUMEN

La aleación 690 es una de las opciones actuales para la construcción de tubos de generadores de vapor de centrales nucleares de potencia, siendo la candidata para los tubos helicoidales de los generadores de vapor (GVs) del reactor CAREM. La corrosión bajo tensiones (SCC) es un posible modo de falla que podría afectar la integridad de los tubos de aleación 690. La intensidad de ciertos submodos de SCC es función del grado de sensibilización del material. La sensibilización resulta de la precipitación de carburos de cromo en borde de grano cuando la aleación se expone a temperaturas comprendidas entre 500 y 800°C, causando el empobrecimiento local de cromo en la zona adyacente. Las altas temperaturas experimentadas por el material en los procesos de fabricación, tales como la soldadura o el tratamiento de aliviado de tensiones pueden dar lugar a zonas sensibilizadas en los tubos de los GVs.

El objetivo de esta tesis es la optimización del método de reactivación electroquímica potenciodinámica de doble lazo (DL-EPR) para la aleación 690. Los especímenes de la aleación fueron ensayados bajo diferentes tratamientos térmicos, con el objeto de obtener distintas concentraciones de cromo en solución sólida en la región de borde de grano. El ensayo DL-EPR se llevó a cabo en soluciones con diferentes concentraciones de ácido sulfúrico y tiocianato de potasio, a 30°C y 50°C. Se realizó un análisis microestructural de la aleación estudiada mediante microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido. Se complementó la caracterización con la medición de perfiles de empobrecimiento de cromo cerca de borde de grano con la técnica EDS (espectrometría de dispersión de energía de rayos X) en un microscopio electrónico de transmisión (TEM).

Los resultados obtenidos demostraron que la condición óptima para detectar sensibilización de la aleación 690 fue H_2SO_4 0,5 M + KSCN 0,001 M a 30°C. En todos los casos se observó un pico de activación, mientras que el pico de reactivación solo apareció para las muestras envejecidas, pero no para la muestra completamente solubilizada, cuando se ensayó en las condiciones óptimas. Micrografías ópticas confirmaron un ataque de tipo intergranular bajo condiciones envejecidas. El cociente entre el pico de reactivación y el pico de activación (I_r/I_a) se correlacionó con la pérdida de peso en solución de ácido nítrico con adición de iones Cr (VI) en ebullición (Test de Huey modificado). Sobre la base de las mediciones de empobrecimiento de cromo realizadas con EDS en el TEM y modelos disponibles en la bibliografía se concluyó que I_r/I_a se correlaciona con la concentración de cromo en borde de grano al utilizar las condiciones de ensayo optimizadas del método DL-EPR.

Palabras claves: CORROSIÓN INTERGRANULAR, SENSITIZACIÓN, ALEACIÓN 690, GENERADORES DE VAPOR

ABSTRACT

Alloy 690 is one of the current choices for the construction of nuclear power plant steam generator tubing, being the candidate for the helical tubes of the steam generators (SG) of the CAREM reactor. Stress corrosion cracking (SCC) is a possible failure mode that could affect the integrity of alloy 690 tubes. The intensity of the alloy to some submodes of SCC is a function of sensitization of the material. Sensitization results from chromium carbide precipitation at grain boundaries when the alloy is exposed to temperatures of 500 to 800 °C, causing local chromium depletion in the adjacent zone. The high temperatures experienced by the material in fabrication processes, like welding or stress relief treatment can give rise to sensitized areas in the tubes of the SG.

The objective of this thesis is the optimization of the double loop electrochemical potentiokinetic reactivation (DL-EPR) method for alloy 690. Alloy specimens were tested under different heat treatments, tailored to obtain different concentrations of chromium in solid solution at the grain boundary region. DL-EPR was performed in solutions with different concentrations of sulfuric acid and potassium thiocyanate, at 30 and 50 °C. A microstructural analysis of the studied alloy was made by optical microscopy and scanning electron microscopy. The characterization was complemented with the measurement of chromium depletion profiles near grain boundary with EDS (energy dispersive X-ray spectroscopy) technique in a transmission electron microscope.

The results obtained demonstrated that the optimal condition for detecting sensitization of alloy 690 was 0.5 M H₂SO₄ + 0.001 M KSCN, at 30 °C. In all cases, an activation peak was observed, while a reactivation peak appeared for the aged but not for the fully solubilized specimen, when tested under the optimum conditions. Optical micrographs confirmed an intergranular type of attack under aged conditions. The ratio of the reactivation peak to the activation peak (I_r/I_a) was correlated with weight loss in boiling nitric acid solution with Cr(VI) additions (modified Huey test). Based on measurements of chromium depletion performed with EDS in the TEM and models available in the literature, it can be concluded that I_r/I_a correlated with grain boundary chromium concentration when using the optimal DL-EPR testing conditions.

Key words: INTERGRANULAR CORROSION, SENSITIZATION, ALLOY 690, DL-EPR, STEAM GENERATOR

LISTADO DE PRESENTACIONES A CONGRESOS

- “Optimización del método de reactivación electroquímica potenciodinámica de doble lazo (DL-EPR) para detección de sensibilización en aleación 690”, M. E. Gonzalez, M. A. Kappes, M. A. Rodríguez, XLIII Reunión Anual de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, Buenos Aires, 2016.
- “Optimization of the double loop potentiokinetic reactivation method (DL-EPR) for detecting sensitization of UNS N06690”, M. E. Gonzalez, M. A. Kappes, M. A. Rodríguez, R M. Carranza, R. B. Rebak, presentado en Corrosion 2017, New Orleans, Louisiana, 26-30 Marzo 2017. Paper N° 9037.

Proyectos científico-tecnológicos en los que participó este trabajo de tesis de maestría

Corrosión localizada en componentes de reactores nucleares

Proyecto de la Gerencia Materiales (CNEA)

Fecha de inicio: enero 2016

Director del proyecto: Ricardo M. Carranza

Integrantes: Roberto Haddad, Ricardo M. Carranza, Arturo Burkart, Martín A. Rodríguez, C. Mabel Giordano, Rodrigo Pérez Machado, Mariano Kappes, Abraham Becerra Araneda, H. Guillermo Maristany, Magalí E. González

Monto asignado al proyecto: \$ 20000 (anual).

DEDICADA A

Mi Madre, una mujer incomparable que con sacrificio, perseverancia y trabajo constante contribuyó para mi carrera profesional. Sin su ayuda no hubiera podido realizar este hermoso sueño y, aunque hemos pasado momentos difíciles siempre ha estado presente para brindarme su amor. Ha sido mi pilar principal y me ha apoyado incondicionalmente a lo largo de mi vida.

Y a mi Padre, que a pesar de no estar aquí compartiendo estos momentos conmigo, yo sé que su memoria sí lo está y desde el cielo me mira y acompaña. Agradezco por el tiempo que compartimos en esta vida. Hasta la eternidad.

AGRADECIMIENTOS

A lo largo del camino nos damos cuenta que sin la ayuda de ciertas personas no podemos lograr nuestros propósitos, tal es así que en este mundo se encuentra el sentimiento más apreciable como es la gratitud el cual uno puede expresarlo a quien lo merezca. Por tal motivo mis sinceros agradecimientos van dirigidos a...

En primer lugar, mis padres. A mi madre por su apoyo y amor incondicional, por inculcarme mis valores de vida, por motivarme e impulsarme a continuar a pesar de las dificultades. A mi padre que siempre me cuida y acompaña desde el cielo. Gracias por mostrarme el camino y darme la fuerza para seguirlo.

Mis hermanos Gisela y Rodrigo, por la compañía y apoyo que me brindaron.

Quiero agradecer especialmente a mis directores, Dr. Mariano Kappes y Dr. Martín Rodríguez, por aceptarme para realizar este trabajo, por sus consejos y sabias palabras en los momentos críticos, por su guía, motivación y paciencia, por estar involucrados plenamente en este proyecto y ayudar en todo momento a inspirar esta investigación. Gracias por sus valiosas enseñanzas a nivel académico, profesional y personal. Han inculcado en mí un sentido de seriedad, responsabilidad y rigor académico sin los cuales no podría tener una formación completa.

A las autoridades del Instituto Sabato, muchas gracias por la gran posibilidad que representó estudiar y formarme allí, permitiéndome aumentar mi amplitud mental y desarrollarme en esta interesante Ciencia de los Materiales.

Al Dr. Ricardo Carranza, no solo por proveer el espacio en el Laboratorio de Corrosión Básica del CAC-CNEA y equipos para los ensayos electroquímicos sino también por su asesoramiento y acompañamiento durante la realización de esta tesis.

A las autoridades de la UTN-Facultad Regional Santa Cruz, por su apoyo económico para la realización de la maestría, por brindarme la oportunidad de viajar a Capital para complementar mi formación profesional.

A la Dr. Patricia Bozzano y a Gonzalo Zbihlei, por el apoyo en la preparación de las láminas delgadas y con el uso del microscopio electrónico de transmisión. Por su buena predisposición y colaboración en la medición de los perfiles de empobrecimiento de cromo.

A Julio Papalia, el vidriero del CAC, por prepararme y sellarme los tubos de cuarzo para los tratamientos térmicos de las muestras, siempre con buena predisposición.

Al personal de metalografía, por prestarme el espacio y colaborar en el pulido de las muestras para los ensayos electroquímicos.

A Roberto Haddad por sus charlas y consejos.

A las personas que conforman el equipo de investigación del Departamento de Corrosión, especialmente a Mabel Giordano, Dannisa Chalfoun, Edgar Hornus, Abraham Becerra y Guillermo Maristany por su asesoramiento, por las conversaciones y consejos, por acompañarme en esta travesía y hacer los largos días más amenos.

A mis compañeros de maestría: Belén, Daiana, Silvana, Constanza, Enzo, Patricio, Guillermo, Edgar y Sebastián, por su apoyo incondicional, por la catarsis y charlas sin sentido en los almuerzos, por acompañarme en las buenas y las malas y por dejarme en mi memoria recuerdos agradables en esta etapa.

A mi perro Bengy, por su amor incondicional. Por dejarme abrazarlo en mis peores y mejores momentos. Por su compañía en las noches y madrugadas de redacción.

Y por último, a todas las personas que con su aliento me llenaron de fuerza y confianza e hicieron más llevadero el desarraigo durante estos dos años de maestría.

A todos ellos, muchas gracias por ayudarme a mantener viva la llama que me guió hacia mi meta.

INDICE

RESUMEN.....	1
ABSTRACT.....	2
LISTADO DE PRESENTACIONES A CONGRESOS.....	3
PROYECTOS CIENTÍFICOS TECNOLÓGICOS EN LOS QUE PARTICIPÓ ESTA TESIS DE MAESTRÍA.....	4
AGRADECIMIENTOS.....	6
INDICE.....	8
LISTADO DE FIGURAS.....	10
LISTADO DE TABLAS.....	16
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....	17
1.1 Antecedentes del método DL-EPR aplicado a la aleación 690.....	30
1.2 Objetivos de la tesis.....	33
1.3 Referencias.....	33
CAPÍTULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	39
2.1 Materiales y tratamiento térmico.....	39
2.2 Métodos aplicados.....	40
2.2.1 Reactivación electroquímica potenciodinámica de doble lazo (DL-EPR).....	40
2.2.1.1 Preparación de las probetas.....	44
2.2.1.2 Celdas y equipos.....	45
2.2.1.3 Soluciones.....	46
2.2.2 Ensayo de pérdida de peso.....	46
2.2.3 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).....	48
2.2.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	49
2.2.5 Microscopía electrónica de transmisión.....	50
2.3 Referencias.....	52
CAPÍTULO 3. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE LA ALEACIÓN 690.....	54
3.1 Introducción.....	54
3.2 Aleación 690. Características generales.....	54
3.3 Caracterización microestructural.....	56
3.3.1 Muestra as received (AR).....	56
3.3.2 Muestras tratadas térmicamente (SA y SA+A).....	59
3.3.2.1 Morfología de los precipitados.....	62
3.4 Perfiles de empobrecimiento de cromo en borde de grano.....	65
3.4.1 Cálculos termodinámicos con Thermo-Calc.....	67

3.4.2 Resultados de perfiles de empobrecimiento de cromo para la aleación estudiada	70
3.5 Referencias.....	73
CAPÍTULO 4. RESULTADOS DEL ENSAYO DL-EPR.....	76
4.1 Introducción.....	76
4.2 Selección de rangos apropiados de [KSCN].....	76
4.2.1 Características del pico de activación en el ensayo DL-EPR.....	77
4.2.1 Características del pico de reactivación en el ensayo DL-EPR.....	78
4.3.2 Análisis del efecto de la [KSCN].....	79
4.3 Selección de [H ₂ SO ₄] óptima.....	83
4.4 Selección de la temperatura óptima.....	85
4.5 Comparación con resultados de Dutta et al.....	87
4.6 Selección de [KSCN] óptima.....	89
4.7 Pruebas de reproducibilidad con la condición optimizada.....	97
4.8 Ensayo DL-EPR optimizado aplicado a un tubo de Inconel 690.....	99
4.9 Referencias.....	102
CAPÍTULO 5. COMPARACIÓN ENSAYO DL-EPR CON ENSAYO EIS A OCP.....	105
5.1 Introducción.....	105
5.2 Resultados de EIS.....	108
5.3 Referencias.....	112
CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES.....	115
6.1 Conclusiones generales.....	115
6.2 Trabajos a futuro.....	117
6.3 Referencias.....	117
ANEXO I.....	118

LISTADO DE FIGURAS

Figura 1.1. Esquema de funcionamiento de: (a) reactor clásico con GV independiente (el primario circula por dentro de los TGVs en forma de “U” invertida); (b) reactor CAREM con GVs integrados (el secundario circula por dentro de los TGVs con forma helicoidal).....	18
Figura 1.2. (a) Recipiente de presión, (b) Generador de vapor del reactor CAREM.....	19
Figura 1.3. Relación general para el cálculo de la profundidad de penetración de SCC.....	21
Figura 1.4. Representación esquemática de la precipitación de carburos en borde de grano. Perfil de concentración de cromo en la zona próxima al carburo.....	22
Figura 1.5. Vista esquemática del efecto del azufre adsorbido sobre aleaciones Ni-Cr-Fe. (1) El azufre se adsorbe en sitios habitualmente ocupados por grupos hidroxilos como precursor de la oxidación, (2) El Ni actúa como un formador de sulfuro que produce Ni_2S_3 y el Cr actúa como un formador de óxido produciendo Cr_2O_3 , (3) Se forma una capa mixta de Ni_2S_3 y Cr_2O_3 , que no es protectora y acelera la degradación.....	24
Figura 1.6. Mecanismo propuesto del comportamiento de oxidación en modo mixto de aleación 690. En los puntos donde los bordes de grano intersecan la superficie se forma una capa pasiva de cromia (Cr_2O_3). Las localizaciones transgranulares observan primero un óxido penetrante de Cr_2O_3 y óxidos del tipo MO y, finalmente, se pasivan con una película de cromia.....	25
Figura 1.7. Representación de la curva DL-EPR en la que se muestra el comportamiento típico de un acero inoxidable (a) sensibilizado, (b) no sensibilizado.....	29
Figura 2.1. Esquema del ensayo DL-EPR efectuado a todas las muestras.....	41
Figura 2.2. Probeta de corrosión utilizadas, a) probetas para ensayos DL-EPR de optimización, b) probetas a partir de tubo de aleación 690 para ensayo optimizado.....	44
Figura 2.3. Probeta de corrosión ensamblada con resina epoxi con área expuesta de $1cm^2$ y cable como contacto eléctrico dentro de un tubo de vidrio, a) probeta para ensayos DL-EPR de optimización, b) probeta fabricada a partir de tubo de aleación 690 para ensayo optimizado.....	44
Figura 2.4. Celda electroquímica utilizada para realizar los ensayos DL-EPR a $30^{\circ}C$ 1: Electrodo de trabajo 2: Capilar de Luggin 3: Contraelectrodo de grafito 4: Termómetro 5: Burbujeador de N_2 6: Trampa de oxígeno 7: Termostato 8: Electrodo de referencia 9: Celda electroquímica 10: Conexión al potenciostato.....	45
Figura 2.5. Celda electroquímica utilizada para realizar los ensayos DL-EPR a $50^{\circ}C$ 1: Electrodo de trabajo 2: Contraelectrodo de grafito 3: Termómetro 4: Capilar de Luggin 5: Condensador 6: Trampa de agua 7: Electrodo de referencia 8: Burbujeador de N_2 9: Entrada de agua de	

refrigeración 10: Salida de agua de refrigeración 11:	
Termostato.....	46
Figura 2.6. Efecto del contenido de cromo en la velocidad de corrosión de aleaciones 60% Ni – x%Cr con a) tratamiento térmico de solubilizado total a 1100°C por 30 minutos seguido de un temple en agua, b) envejecido a 600°C por 1 hora) en el test de Huey (Tiempo de inmersión: 172,8 ks).....	47
Figura 2.7. Ilustración esquemática para la explicación del rol de los iones Cr(IV) en la corrosión de aleaciones base níquel en ácido nítrico.....	48
Figura 2.8. Montaje para la realización del Test de Huey modificado.....	48
Figura 2.9. Proceso de corte de las muestras para TEM mediante una cortadora de disco de diamante.....	50
Figura 2.10. (a) Dispositivo para sujeción de muestra durante el desbaste, (b) Punch para corte de los discos de 3 mm de diámetro.....	51
Figura 2.11. (a) Dispositivo utilizado para llevar a cabo el ataque, (b) Esquema de la reducción de sección de la muestra en tres pasos (a, b, c) mediante el ataque electroquímico, (c) Portamuestras con láminas delgadas obtenidas.....	52
Figura 3.1. Diagrama de fases ternario de Ni-Cr-Fe en el que se muestra la ubicación de la aleación 690 en el campo austenítico a una temperatura de 400 °C.....	54
Figura 3.2. Micrografías ópticas de muestra As Received de aleación 690. Se pueden apreciar las inclusiones de TiN de tamaño micrométrico, de geometría facetada y color dorado. Asimismo se identifican precipitados de carbonitruros Ti (C, N) distribuidos heterogéneamente dentro de los granos y en borde de grano.....	56
Figura 3.3. Mapeo de los elementos C, N, Cr, Ti, Ni, Si y Mn para determinar la composición de las inclusiones presentes en la microestructura de aleación 690. Se observa la correspondencia de la composición de dichas partículas con el Ti y el N.....	57
Figura 3.4. Micrografía SEM de muestra As received de aleación 690. Pueden apreciarse los precipitados de $M_{23}C_6$ en borde de grano. Dichos precipitados son redondeados y de menor tamaño que los nitruros. Se adiciona además el espectro obtenido con EDS de los precipitados en GB. Se observa el pico de Cr.....	58
Figura 3.5. Ilustración esquemática de la morfología de la sección transversal del carburo precipitado en un borde de grano aleatorio. El carburo tiene una relación de orientación coherente con el grano 2, la energía del borde de grano es σ_{12} , la energía interfacial del carburo y de la matriz cercana son σ_{c1} y σ_{c2} , $\sigma_{c1} > \sigma_{c2}$	59

Figura 3.6: Micrografías ópticas (columna izquierda) y micrografías SEM (columna derecha) de muestras bajo las condiciones metalúrgicas estudiadas, a) solubilizada total, envejecida por b) 5 h, c) 10 h y d) 24 h a 716°C.....	61
Figura 3.7: Identificación de los precipitados $M_{23}C_6$ en aleación 690 mediante a) imagen de campo claro, b) imagen de campo oscuro, c) difracción electrónica de área selecta (SADP) y d) análisis EDS.....	62
Figura 3.8. Micrografías TEM de muestras de aleación 690 tratadas térmicamente a 716°C por (a) 0 hs (b) 5 hs (c) 10 hs (d) 24 hs.....	63
Figura 3.9. Diagrama esquemático del empobrecimiento de cromo y el consumo de carbono en la región de borde de grano durante los tratamientos térmicos.....	65
Figura 3.10. Evolución del perfil de concentración de cromo en aleación 690 que contiene 28,6 % en peso de cromo, adyacente al borde de grano debido a la precipitación de carburos $M_{23}C_6$ para muestras envejecidas a 700°C durante distintos tiempos. Datos extraídos de Kai et al.....	66
Figura 3.11. Predicciones Thermo-Calc para aleación 690. a) Contenido de N y C (% en peso) en Ti (C,N) en función de la temperatura, b) Fracción molar de Ti (C,N) en equilibrio en función de la temperatura. La temperatura para la fusión incipiente de la fase matriz se marca con el número 1 y para la fusión completa con el número 2. Las dos líneas verticales indican el intervalo de fusión de la fase matriz. La fase de Ti (C, N) es estable hasta y por encima de la temperatura de fusión completa de la matriz.....	67
Figura 3.12. Predicciones Thermo-Calc para aleación 690 usando la base de datos TCNI 5 para (a) fracción de volumen de equilibrio de $M_{23}C_6$, (b) variación de fracción de volumen de equilibrio con el tiempo de envejecimiento a una temperatura de 716°C, (c) Composición de $M_{23}C_6$	68
Figura 3.13. Perfiles de empobrecimiento de cromo en el área de borde de grano, comparación entre los resultados medidos y los resultados calculados para muestras tratadas térmicamente a 716°C por, (a) 0 h, (b) 5 h, (c) 10 h y (d) 24 h. Las líneas indican los resultados calculados con el modelo y los símbolos los datos medidos.....	71
Figura 3.14. Variación de: a) concentración de cromo en borde de grano, b) FWHM o ancho de la zona empobrecida en Cr; en función del tiempo de envejecimiento para una temperatura de 716°C.....	72
Figura 4.1: Efecto de KSCN en la respuesta electroquímica en el ensayo DL-EPR a 30°C con H_2SO_4 0,5 M, para la muestra de aleación 690 envejecida 5 h a 716°C.....	77

Figura 4.2: Micrografías de aleación 690 envejecida a 716°C por 5h después del ensayo DL-EPR a 30°C en H ₂ SO ₄ 0,5 M, con KSCN a) 0,0001 M, b) 0,001 M y c) 0,01 M.....	77
Figura 4.3: Diferenciación de zonas en la curva anódica en el ensayo DL-EPR.....	78
Figura 4.4: Diagrama esquemático de deconvolución de la curva de reactivación en el ensayo DL-EPR en solución de H ₂ SO ₄ + KSCN para una muestra sensibilizada y una no sensibilizada.....	79
Figura 4.5. Diagrama de equilibrio potencial-pH a 25°C para: a) sistema S _{ads} -Fe-H ₂ O, b) sistema S _{ads} -Cr-H ₂ O y c) S _{ads} -Ni-H ₂ O. Las líneas rojas marcadas delimitan el rango de estabilidad de azufre adsorbido con cobertura superficial $\theta > 0,99$	80
Figura 4.6: Diagrama potencial-pH (25°C) para el sistema HSCN-H ₂ O. Las líneas rojas delimitan la región de estabilidad del azufre adsorbido. Actividad de HSCN y SCN ⁻ 10 ⁻³ , a _{H₂SO₄} = 0,077, actividad de otros iones 10 ⁻⁵ , $\theta_H = \theta_S = 0,5$	81
Figura 4.7: Efecto de H ₂ SO ₄ en la respuesta electroquímica en el ensayo DL-EPR a 30°C con KSCN 0,0001 M, para la muestra de aleación 690 envejecida 5 h a 716°C.....	84
Figura 4.8: Micrografías de aleación 690 envejecida a 716°C por 5 h después del ensayo DL-EPR a 30°C con KSCN 0,0001 M en H ₂ SO ₄ , a) 0,01 M, b) 0,5 M, c) 1 M y d) 2 M.....	84
Figura 4.9: Efecto de H ₂ SO ₄ en la respuesta electroquímica en el ensayo DL-EPR a 30°C con KSCN 0,001 M, para la muestra de aleación 690 envejecida 5 h a 716°C.....	85
Figura 4.10: Micrografías de aleación 690 envejecida a 716°C por 5 h después del ensayo DL-EPR a 30°C con KSCN 0,001 M en H ₂ SO ₄ a) 0,5 M, b) 1 M y c) 2 M.....	85
Figura 4.11: Efecto de la temperatura en la respuesta electroquímica en el ensayo DL-EPR en H ₂ SO ₄ 0,5 M con KSCN 0,0001 M, para una muestra de aleación envejecida 5 h a 716°C.....	86
Figura 4.12: Efecto de la temperatura en la respuesta electroquímica en el ensayo DL-EPR en H ₂ SO ₄ 0,5 M con KSCN 0,001 M, para una muestra de aleación envejecida 5 h a 716°C.....	86
Figura 4.13: Efecto de la temperatura en la respuesta electroquímica en el ensayo DL-EPR en H ₂ SO ₄ 0,5 M con KSCN 0,0001 M, para una muestra de aleación envejecida 10 h a 716°C.....	87
Figura 4.14: Efecto de la temperatura en la respuesta electroquímica en el ensayo DL-EPR en H ₂ SO ₄ 0,5 M con KSCN 0,001 M, para una muestra de aleación envejecida 10 h a 716°C.....	87
Figura 4.15: Ensayo DL-EPR en H ₂ SO ₄ 0,01 M con KSCN 0,0001 M, para las muestras de aleación 690 envejecidas 5 h o 10 h a 716°C.....	88
Figura 4.16: Efecto del tiempo de tratamiento térmico a 716°C en la respuesta electroquímica en el ensayo DL-EPR, en una solución H ₂ SO ₄ 0,5 M con KSCN a) 0,0001 M y b) 0,001 M.....	89
Figura 4.17: Efecto del tratamiento térmico a 716°C en la I _r /I _a medida en el ensayo DL-EPR, comparado con el ensayo de pérdida de peso de Huey modificado [7]. Las líneas se añadieron como ayuda visual.....	90

Figura 4.18: Micrografías ópticas mostrando el efecto del tratamiento térmico en el ataque observado después del ensayo DL-EPR, para muestras ensayados en solución H_2SO_4 0,5 M a $30^\circ C$ con KSCN 0,0001 M (fila superior) y 0,001 M (fila inferior) a) solubilizado total, envejecida por b) 5 h, c) 10 h y d) 24 h a $716^\circ C$	90
Figura 4.19: Micrografías SEM mostrando el efecto del tratamiento térmico en el ataque observado después del ensayo DL-EPR, para muestras ensayados en solución H_2SO_4 0,5 M a $30^\circ C$ con KSCN 0,001 M a) solubilizado total, envejecida por b) 5 h, c) 10 h y d) 24 h a $716^\circ C$	91
Figura 4.20: Micrografías SEM mostrando el efecto del tratamiento térmico en el ataque observado después del ensayo DL-EPR, para muestras ensayados en solución H_2SO_4 0,5 M a $30^\circ C$ con KSCN 0,0001 M a) solubilizado total, envejecida por b) 5 h, c) 10 h y d) 24 h a $716^\circ C$	92
Figura 4.21: Efecto del tratamiento térmico en el ataque observado después de ebullición por 24 h en HNO_3 con 0,2 g/l de iones Cr (VI). a) solubilizada total, envejecida por b) 5 h, c) 10 h y d) 24 h a $716^\circ C$	93
Figura 4.22. Efecto del tratamiento térmico observado después de la ebullición por 24 h en H_2SO_4 .25% con 120 g $CuSO_4$. a) solubilizada total ($1100^\circ C$ por 30 minutos seguido de temple en agua), envejecido a $700^\circ C$ por b) 5 h, c) 48 h y d) 72 h.....	93
Figura 4.23. Variación de la concentración de Cr en borde de grano en función del tiempo de envejecimiento a $716^\circ C$, calculado por el modelo cinético termodinámico.....	94
Figura 4.24. Densidad de carga de reactivación, Q, para muestras de aleación 600 ensayadas en dos soluciones conteniendo una KSCN y la otra Na_2SO_4 en función de: a) ancho total a la mitad del máximo de la zona empobrecida en cromo y b) concentración de cromo en borde de grano...	96
Figura 4.25: DOS en función de a) ancho total a la mitad del máximo de la zona empobrecida en cromo (FWHM) y b) concentración de cromo en borde de grano, para la aleación 690 estudiada en esta tesis.....	97
Figura 4.26: Repeticiones del ensayo DL-EPR en H_2SO_4 0,5 M con KSCN 0,001 M a $30^\circ C$ con una velocidad de barrido de 1,667 mV/s y un E_{pas} a partir del cual se revierte el barrido de 0,192 V_{MSE} , para las muestras de aleación 690: a) solubilizada total; b) envejecida 5 h; c) envejecida 10 h y d) envejecida 24 h.....	98
Figura 4.27: DOS en función del tratamiento térmico efectuado, para muestras ensayadas en H_2SO_4 0,5 M con KSCN 0,001 M a $30^\circ C$. Se grafican las correspondientes barras de error.....	99
Figura 4.28. Ensayo DL-EPR en 0,5 M H_2SO_4 con 0,001 M KSCN a $30^\circ C$, para la muestra de tubo de aleación 690, ensayos 1,2 y 3.....	101
Figura 4.29. DOS en función del tratamiento térmico efectuado para muestras de aleación 690 y el tubo de aleación 690 ensayados en 0,5 M H_2SO_4 con 0,001 M KSCN a $30^\circ C$	101

Figura 4.30: Micrografías de Tubo de aleación 690 después del ensayo DL-EPR a 30°C con KSCN 0,001 M en H ₂ SO ₄ 0,5 M.....	102
Figura 5.1. (a) Celda electroquímica usada para el ensayo LEIS, (b) Representación esquemática de la placa soldada mostrando las zonas donde se realizaron las mediciones.....	106
Figura 5.2. Diagramas de Nyquist (primer serie de ensayos) en solución H ₂ SO ₄ 0,5 M + KSCN 0,001 M para aleación 690 tratada térmicamente a 716°C por 0, 5, 10 y 24 h.....	109
Figura 5.3. Diagramas de Nyquist (segunda serie de ensayos) en solución H ₂ SO ₄ 0,5 M + KSCN 0,001 M para aleación 690 tratada térmicamente a 716°C por 0, 5, 10 y 24 h.....	109
Figura 5.4. Circuito equivalente $R_{\Omega} - (R_p//CPE)$ utilizado para el ajuste de los espectros EIS. R_{Ω} es la resistencia óhmica o de la solución, R_p es la resistencia de polarización o de la película y CPE representa una capacitancia no ideal.....	110
Figura 5.5. Variación de DOS y R_p en función del tiempo de envejecimiento. Las líneas de añaden como ayuda visual.....	111
Figura 5.6. Variación de DOS y capacitancia en función del tiempo de envejecimiento. Las líneas se añaden como ayuda visual.....	112
Figura I.1. Diagramas de Bode (primer serie de ensayos) en solución H ₂ SO ₄ 0,5 M + KSCN 0,001 M para aleación 690 tratada térmicamente a 716°C por: (a) 0, (b) 5, (c) 10 y (d) 24 h.....	118
Figura I.2. Diagramas de Bode (segunda serie de ensayos) en solución H ₂ SO ₄ 0,5 M + KSCN 0,001 M para aleación 690 tratada térmicamente a 716°C por: (a) 0, (b) 5, (c) 10 y (d) 24 h.....	119

LISTADO DE TABLAS

Tabla 1.1 Composición química nominal de las aleaciones 600, 690 y 800 (% en peso).....	19
Tabla 1.2. Revisión de condiciones experimentales usadas en el método DL-EPR para aleación 690.....	32
Tabla 2.1. Composición química de aleación 690 utilizada en esta investigación (% en peso).....	39
Tabla 2.2. Resumen de tratamientos térmicos realizados a la aleación 690 estudiada.....	40
Tabla 2.3. Matriz de ensayos definida según los antecedentes bibliográficos.....	43
Tabla 3.1. Tamaño de grano ASTM medido para las diferentes microestructuras de la aleación estudiada.....	59
Tabla 3.2. Revisión de modelos de sensibilización adoptados en la literatura.....	64
Tabla 4.1. Valores e energía libre estándar a 25°C utilizados.....	81
Tabla 4.2. Comparación del DOS con el índice propuesto por Dutta.....	88
Tabla 4.3. Resumen de los parámetros obtenidos del ensayo DL-EPR para KSCN 0,0001 y 0,001 M.....	89
Tabla 4.4. Composición química del tubo, provista por FAE S.A.....	99
Tabla 4.5. Datos geométricos del tubo.....	99
Tabla 4.6. Propiedades mecánicas del tubo, provista por FAE S.A.....	100
Tabla 5.1. Resumen de resultados obtenidos en el ensayo DL-EPR y los estudios EIS en H ₂ SO ₄ 0,5 M con adición de KSCN 0,001 M a OCP.....	111

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

La aleación de Ni-Cr-Fe Inconel 690 o UNS N06690 es una de las opciones actuales para la fabricación de tubos de generadores de vapor (TGVs) de centrales nucleares de potencia debido a sus excelentes propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión a alta temperatura.

Un generador de vapor en reactores de agua presurizada (PWR y WWER) o tipo CANDU cumple la función de intercambiador de calor, transfiriendo el calor desde el refrigerante del circuito primario al sistema refrigerante del circuito secundario [1]. Los generadores de vapor (GVs) se construyen con materiales de una elevada conductividad térmica y con una gran superficie de contacto, para maximizar la eficiencia energética. Si bien existen diferentes diseños de GVs, éstos están constituidos por un mazo de gran cantidad de tubos de pared delgada, de una aleación resistente a la corrosión y al desgaste mecánico, alojado dentro de un recipiente de presión. Estos tubos actúan además como barrera física entre el líquido radioactivo del sistema primario y el agua/vapor no radioactiva que circula por el circuito secundario [1]. Debido al gran área necesaria para la adecuada transferencia de calor del circuito primario al secundario, los tubos de generador de vapor pueden llegar a representar cerca del 60% del área de retención de presión del circuito primario. El número de GVs por central y la cantidad de tubos por GV es variable dependiendo del reactor, pudiendo alcanzarse hasta 12 unidades de GVs por reactor y varios miles de tubos por GV [2].

Los generadores de vapor pueden clasificarse básicamente en dos grupos, dependiendo de si el agua que circula por dentro de los TGVs corresponde a la del circuito primario o secundario. La inmensa mayoría de los GVs empleados en centrales nucleares de potencia (reactores PWR, CANDU o WWER) corresponden al primer caso, donde los TGVs contienen al circuito primario en su lado interno, Fig. 1.1 (a). Por otro lado, en las últimas décadas ha surgido una nueva generación de reactores compactos que están siendo desarrollados en diferentes países, previéndose que algunos entren en operación en los próximos años. Uno de los diseños más avanzados corresponde al reactor CAREM (siglas de Central Argentina de Elementos Modulares) que está siendo desarrollado por la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA) en Argentina. Este proyecto consiste en el desarrollo, diseño y construcción de una pequeña central nuclear. Actualmente, está en etapa de construcción una versión prototipo del reactor CAREM (CAREM 25) que tendrá una potencia eléctrica de aproximadamente 27 MWe, capaces de satisfacer las necesidades de una ciudad con una población de 100000 habitantes [3]. Dicho prototipo será utilizado para validar la innovación del concepto CAREM y luego llevarlo a la versión comercial de mayor potencia (150 a 300 MWe) que permitirá suministrar electricidad al Sistema Argentino de Interconexión, a regiones geográficamente aisladas o polos industriales con alto consumo de energía, así como también podrá ser empleado para la desalinización de agua. Este nuevo

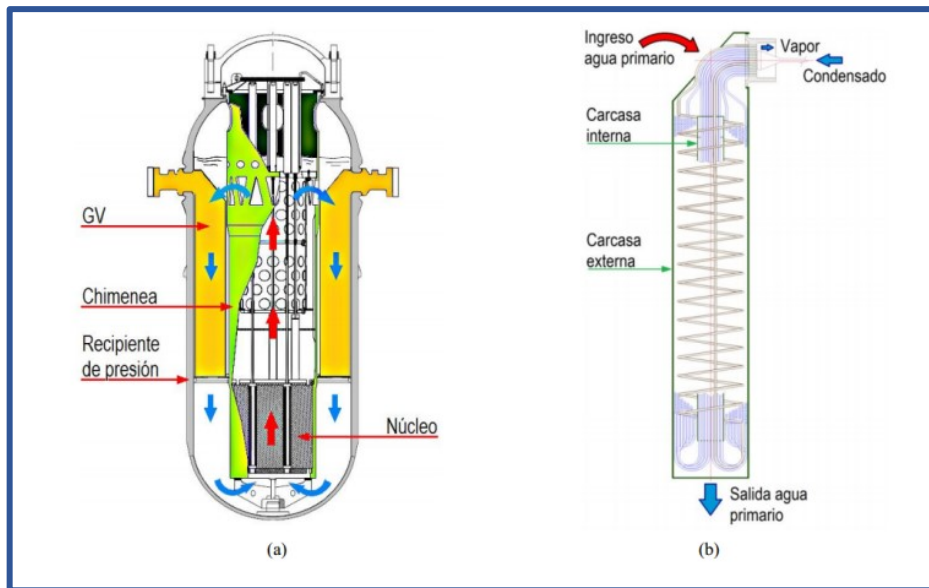


Figura 1.2: (a) Recipiente de presión (b) Generador de vapor del reactor CAREM [5]

Actualmente, los tubos de los GVs para centrales de tipo PWR se fabrican de aleación 690 o de aleación Incoloy 800 o UNS N08800 [6]. En Estados Unidos, al año 2004, existían tubos de aleación 690 en 43% de las centrales PWR en funcionamiento [7].

La aleación 690, desarrollada por Inco Alloys International como resultado de las investigaciones sobre nuevas aleaciones para TGVs, ha reemplazado a la aleación 600 o UNS N06600, que ha sido descartada para nuevos diseños debido a numerosos casos de fisuración por corrosión bajo tensión (SCC: *stress corrosion cracking*) [8]. A pesar de esto, todavía permanecen en servicio muchos TGVs de aleación 600.

En las centrales nucleares argentinas de Embalse y Atucha I y II se utilizan tubos en forma de U de aleación 800 [9]. El contenido de níquel de esta aleación es menor comparado con la aleación 600, aunque presenta mayor cantidad de hierro y cromo, como se observa en la Tabla 1.1. Este material resultó tener mejor comportamiento que la aleación 600 frente a la SCC en agua pura y en soluciones de cloruros [10].

Tabla 1.1 Composición química nominal de las aleaciones 600, 690 y 800 (% en peso) [11]

Aleación	Ni	Cr	Fe	C	Mn	S	Si	Cu	Al	Ti
600	72 mín.	14-17	6-10	0.15 máx.	1 máx.	0.015 máx.	0.5 máx.	0.5 máx.	-	-
690	58 mín.	27-31	7-11	0.05 máx.	0.5 máx.	0.015 máx.	0.5 máx.	0.5 máx.	-	-
800	30-35	19-23	40 mín.	0.1 máx	0.6	-	0.6	-	0.15-0.6	0.15-0.6

La aleación 690 es la candidata para la construcción de los tubos helicoidales del reactor CAREM. Según datos oficiales de CNEA, se estima que no menos del 70% de la central CAREM-25 será provisto por empresas nacionales [5]. La fabricación de los tubos de los generadores de vapor del CAREM-25 está a cargo de la empresa FAE S.A, un fabricante nacional de estos componentes nucleares.

La integridad de estos componentes del reactor es crítica ya que una falla en los tubos puede causar la fuga de material radiactivo del circuito primario hacia el secundario, dado que el agua del circuito primario se encuentra a mayor presión. Por lo tanto, la operación segura de una planta nuclear requiere mantener la funcionalidad de los GVs para todas las situaciones contempladas en la base del diseño del reactor, correspondan éstas a operación normal o a eventos relacionados con condiciones accidentales. Aun en condiciones normales de servicio, los GVs están sujetos a distintos mecanismos de degradación que introducen defectos que afectan la integridad estructural de los TGVs. Estos defectos pueden actuar como inicio de fisuras que llevan a caudales de fuga no compatibles con una operación aceptable de la central. La remediación se realiza con el reactor parado mediante reparación o taponado de los tubos fallados. Esto implica una reducción de la eficiencia térmica de la planta y la penalización económica asociada. Si el número de tubos taponados fuera elevado, se requiere el reemplazo de toda la unidad del GV, implicando costos que pueden ascender a cientos de millones de dólares [12], dependiendo del tamaño de la central.

Las condiciones de operación típicas de los circuitos son relativamente similares para GVs convencionales y los correspondientes a reactores compactos. La presión del agua del circuito primario ronda entre 12 y 18 MPa, mientras que la temperatura promedio alcanza los 290 a 330°C. Por su lado, los circuitos secundarios operan a presiones entre 4 y 9 MPa y temperaturas en el rango de 240 a 300°C [2]. En parte esto hace que las dimensiones geométricas típicas de los TGVs en los distintos diseños de GVs sean también similares: los diámetros externos varían entre 12 y 20 mm, mientras que los espesores de pared oscilan entre 1 y 2 mm [2].

Las condiciones de operación mencionadas indican que los materiales de los distintos componentes de un GV deben ser especialmente diseñados o seleccionados para desempeñarse en ambientes de tan alta exigencia. Los TGVs deben además poseer una alta resistencia a la corrosión, teniendo en cuenta que deberán estar en contacto con el agua de ambos circuitos por periodos de operación del orden de 60 años [3].

Se sabe que la química del agua juega un rol sustancial en los fenómenos de degradación de TGVs [1,2]. En el circuito secundario de los PWR, el objetivo de controlar la química del agua es asegurar que las velocidades de corrosión sean lo más bajas posibles, particularmente para materiales que no son inoxidable, minimizando a su vez la deposición de sedimentos (magnetita) sobre superficies de

transferencia térmica. Esto se logra manteniendo un pH alcalino (entre 9 y 10, medido a temperatura ambiente), usando amoníaco y/o aminas orgánicas tales como morfolina o etanolamina junto con hidracina para reducir los niveles de oxígeno a valores menores a 0,005 ppm [13].

Por lo tanto, a los efectos de minimizar la corrosión de las aleaciones utilizadas en el circuito secundario de agua, los tubos de los generadores de vapor se hallan en contacto con agua de alta pureza a alta presión y temperatura y con una composición química y pH controlados. Sin embargo, en la zona de evaporación del agua del circuito secundario podría ser posible la formación de soluciones concentradas en impurezas e incrustaciones [14], que pueden proveer las condiciones adecuadas para la iniciación de mecanismos de corrosión localizada. Las impurezas no volátiles presentes en el agua del circuito secundario y los productos de corrosión generados en el sistema pueden depositarse sobre las paredes de los tubos al entrar en ebullición el refrigerante del circuito secundario. Estas incrustaciones actúan como una barrera adicional a la transferencia de calor, generando puntos de elevada temperatura. Al tener el reactor CAREM una disposición física invertida respecto a los PWR convencionales, la remoción de las incrustaciones producto de la ebullición del agua del circuito secundario se dificultaría, esperándose la formación de estas en el interior de los tubos. La SCC es un posible modo de falla de aleación 690 en el ambiente de un generador de vapor. La SCC ha sido uno de los mecanismos de degradación que históricamente ha generado gran cantidad de fallas en TGVs. Se ha informado que este fenómeno puede ocurrir en ambos lados de los TGVs, es decir, puede iniciarse tanto del lado primario como del secundario [2]. La ocurrencia de SCC depende de siete variables principales, a saber: potencial electroquímico, pH, las especies presentes en el ambiente, tensiones, temperatura, composición y microestructura de la aleación (Figura 1.3) [14,15].

El diagrama muestra la ecuación para el cálculo de la profundidad de penetración de SCC (x) en función de siete variables principales:

$$x = A [H^+]^n [X]^p \sigma^m e^{\frac{E-E_0}{b}} e^{\frac{Q}{RT}} t^q$$

Las variables y sus descripciones son:

- 1. Potencial electroquímico (E)
- 2. pH ($[H^+]$)
- 3. Especies presentes en el ambiente ($[X]$)
- 4. Tensión (σ)
- 5. Temperatura (T)
- 6. Composición de la aleación y ambiente (A)
- 7. Microestructura de la aleación (p)

Figura 1.3. Ecuación para el cálculo de la profundidad de penetración de SCC en función de las 7 variables principales de SCC [16].

La microestructura es la variable estudiada en la presente tesis. La concentración de elementos de aleación en la región de borde de grano (GB) es una característica definitoria de la microestructura.

Una microestructura sensibilizada se identifica como aquella cuyo contenido de cromo en la región de GB es menor que en el volumen de grano, Figura 1.4.

Una microestructura sensibilizada es generalmente el resultado de la exposición de la aleación al intervalo de temperatura de 500 a 800°C [18], donde los carburos de cromo pueden precipitar preferentemente en borde de grano o inclusiones [19]. Debido a la diferencia en los coeficientes de difusión del carbono y el cromo, inicialmente el cromo se empobrece cerca de la región GB. La sobresaturación de carbono a alta temperatura decrece hasta la precipitación total de carburos. En este punto, la difusión de cromo desde el interior de los granos puede homogeneizar los gradientes de concentración, en un proceso conocido como sobre-envejecimiento (*healing*, en inglés) [20]. Por lo tanto, durante el calentamiento a una dada temperatura, en el rango de sensibilización, decrece primero la concentración de cromo en el GB hasta alcanzar un mínimo y luego aumenta, con una cinética controlada por la composición química de la aleación (concentraciones de Cr y C) y el tamaño de grano [18,20,21]. A modo de ejemplo, el tiempo para la precipitación total de carburos para una aleación 690 con 29,3 % en peso Cr y 0,024 % en peso C y 30 μm de tamaño de grano es de 9,2 h a 715°C [20].

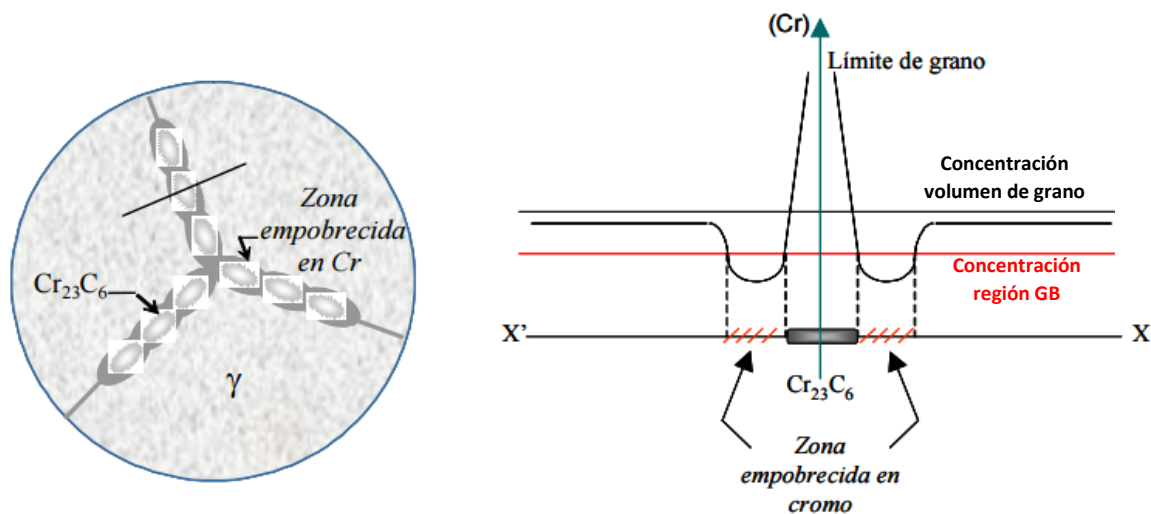


Figura 1.4. Representación esquemática de la precipitación de carburos en borde de grano. Perfil de concentración de cromo en la zona próxima al carburo [17].

La sensibilización puede aumentar o disminuir la intensidad de SCC, dependiendo del submodo particular de interés [14,18]. Se han definido nueve submodos para este mecanismo de falla. Un submodo de SCC depende en cierta manera de las siete variables principales de SCC. Si bien el desempeño de la aleación 690 en reactores nucleares de potencia en servicio ha sido muy satisfactorio, estudios de laboratorio han demostrado que ciertos submodos de SCC serían posibles en determinados medios tales como en soluciones alcalinas contaminadas con plomo, especies sulfuradas

o silicatos y soluciones acidificadas y oxidantes [15]. Estudios actuales de laboratorio indican que la aleación 690 deformada en frío es susceptible de sufrir corrosión bajo tensión en agua del primario o a bajo potencial [22]. La experiencia con la aleación 600 demuestra que todos los submodos de SCC observados en laboratorio eventualmente fueron observados en servicio, aunque a veces luego de varios años desde la puesta en marcha de la central nuclear a causa de tiempos de incubación elevados [15].

La sensibilización de la aleación 600 aumenta su resistencia a la SCC en ambientes alcalinos y a bajos potenciales. Esto condujo a la introducción de la aleación 600 TT (TT por tratamiento térmico), que se encuentra en la condición sobre-envejecida. De manera similar, la aleación 690 para generadores de vapor de centrales nucleares es usada en la condición de tratamiento de recocido 690 TT. Por otra parte, la sensibilización puede afectar negativamente la resistencia a SCC en presencia de especies sulfuradas, que incluyen sulfuro (S^{2-}), tetratoato ($S_4O_6^{2-}$) y tiosulfato ($S_2O_3^{2-}$) [15]. El sulfato, que es una impureza común en el agua del circuito secundario, podría acumularse en zonas de evaporación del agua del secundario. Estos iones sulfato podrían reducirse en contacto con la hidracina agregada al agua del secundario, a fin de eliminar el oxígeno y mantener un potencial reductor, dando lugar a estas especies sulfuradas, que promueven la fisuración intergranular de las aleaciones 600 y 690.

La aceleración de la SCC de aleaciones Ni-Cr-Fe en presencia de especies sulfuradas reducidas ha sido frecuentemente observada y ampliamente estudiada [15,23–27]. Marcus et al. sugirieron que dicha aceleración se debe al efecto de una monocapa de azufre adsorbido en la disolución anódica, en la pasivación y en la descomposición de películas pasivas [23,24,28,29]. Los mecanismos propuestos por Marcus et al. para la corrosión asistida por azufre son ampliamente aceptados en la literatura con significativa evidencia experimental. Una monocapa adsorbida de azufre sobre una superficie metálica promueve un dipolo metal ($\delta+$) - azufre ($\delta-$) [23,24,28,29]. Este dipolo debilita los enlaces metal-metal y reduce la energía de activación necesaria para la disolución del metal; como resultado se produce una disolución anódica acelerada. El rol del azufre en aleaciones Ni-Cr-Fe fue investigado por Daret et al. donde encontraron mayores velocidades de corrosión debido a una película de óxido de cromo poco adherente en presencia de especies sulfuradas reducidas [28,29]. En sitios ocupados con S, el níquel actúa como formador de sulfuros produciendo Ni_3S_2 , que es termodinámicamente más estable que NiO [28,29]. La capa resultante de sulfuro de níquel y óxido de cromo y la presencia de azufre en la interfase óxido-metal da como resultado una pérdida de adherencia y un incremento de la susceptibilidad a la ruptura local [29], un esquema de este proceso se muestra en Figura 1.5.

Por tanto, las especies sulfuradas reducidas en aleaciones de Ni-Cr-Fe incrementan la velocidad de disolución y perjudican la pasividad del óxido al adsorber o formar complejos solubles en la superficie de la aleación, favoreciendo la ocurrencia de SCC en estas aleaciones.

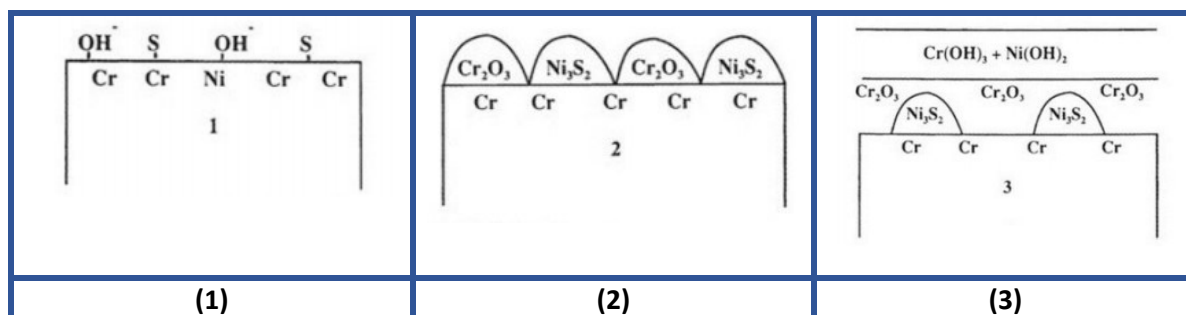


Figura 1.5. Vista esquemática del efecto del azufre adsorbido sobre aleaciones Ni-Cr-Fe. (1) El azufre se adsorbe en sitios habitualmente ocupados por grupos hidroxilos como precursor de la oxidación, (2) El Ni actúa como un formador de sulfuro que produce Ni₃S₂ y el Cr actúa como un formador de óxido produciendo Cr₂O₃, (3) Se forma una capa mixta de Ni₃S₂ y Cr₂O₃, que no es protectora y acelera la degradación [29].

En la construcción de generadores de vapor, la sensibilización puede ocurrir debido a las altas temperaturas experimentadas por el material en los procesos de fabricación, tales como la soldadura o el tratamiento de aliviado de tensiones. En el último paso del proceso de fabricación de TGVs se realiza un tratamiento térmico de precipitación de carburos para mejorar la resistencia del material a SCC en el agua del circuito primario (bajos potenciales) y relevar tensiones residuales [6]. Sin embargo, la efectividad de este tratamiento térmico depende principalmente del contenido de carbono del material y de los parámetros del recocido final previo a éste [8], lo que puede dar lugar a un material sensibilizado que acelere ciertos submodos de SCC posibles en el medio ambiente de un generador de vapor.

Es importante comprender los mecanismos que controlan la SCC en aleación 690. El trabajo de Bruemmer et al. [30] proporciona información clave sobre los mecanismos de iniciación y propagación de SCC en aleación 690. La Figura 1.6 detalla los mecanismos de oxidación propuestos por el autor para aleación 690 sobre la base de un extenso análisis de microscopía.

La oxidación inicial ocurre por la formación de Cr₂O₃ (cromia) en la superficie, resultando en un empobrecimiento de cromo dentro de la matriz. En las regiones donde el borde de grano interseca la superficie, el transporte de cromo es lo suficientemente rápido para formar una película pasiva de cromia y da como resultado un efecto DIGM (difusión inducida por migración en borde de grano). En localizaciones transgranulares están presentes un óxido penetrante de cromia y óxidos del tipo MO ricos en cromo. Una exposición adicional resulta en la eventual pasivación de estas zonas, tal como ha

sido observado por Moss [31]. Dado el alto contenido de cromo de aleación 690 se requiere un entorno de ensayo dinámico para iniciar SCC. Este consiste en un proceso iterativo donde se forma una película pasiva de cromia en la superficie, la cual es dañada debido a las tensiones de la matriz, dando como resultado una oxidación adicional y un empobrecimiento de cromo en la matriz. Bruemmer et al. han declarado explícitamente la dificultad de iniciar SCC en la aleación 690 en condiciones de prueba estática, ya que la película pasiva de Cr_2O_3 protege continuamente la matriz subyacente empobrecida en cromo. Se requiere la ruptura de esta película pasiva para obtener una verdadera iniciación de SCC. La formación repetitiva y la rotura del óxido pasivo resultan en un continuo empobrecimiento de cromo desde la matriz y puede conducir eventualmente a la iniciación de la fisura en las intersecciones superficie/borde de grano.

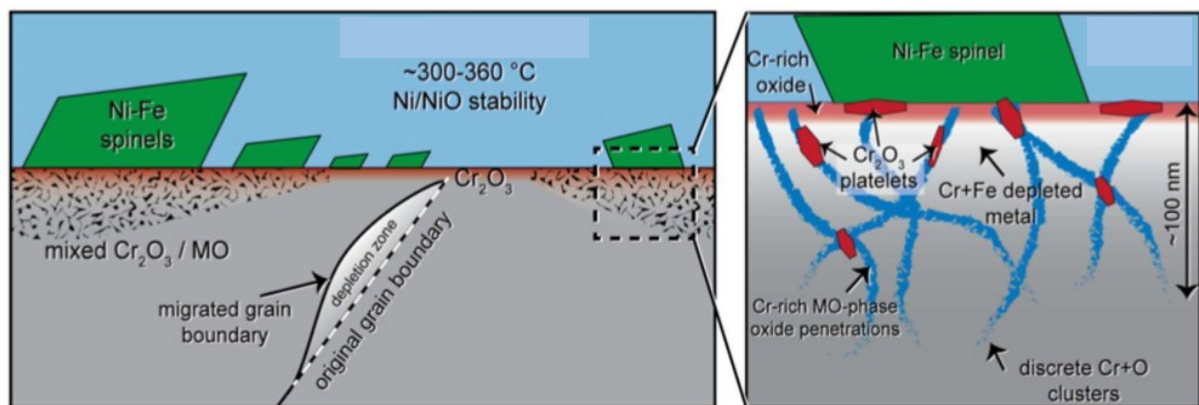


Figura 1.6. Mecanismo propuesto del comportamiento de oxidación en modo mixto de aleación 690. En los puntos donde los bordes de grano intersecan la superficie se forma una capa pasiva de cromia (Cr_2O_3). Las localizaciones transgranulares observan primero un óxido penetrante de Cr_2O_3 y óxidos del tipo MO y, finalmente, se pasivan con una película de cromia [30].

La aleación 690 se ha reportado susceptible a SCC y ataque intergranular (IGA: *Intergranular Attack*) en soluciones caústicas deaeradas [32]. La precipitación de carburos ricos en cromo del tipo M_{23}C_6 en aleación 690 ha sido extensamente estudiada, tanto en lo que respecta a su efecto sobre las propiedades mecánicas como a su efecto en la resistencia a SCC. Lee et al. examinaron la precipitación de M_{23}C_6 en aleación 690 en función del tiempo de envejecimiento a 720 °C y del carácter del borde de grano [33]; y observaron ausencia de precipitación en bordes de maclas de recocido coherentes, precipitación lenta en bordes de bajo ángulo aleatorios y precipitación de carburos continua y semicontinua en bordes de alto ángulo aleatorios. Similares observaciones se han obtenido en aleaciones Ni-Cr-W [34,35], aleaciones Ni-Cr-Fe-C [36] y aceros inoxidable austeníticos [37,38]. Además de la caracterización de la precipitación de M_{23}C_6 , Lee et al. [33] examinaron el cambio en las propiedades mecánicas mediante ensayos de tracción en tubos de aleación 690 en función de estos

carburos. En sus estudios observaron una reducción tanto de la resistencia a la tracción como de la elongación para muestras de aleación 690 envejecidas a 720°C, lo cual se atribuyó a la presencia de carburos frágiles y a una reducción del contenido de cromo en la matriz. Por su parte, Mishima et al. [39] demostraron que una diferencia del 10% en peso del contenido de cromo da como resultado un cambio de 120 MPa en el límite de elasticidad en aleación 690, lo cual puede afectar presumiblemente su comportamiento a SCC.

Yu y Yao [40] han investigado la relación entre la resistencia a IGA y IGSCC (SCC intergranular) y el empobrecimiento de cromo de la aleación 690. Según los autores [40], una mayor concentración de equilibrio de cromo en la interfase carburo/matriz resulta en una buena resistencia a IGA y IGSCC de la aleación. Kai et al [18] también reportaron un comportamiento similar al estudiar los efectos del tratamiento térmico sobre el empobrecimiento de cromo y la resistencia a la corrosión de aleación 690. Concluyeron que el alto contenido de cromo de la aleación con respecto a la aleación 600 ha dado lugar a su resistencia superior a IGA e IGSCC. Los estudios llevados a cabo por Yamanaka [41] permitieron concluir que la resistencia superior a IGA/IGSCC de la aleación 690 en solución de ácido sulfúrico se atribuye tanto a la promoción de la repasivación como a la supresión de la disolución de la película por la formación de una densa película superficial de óxido de cromo. Dutta y Tewari [32] han investigado aspectos microestructurales y de corrosión de la aleación 690 en soluciones ácidas a 25°C. De acuerdo a los autores [32], la precipitación discreta de carburos de cromo en los GBs, provocada por el envejecimiento de la aleación a 700°C por 4 h, afecta negativamente a la pasividad de la aleación en solución de H₂SO₄ 0,5 M.

Por lo expuesto se hace necesario desarrollar técnicas efectivas para detectar el grado de sensibilización de la aleación 690, de manera similar a lo logrado para aceros inoxidable. La susceptibilidad a la corrosión intergranular en los aceros inoxidable austeníticos se ha estimado tradicionalmente mediante alguno o varios de los ensayos de inmersión de la norma ASTM A262 [42,43]. Tales ensayos presentan, frente a los electroquímicos, los inconvenientes de su excesiva duración y difícil interpretación y el hecho de explorar, cada uno de ellos, un campo de potenciales muy reducido. Así, el ensayo Strauss, realizado en soluciones de ácido sulfúrico y sulfato de cobre, mantiene el metal en el límite de pasividad/actividad, mientras que los ensayos Huey y Streicher, que se efectúa en ácido nítrico al 65% a ebullición, y ácido sulfúrico-sulfato férrico, respectivamente, también a ebullición, establecen un potencial situado entre los estados pasivo y transpasivo [44]. Para las aleaciones base níquel se utiliza la norma ASTM G28 para evaluar la susceptibilidad a IGA [45], aunque no se incluye en esta norma recomendaciones para evaluar sensibilización en la aleación 690.

El problema de encontrar un método electroquímico cuantitativo, fiable y no destructivo para detectar sensibilización en aceros inoxidable austeníticos ha sido un objetivo de investigación creciente durante las pasadas décadas. En cuanto a las pruebas electroquímicas, diferentes características de la curva de polarización anódica pueden ser consideradas y correlacionadas con la tendencia a corrosión intergranular (IGA).

Clerbois et al. [46] informaron de la presencia de un pico activo secundario en la curva de polarización anódica del acero inoxidable 18-8 en ácido sulfúrico 2 N, pero France y Greene [47] no lo atribuyeron a la sensibilización sino a la disolución del níquel que se había enriquecido en la superficie durante la disolución activa.

Henry et al. [48] y Younger et al. [49], por separado, propusieron las variaciones en la forma y la altura del pico activo que se utiliza como criterio de sensibilización, pero la necesidad de realizar un número estadísticamente significativo de curvas hace que este método no sea práctico.

Osozawa et al. [50] reportaron el comportamiento anódico del acero inoxidable 18Cr-9Ni-0,05C en ácido sulfúrico 2 N a 90°C, para muestras sometidas a distintos tratamientos térmicos de sensitizado, pero el método era tan largo como una prueba de sensibilización química normal, ya que cada punto de las curvas debía ser obtenido en condiciones de estado estacionario. Ninguna de estas pruebas ha sido adoptada como un procedimiento estándar dada las diversas limitaciones enunciadas.

France y Greene [51] aplicaron una técnica potencioestática-metalográfica al acero inoxidable austenítico 18Cr-10Ni. Los especímenes se mantuvieron potencioestáticamente en soluciones de ácido sulfúrico de diversas concentraciones a diferentes potenciales y luego el ataque intergranular se reveló mediante examen metalográfico. Sin embargo, el IGA en las condiciones anteriores ha sido informado previamente por Osozawa [50].

La modificación de Lacombe [52] de la técnica potencioestática-metalográfica puede ser considerada como el primer intento de correlacionar la curva de polarización obtenida en la dirección catódica con el grado de sensibilización del material. En realidad, la curva potenciodinámica obtenida en la dirección anódica [46,47,49–51] incluye no sólo información sobre el ataque intergranular sino también información sobre el ataque por corrosión generalizada [53]. Cuando las curvas de polarización se determinan en la dirección catódica (curvas de reactivación), la histéresis presente en las curvas muestra que los interiores de grano de alto cromo permanecen pasivos mientras que los bordes de grano de bajo cromo se corroen activamente.

Teniendo en cuenta este hecho, se puede utilizar un método electroquímico de reactivación potenciodinámica (EPR) para detectar la susceptibilidad a IGA. Este método se basa en la evaluación

de las curvas potenciocinéticas obtenidas mediante un barrido de potencial controlado de la región pasiva a la activa.

El efecto observado en la obtención de la curva de reactivación puede explicarse de la siguiente manera: la corrosión de las aleaciones es a menudo inhibida por una capa pasiva cuyas características dependen de la composición química de la aleación, la temperatura, la composición del medio corrosivo y la presencia de fases precipitadas [53]. En cuanto a la influencia de la composición del acero, el contenido de cromo afecta en gran medida la resistencia a la corrosión; cuando el contenido de cromo supera el 12-13% en peso, por ejemplo, para acero inoxidable AISI 304 en soluciones de ácido sulfúrico a temperatura ambiente se forma una película de óxido rica en cromo de 25-50 Å de espesor sobre la aleación y la protege eficazmente de los ambientes corrosivos. Con contenidos de cromo por debajo de este nivel, la película formada es mucho menos protectora. Durante la reactivación, se produce la disolución de la película pasiva, preferentemente en zonas donde es imperfecta o menos protectora (bordes de grano empobrecidos), mientras que la película sobre la aleación con contenido de cromo por encima del 12% no se altera.

El método EPR ha sido informado por primera vez por Cíhal et al. y verificado en aceros austeníticos 18Cr-10Ni y 17Cr-12Ni-3Mo [53]; Novak y sus colaboradores evaluaron los aceros Cr-Ni y Cr-Ni-Mo con diferentes contenidos de carbono. La División Nuclear de General Electric describe este método como un procedimiento estándar para la detección de sensibilización en aceros inoxidables de tipo AISI 304 (UNS S30400), 304L (UNS S30403), 316 (UNS S31600) y 316L (UNS S31603) tratados térmicamente [54].

Tomashov et al. [55] estudiaron dos aceros diferentes con alto contenido de níquel y encontraron una concordancia completa entre los resultados del ensayo EPR y los métodos estándar convencionales. Clarke y Carlson [56] desarrollaron una celda electroquímica y un sistema portátil de polarización para detectar la sensibilización in situ mediante la prueba EPR. El ensayo EPR originalmente propuesto se denominó de simple lazo (SL-EPR). Una desventaja del método SL-EPR es que requiere un pulido espejo a 1 μm de la superficie a ensayar, lo cual dificulta su aplicación en campo. Esto llevó a Akashi et al. [57], en 1980, a proponer un nuevo procedimiento para el método de reactivación, posteriormente desarrollado por Desestret, Knyazheva, Charbonier, Umemura, Borella y Mignona [58]. Este método se denominó método de reactivación electroquímica potenciodinámica de doble lazo (DL-EPR) y fue diseñado para detectar regiones sensibilizadas en aceros inoxidables austeníticos [59]. En este método, una muestra es polarizada potenciodinámicamente en la dirección anódica hasta la pasivación, y luego se revierte la dirección de barrido, midiendo un pico de reactivación (Fig. 1.7). Se ha demostrado que la relación entre el pico de reactivación (I_r) y el pico del barrido anódico (I_a), I_r/I_a , se correlaciona con el grado de sensibilización (DOS) de la microestructura [59]. Para acero inoxidable

AISI 304, este ensayo es conducido en una solución de ácido sulfúrico 0,5 M con KSCN 0,01 M a temperatura ambiente, donde los iones SCN^- actúan como un activador o despasivador, incrementando la corriente de disolución de las regiones empobrecidas en Cr durante el barrido de reactivación [59]. Este método fue también optimizado para la aleación 600 [60].

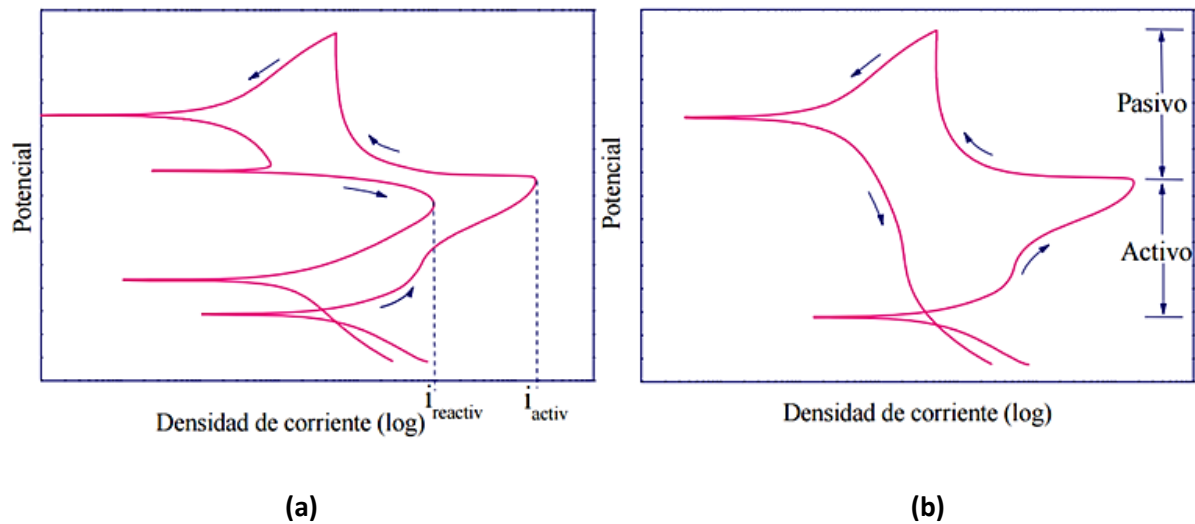


Figura 1.7. Representación de la curva DL-EPR en la que se muestra el comportamiento típico de un acero inoxidable (a) sensibilizado, (b) no sensibilizado [17].

Se ha demostrado que el ensayo EPR es altamente sensible al empobrecimiento de cromo, mientras que también se sabe que no ataca a los carburos de cromo en aleaciones base níquel [61]. Existe una diferencia de opinión sobre qué parámetro de la región empobrecida (el mínimo nivel de cromo, el ancho de la zona empobrecida o ambos) influye en el resultado del ensayo EPR [42,60,62–64]. Diversos estudios [61,65,66] han demostrado que una ventaja importante del ensayo EPR es que permite la correlación de los resultados con el nivel mínimo de cromo en las regiones empobrecidas en los GBs, proporcionando así una base sólida para correlacionar los resultados de este ensayo con la susceptibilidad a IGSCC.

Entre otras ventajas del uso del método DL-EPR cabe mencionar: a) la medición del parámetro que representa el grado de sensibilización no depende del área de las probetas ni del tamaño de grano [67]; b) los ensayos prácticamente no dependen de la rugosidad de la superficie de las probetas a ensayar [68]; c) el ensayo es más rápido que el convencional por pérdida de peso [69]; d) la reproducibilidad de los ensayos es excelente cuando se mantienen las condiciones óptimas y es mayor que la técnica estándar de una única polarización [67]; e) puede montarse un ensayo in situ utilizando equipos portátiles.

Las condiciones experimentales optimizadas para acero inoxidable AISI 304 y aleación 600 proveen una muy pobre capacidad de discriminación en aleación 690. Una de las dificultades para la optimización de este método para aleación 690 reside en el alto contenido de cromo en los bordes de grano, incluso bajo una condición sensibilizada. Esto está relacionado al alto contenido nominal de Cr de esta aleación Ni-Cr-Fe, alrededor de 29 % en peso. Por ejemplo [18], para la aleación 690 partiendo de la condición de solubilizado total con un contenido global de Cr de 28,57% en peso, un contenido de C de 0,024 % en peso y un tamaño de grano de 24 μm , la concentración de Cr en GB desciende a 20,5 % en peso después de 5 h de envejecido a 700°C, y luego incrementa a 25 % en peso después de 48 h de envejecimiento. Esto contrasta con un 13 % en peso de Cr en el borde de grano de acero inoxidable AISI 304 después de envejecido por 10 h a 700°C [70], con una concentración global de Cr de 18 % en peso. A modo de comparación, el contenido de cromo en la región de borde de grano de la aleación 600 puede descender a 7,7 % en peso después de 3 h de envejecimiento a 700°C [21].

Por tanto, resulta necesario optimizar los parámetros del método DL-EPR a fin de mejorar la detección de zonas empobrecidas en cromo en la aleación 690, la cual parte de un mayor contenido nominal de cromo.

1.1 ANTECEDENTES DEL MÉTODO DL-EPR APLICADO A LA ALEACIÓN 690

La Tabla 1.2 presenta una revisión de las condiciones experimentales adoptadas en la literatura para el ensayo DL-EPR para aleación 690. A pesar del mayor contenido de Cr de la aleación de níquel 690 vs. el acero inoxidable austenítico 304 (29 vs. 18 % en peso), la concentración de KSCN normalmente utilizada en los ensayos de aleación 690, 0,0001 M, fue considerablemente más baja que 0,01 M, la concentración óptima sugerida por Majidi y Streicher para acero inoxidable 304 [59]. A los fines de comparación, la concentración óptima de KSCN para aleación 600 (16 % en peso Cr) es 0,001 M [45]. Es preciso aclarar que el pico de reactivación durante el barrido en la dirección activa no siempre es reportado en la literatura, según se detalla en la Tabla 1.2. Esto podría sugerir una concentración insuficiente de KSCN [71]. La densidad de corriente en el pico de reactivación que correspondía a la disolución de regiones empobrecidas en Cr en aleación 600 incrementa con un aumento en la concentración de KSCN en el rango de 0,0002 M a 0,001 M [71].

Dutta et al. [32] sugirieron un nuevo criterio para la evaluación del empobrecimiento de Cr en la aleación 690. Este nuevo criterio fue necesario porque los autores no observaron un pico de reactivación, incluso en muestras sensibilizadas. Se estudiaron tres condiciones, solubilizado total por tratamiento térmico a 1120°C seguido de temple en agua (FS), y solubilizado total por este procedimiento seguido por 4 h o 16 h de recocido a 700°C. El material de aleación 690 usado en este trabajo tenía un contenido de Cr más bajo (27,75 vs. 28,57 % en peso), un contenido de C menor (0,011

vs. 0,024 % en peso) y un tamaño de grano mayor (50 μm vs. 24 μm) que el material utilizado por Kai et al. [18,21]. Aplicando el modelo presentado por Jiao et al. [20], el tiempo en el que se alcanza la concentración mínima de Cr en borde de grano debería ser apreciablemente mayor que 5 h, el valor reportado por Kai et al. [18,21]. Dutta et al. [32] observaron que tanto la densidad de corriente máxima durante el barrido anódico, I_a , y la densidad de corriente pasiva máxima durante el barrido anódico, I_f , incrementa en el orden FS < envejecido 4 h < envejecido 16 h. Según los autores, I_a depende de la fracción de volumen de los precipitados de carburos de cromo e I_f depende de la extensión del empobrecimiento de cromo. Asimismo, sugieren utilizar la cantidad I_a/I_f como una magnitud para correlacionar con la extensión del empobrecimiento de cromo. Esta cantidad también se incrementó en el orden FS < envejecido 4 h < envejecido 16 h [32].

Casales et al. [72] reportaron la presencia de un pico de reactivación durante el barrido de reversa, y el parámetro I_r/I_a presentó un máximo después de 48 h de envejecido a 700°C. Este máximo en I_r/I_a se correlacionó bien con el mínimo en la resistencia a corrosión intergranular en ensayos en ácido sulfúrico en ebullición con CuSO_4 . Los autores presentaron mediciones analíticas de la concentración de Cr en el borde de grano obtenidas en el microscopio electrónico de transmisión mostrando que, después de 48 h, la concentración de Cr es más baja que después de 72 h; sin embargo, no hay resultados presentados para muestras envejecidas por periodos más cortos. Por simulación, utilizando la teoría de difusión y nucleación clásica y la ley de Kolmogorov–Johnson–Mehl–Avrami, Jiao et al. [20] concluyeron que para esta aleación con alta concentración de Cr en volumen (*bulk*) la concentración mínima de Cr en GB debería ser alcanzada en 12 h. Por lo tanto, el parámetro I_r/I_a no parece correlacionarse con la concentración mínima de Cr (% en peso) en este caso. Samantaroy et al. [73], estudiando una aleación con 29,58 % en peso de Cr y 0,0168 % en peso de C y usando exactamente el mismo método experimental que Casales et al. [72], no observaron un pico de reactivación durante el barrido de reversa. Esto podría estar relacionado con el tiempo de envejecimiento de solo 1 h a 700°C, que es bastante corto teniendo en cuenta que el contenido de C es menor y el tamaño de grano es mayor que para la muestra de aleación 690 utilizada por Kai et al [18]. Sin embargo, otros autores [74,75] observaron un pico de reactivación bajo las mismas condiciones electroquímicas cuando analizaron la zona de fusión de muestras soldadas, donde el tiempo de exposición en el rango de temperatura de precipitación de carburos fue del orden de 10 segundos.

Tabla 1.2. Revisión de condiciones experimentales usadas en el método DL-EPR para aleación 690

[H ₂ SO ₄] (M)	[KSCN] (M)	Velocidad de barrido (mV/s)	Potencial de pasivación (mV _{SCE})	COMENTARIOS	REFERENCIA
0,5	0,0001	1	500	Pico de reactivación observado en el barrido de reversa. Solución aereada	Casales et al. [72]
0,01	0,0001	0,5	600	No se observó pico de reactivación en el barrido de reversa. Solución deaereada. La relación de corriente de pasivación a corriente final en el barrido de pasivación, I_a/I_f , fue usada como un criterio para sensibilización.	Dutta et al. [32]
0,5	0,0001	1	600	No se observó pico de reactivación en el barrido de reversa. Solución deaereada.	Samantaroy et al. [73]
0,5	0,0001	1	600	Pico de reactivación observado en el barrido de reversa. Análisis realizado en zona de fusión de muestras soldadas. Solución deaereada. Temperatura fijada a 30 ± 1 °C.	Lee et al. [74]
2	0,001	1,67	200	Pico de reactivación observado en barrido de reversa Solución deaereada. Temperatura fijada a 50°C.	Ju-Lin et al. [76]
0,5	0,001	0,5	500	Pico de reactivación observado en barrido de reversa. Se analizó zona afectada por el calor de muestras soldadas. Solución deaereada.	Abraham et al. [75]

1.2 OBJETIVOS DE LA TESIS

Las diferencias en los parámetros que se adoptan en la literatura y los resultados opuestos obtenidos por diversos investigadores motivaron la realización de esta tesis, que tiene como objetivo:

La optimización del método electroquímico DL-EPR para detección de sensibilización en la aleación 690 a través de:

- Caracterizar microestructuralmente la aleación y determinar el perfil de cromo en la región de borde de grano.
- Explorar sistemáticamente el efecto de cada una de las diferentes variables en la respuesta electroquímica y el tipo de ataque al final del ensayo DL-EPR.
- Correlacionar los resultados del método DL-EPR con ensayos de pérdida de peso y predicciones de microestructura basadas en resultados y modelos disponibles en la literatura.

Las condiciones óptimas permitirán correlacionar el grado de sensibilización con la respuesta medida en el ensayo DL-EPR, tal como se ha conseguido para los aceros inoxidables 304 [59].

Esta tesis se enmarca en el interés actual de desarrollar en el grupo de corrosión del CAC-CNEA técnicas experimentales para determinar la susceptibilidad de aleaciones frente a los submodos de corrosión bajo tensión con mayor probabilidad de ocurrir en los generadores de vapor del reactor CAREM.

1.3 REFERENCIAS

- [1] J. Peter, Steam Generator Reference Book, Revision 1, TR-103824s-V1R1 - Technical Report - Electric Power Research Institute, 1994.
- [2] K.S. Kang, L. Kupca, International Atomic Energy Agency., Assessment and management of ageing of major nuclear power plant components important to safety : steam generators., International Atomic Energy Agency, 2011.
- [3] H. Boado Magan, D. Delmastro, E. Lopasso, CAREM prototype construction and licensing status, (2009).
- [4] A. Ward, Proyecto Carem: Central Argentina de Elementos Modulares, Comisión Nacional de Energía Atómica, (2006). <https://www.uxc.com/smr>.
- [5] P. CAREM Presentado la Secretaría de Energía, I. Alberto Ward, Central Argentina de Elementos Modulares, (n.d.).
- [6] EPRI, Guidelines for PWR Steam Generator Tubing Specifications and Repair. Volumen 2, Revision 1, Technical Report TR-016743-V2R1, 2006. <http://www.epri.com/abstracts/Pages/ProductAbstract.aspx?ProductId=NP-6743-LV3>.
- [7] U.S.N.R. Commission, U . S . Operating Experience With Thermally Treated Alloy 600 Steam Generator Tubes, TR-103824s, 2007.

- [8] J.M. Martin, J.R. Crum, W.. Mankins, J.M. Sarver, Nickel Base Alloy Heat Treatment, U.S. Patent N° 4798633, (1989).
- [9] <http://www.na-sa.com.ar/> web consultada 12/03/2016., (n.d.). <http://www.na-sa.com.ar/es/centrales/central-nuclear-atucha-i>.
- [10] P.V. Committee, S. Metals, INCOLOY alloy 800, (1969).
- [11] Inconel 690. www.specialmetals.com/documentos/Inconel%20alloys%20690.pdf, (n.d.).
- [12] J. Abou-Hanna, T.E. Mcgreevy, S. Majumdar, Prediction of crack coalescence of steam generator tubes in nuclear power plants, Nucl. Eng. Des. 229 (n.d.) 175–187.
- [13] S.D. Cramer, B.S.. Covino, Corrosion: Environments and industries., in: ASM Handb. Vol. 13C, 2006.
- [14] R.W. Staehle, J.A. Gorman, Quantitative Assessment of Submodes of Stress Corrosion Cracking on the Secondary Side Steam Generator Tubing in Pressurized Water Reactors: Part 1, Corrosion. 59 (2003) 931–994.
- [15] R.W. Staehle, J.A. Gorman, Quantitative Assessment of Submodes of Stress Corrosion Cracking on the Secondary Side of Steam Generator Tubing in Pressurized Water Reactors: Part 3, Corrosion. 60 (2004) 115–180. doi:10.5006/1.3287716.
- [16] R.W. Staehle, J. a. Gorman, Quantitative Assessment of Submodes of Stress Corrosion Cracking on the Secondary Side of Steam Generator Tubing in Pressurized Water Reactors: Part 3, Corrosion. 59 (2003) 931–994. doi:10.5006/1.3277522.
- [17] A.E. Coy Echeverría, Evaluación de la Modificación de elementos (Mo, Mn, Ti) en el comportamiento frente a la corrosión de Aceros Inoxidables Austeníticos, Universidad Complutense de Madrid, 2006.
- [18] J.J. Kai, G.P. Yu, C.H. Tsai, M.N. Liu, S.C. Yao, The effects of heat treatment on the chromium depletion, precipitate evolution, and corrosion resistance of INCONEL alloy 690, Metall. Trans. A. 20 (1989) 2057–2067. doi:10.1007/BF02650292.
- [19] R.S. Dutta, R. Tewari, P.K. De, Effects of heat-treatment on the extent of chromium depletion and caustic corrosion resistance of Alloy 690, Corros. Sci. 49 (2007) 303–318. doi:10.1016/j.corsci.2006.05.043.
- [20] S.Y. Jiao, M.C. Zhang, L. Zheng, J.X. Dong, Investigation of carbide precipitation process and chromium depletion during thermal treatment of alloy 690, Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci. 41 (2010) 26–42. doi:10.1007/s11661-009-0082-0.
- [21] J.J. Kai, C.H. Tsai, G.P. Yu, The IGSCC, sensitization, and microstructure study of Alloys 600 and 690, Nucl. Eng. Des. 144 (1993) 449–457. doi:10.1016/0029-5493(93)90040-G.
- [22] K. Arioka, R.W. Staehle, T. Yamada, T. Miyamoto, T. Terachi, Degradation of Alloy 690 After Relatively Short Times, CORROSION. 72 (2016) 1252–1268. doi:10.5006/2107.

- [23] J. Oudar, P. Marcus, Role of adsorbed sulphur in the dissolution and passivation of nickel and nickel-sulphur alloys, *Appl. Surf. Sci.* 3 (1979) 48–67. doi:10.1016/0378-5963(79)90060-6.
- [24] P. Marcus, E. Protopopoff, Potential pH Diagrams for Sulfur and Oxygen Adsorbed on Nickel in Water at 25 and 300°C, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 1571. doi:10.1149/1.2221604.
- [25] R. Bandy, R. Roberge, R.C. Newman, Low temperature stress corrosion cracking of Inconel 600 under two different conditions of sensitization, *Corros. Sci.* 23 (1983) 995–1006. doi:10.1016/0010-938X(83)90026-4.
- [26] P. Marcus, E. Protopopoff, Potential-pH Diagrams for Adsorbed Species, *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 2709. doi:10.1149/1.2087025.
- [27] G.S. Was, V.B. Rajan, The mechanism of intergranular cracking of Ni-Cr-Fe alloys in sodium tetrathionate, *Metall. Trans. A.* 18 (1987) 1313–1323. doi:10.1007/BF02647201.
- [28] P. Marcus, H. Talah, The sulphur-induced breakdown of the passive film and pitting studied on nickel and nickel alloys, *Corros. Sci.* 29 (1989) 455–459. doi:10.1016/0010-938X(89)90099-1.
- [29] P. Marcus, Sulfur-Assisted Corrosion Mechanisms and the Role of Alloyed Elements, in: 2002: pp. 287–310. doi:10.1201/9780203909188.ch9.
- [30] S.M. Bruemmer, M.B. Toloczko, M.J. Olszta, D.K. Schreiber, Corrosion and stress corrosion crack initiation of cold-worked alloy 690 in PWR. Technical Milestone Report : M2LW-13OR0402035, Richland. (2013).
- [31] T.E. Moss, Stress Corrosion Crack Initiation of Alloy 600 and Alloy 690 in Hydrogenated Supercritical Water., (2015).
- [32] R.S. Dutta, R. Tewari, Microstructural and corrosion aspects of alloy 690, *Br. Corros. J.* 34 (1999) 201–205. doi:10.1179/000705999101500851.
- [33] T.-H. Lee, Y.-J. Lee, S.-H. Joo, H.H. Nersisyan, K.-T. Park, J.-H. Lee, Intergranular $M_{23}C_6$ Carbide Precipitation Behavior and Its Effect on Mechanical Properties of Inconel 690 Tubes, *Metall. Mater. Trans. A.* 46 (2015) 4020–4026. doi:10.1007/s11661-015-3003-4.
- [34] B. Tang, L. Jiang, R. Hu, Q. Li, Correlation between grain boundary misorientation and $M_{23}C_6$ precipitation behaviors in a wrought Ni-based superalloy, *Mater. Charact.* 78 (2013) 144–150. doi:10.1016/j.matchar.2013.02.006.
- [35] R. Hu, G. Bai, J. Li, J. Zhang, T. Zhang, H. Fu, Precipitation behavior of grain boundary $M_{23}C_6$ and its effect on tensile properties of Ni–Cr–W based superalloy, *Mater. Sci. Eng. A.* 548 (2012) 83–88. doi:10.1016/j.msea.2012.03.092.
- [36] B. Alexandreanu, B. Capell, G.S. Was, Combined effect of special grain boundaries and grain boundary carbides on IGSCC of Ni–16Cr–9Fe–xC alloys, *Mater. Sci. Eng. A.* 300 (2001) 94–104. doi:10.1016/S0921-5093(00)01705-6.
- [37] H.U. Hong, B.S. Rho, S.W. Nam, Correlation of the $M_{23}C_6$ precipitation morphology with grain

- boundary characteristics in austenitic stainless steel, Mater. Sci. Eng. A. 318 (2001) 285–292. doi:10.1016/S0921-5093(01)01254-0.
- [38] E.A. Trillo, L. Murr, A TEM investigation of $M_{23}C_6$ carbide precipitation behaviour on varying grain boundary misorientations in 304 stainless steels, J. Mater. Sci. 33 (1998) 1263–1271. doi:10.1023/A:1004390029071.
- [39] Y. Mishima, S. Ochiai, N. Hamao, M. Yodogawa, T. Suzuki, Solid Solution Hardening of Nickel; Role of Transition Metal and B-subgroup Solutes, Trans. Japan Inst. Met. 27 (1986) 656–664. doi:10.2320/matertrans1960.27.656.
- [40] G.-P. Yu, H.-C. Yao, The Relation Between the Resistance of IGA and IGSCC and the Chromium Depletion of Alloy 690, CORROSION. 46 (1990) 391–402. doi:10.5006/1.3585123.
- [41] K. Yamanaka, T. Minami, K. Tokimasa, H. Nagano, Intergranular Corrosion Test Method for Nickel-based Alloy 690, J. Japan Inst. Met. 49 (1985) 125–133.
- [42] G.S. Was, V.B. Rajan, on the Relationship Between the Epr Test, Sensitization, and Igscs Susceptibility., Corrosion. 43 (1987) 576–579. doi:10.5006/1.3583904.
- [43] V. Kain, Y. Watanabe, Development of a single loop EPR test method and its relation to grain boundary microchemistry for alloy 600, J. Nucl. Mater. 302 (2002) 49–59. doi:10.1016/S0022-3115(02)00712-2.
- [44] J.A. Gonzalez Fernandez, Métodos electroquímicos de estudio de la corrosión, in: Teoría Y Práctica La Lucha Contra La Corrosión, S.C.I.C, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, Madrid, 1984: p. 625.
- [45] G28-02 Standard Test Methods for Detecting Susceptibility to Intergranular Corrosion in Wrought, Nickel-Rich, Chromium Bearing Alloys, (2008). doi:10.1520/G0028-02R15. Copyright.
- [46] L. Clerbois, F. Clerbois, J. Massart, Corrosion intercrystalline des aciers inoxydables austénitiques, Electrochim. Acta. 1 (1959) 70–82. doi:10.1016/0013-4686(59)80010-4.
- [47] W.D. France, N.D. Greene, Interpretation of Passive Current Maxima During Polarization of Stainless Steels, CORROSION. 24 (1968) 403–406. doi:10.5006/0010-9312-24.12.403.
- [48] G. Henry, J. Voeltzel, J. Plateau, C. Crussard, Precipitation and Intercrystalline Corrosion in a Stainless Steel of the 18-8 Type, Rev. Metal. 57 (1963) 243. https://scholar.google.com/scholar?q=G.+Henry%252C+J.+Voeltzel.+J.+Plateau%252C+C.+Crussard&btnG=&hl=es&as_sdt=0%252C5.
- [49] R.N. Younger, R.G. Baker, R. Littlewood, The relationship between microstructure and intercrystalline corrosion in an 18Cr-12Ni-1Nb austenitic steel, Corros. Sci. 2 (1962) 157–161. doi:10.1016/0010-938X(62)90007-0.
- [50] K. Osozawa, K. Bohnenkamp, H.-J. Engell, Potentiostatic study on the intergranular corrosion of an austenitic chromium-nickel stainless steel, Corros. Sci. 6 (1966) 421–433. doi:10.1016/0010-

- 938X(66)80014-8.
- [51] W.D. France, N.D. Greene, Predicting the intergranular corrosion of austenitic stainless steels, *Corros. Sci.* 8 (1968) 9–18. doi:10.1016/S0010-938X(68)90673-2.
- [52] P. Lacombe, in *Proc. 41 st. Manifestation European Federation of Corrosion*, 1968. doi:10.1016/S0010-938X(66)80028-8.
- [53] V. Číhal, Potentiodynamic methods of following up intercrystalline corrosion, *Mater. Chem.* 2 (1977) 121–132. doi:10.1016/0390-6035(77)90020-7.
- [54] P. NOVAK, R. STEFEC, F. FRANZ, Testing the Susceptibility of Stainless Steel to Intergranular Corrosion by a Reactivation Method, *CORROSION*. 31 (1975) 344–347. doi:10.5006/0010-9312-31.10.344.
- [55] N.D. Tomashov, V.M. Doronin, O.N. Markova, A.M. Uglova, G.P. Chernova, L.A. Benenson, Accelerated potentiokinetic methods to determine tendency of stainless high-nickel steels to intercrystalline corrosion, *Zashchita Met.* 15 (1979) 661–666.
- [56] W. Clarke, R. Cowan, W. Walker, Comparative Methods for Measuring Degree of Sensitization in Stainless Steel, in: *Intergranular Corros. Stainl. Alloy. ASTM STP 656*, ASTM International, 1978. doi:10.1520/STP34844S.
- [57] F. Umemura, M. Akashi, T. Kawamoto, Evaluation of IGSCC susceptibility of austenitic stainless steels using electrochemical reactivation method, *Boshoku Gijutsu*. 29 (1980) 163–169.
- [58] G.H. Aydođdu, M.K. Aydinol, Determination of susceptibility to intergranular corrosion and electrochemical reactivation behaviour of AISI 316L type stainless steel, *Corros. Sci.* 48 (2006) 3565–3583. doi:10.1016/j.corsci.2006.01.003.
- [59] A.P. Majidi, M.A. Streicher, Potentiodynamic Reactivation Method for Detecting Sensitization in AISI 304 and 304L Stainless Steels, *Corrosion*. 40 (1984) 393–408. doi:10.5006/1.3593944.
- [60] M.F. Maday, A. Mignone, M. Vittori, The application of the electrochemical potentiokinetic reactivation method for detecting sensitization in inconel 600. The influence of some testing parameters, *Corros. Sci.* 28 (1988) 887–900.
- [61] M. Angeliu, T. E. Hall, M. Pollick, R. Babler, Assessing the effects of radiation damage on Ni-base alloys for the prometheus space reactor system, *Corrosion*. (1999). doi:10.1016/j.jnucmat.2007.01.217.
- [62] T.F. Wu, W.T. Tsai, Effect of KSCN and its concentration on the reactivation behavior of sensitized alloy 600 in sulfuric acid solution, *Corros. Sci.* 45 (2003) 267–280. doi:10.1016/S0010-938X(02)00100-2.
- [63] R.M. Kruger, S.F. Claeys, G.S. Was, The Electrochemical Behavior of P- and C-Doped Ni-16Cr-9Fe, *CORROSION*. 41 (1985) 504–512. doi:10.5006/1.3583020.
- [64] H. Hänninen, Intergranular stress corrosion cracking - Final report of the NKA-project MAT 530,

- (1989).
- [65] M.K. Ahn, H.S. Kwon, J.H. Lee, Predicting susceptibility of alloy 600 to intergranular stress corrosion cracking using a modified electrochemical potentiokinetic reactivation test, *Corrosion*. 51 (1995) 441–449. doi:10.5006/1.3293610.
- [66] V. Kain, R.C. Prasad, P.K. De, Testing Sensitization and Predicting Susceptibility to Intergranular Corrosion and Intergranular Stress Corrosion Cracking in Austenitic Stainless Steels, *CORROSION*. 58 (2002) 15–37. doi:10.5006/1.3277301.
- [67] G.H. Aydoğdu, M.K. Aydinol, Determination of susceptibility to intergranular corrosion and electrochemical reactivation behaviour of AISI 316L type stainless steel, *Corros. Sci.* 48 (2006) 3565–3583. doi:10.1016/j.corosci.2006.01.003.
- [68] H. Sidhom, T. Amadou, H. Sahlaoui, C. Braham, Quantitative Evaluation of Aged AISI 316L Stainless Steel Sensitization to Intergranular Corrosion: Comparison Between Microstructural Electrochemical and Analytical Methods, *Metall. Mater. Trans. A*. 38 (2007) 1269–1280. doi:10.1007/s11661-007-9114-9.
- [69] A. Pardo, M.C. Merino, A.E. Coy, F. Viejo, M. Carboneras, R. Arrabal, Influence of Ti, C and N concentration on the intergranular corrosion behaviour of AISI 316Ti and 321 stainless steels, *Acta Mater.* 55 (2007) 2239–2251. doi:10.1016/j.actamat.2006.11.021.
- [70] A.J. Sedriks, *Corrosion of Stainless Steels*, 2nd ed. (New York, NY, United States: John Wiley and Sons, Inc., 1996)., Wiley, n.d.
- [71] A. Roelandt, J. Vereecken, A Modified Electrochemical Technique (Electrochemical Potentiokinetic Reactivation) for Evaluating the Susceptibility of Inconel 600 to Intergranular Corrosion, *Corrosion*. 42 (1986) 289–298.
- [72] M. Casales, M.A. Espinoza-Medina, A. Martinez-Villafañe, V.M. Salinas-Bravo, J.G. Gonzalez-Rodriguez, Predicting Susceptibility to Intergranular Stress Corrosion Cracking of Alloy 690, *Corrosion*. 56 (2000) 1133–1139. doi:http://dx.doi.org/10.5006/1.3294398.
- [73] P.K. Samantaroy, S. Girija, R. Kaul, U. Kamachi Mudali, Enhancement of corrosion resistance of nickel based superalloys by laser surface melting, *Surf. Eng.* 29 (2013) 522–530. doi:10.1179/1743294413Y.0000000147.
- [74] H.T. Lee, J.L. Wu, Intergranular corrosion resistance of nickel-based alloy 690 weldments, *Corros. Sci.* 52 (2010) 1545–1550. doi:10.1016/j.corosci.2010.01.030.
- [75] G.J. Abraham, R. Bhambroo, V. Kain, G.K. Dey, V.S. Raja, Comparing reactivation behavior of TIG and laser beam welded alloy 690, *J. Mater. Eng. Perform.* 22 (2013) 427–432. doi:10.1007/s11665-012-0249-5.
- [76] W. Ju-lin, L. Mo, Z. Wen-jie, Q. Guang-ning, A Research of Intergranular Corrosion Sensitivity and Passive Film of Alloy 690, *Int. J. Electrochem. Sci.* 8 (2013) 2958–2967.

CAPÍTULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 MATERIALES Y TRATAMIENTO TÉRMICO

Se utilizaron muestras de aleación 690 durante el curso de la presente investigación. Su composición química se especifica en la Tabla 2.1. En la determinación de la composición química se utilizaron: a) un espectrómetro de fluorescencia de rayos X de dispersión por longitud de onda (WDXRF) de 4 kW de potencia, equipado con tubo de RX con rodio, detectores de centelleo y flujo gaseoso, para la determinación de los elementos metálicos y los metaloides; b) un analizador de carbono con horno de inducción Marca Electra, modelo CS 800 para la cuantificación del carbono.

Tabla 2.1. Composición química de aleación 690 utilizada en esta investigación (% en peso)

Material	Cr	Fe	Ni	C	Mn	Si	Ti
INCONEL 690	29,8	9,90	60,30	0,0272	0,021	0,254	0,0374

Como puede apreciarse en la Tabla 2.1, se trata de una aleación Ni-Cr-Fe con un alto contenido de Ni que le confiere su microestructura austenítica. La composición química de la aleación 690 estudiada cumple con los estándares establecidos en la Norma ASTM B 167, específica para tubos y caños sin costura de aleaciones base níquel.

Las muestras se prepararon a partir de una placa de material laminado y recocido en fábrica (*mill annealed*). Todos los tratamientos térmicos se llevaron a cabo en un tubo de cuarzo fundido sellado con argón para prevenir cualquier decarburización y minimizar la oxidación a alta temperatura.

Las muestras fueron recocidas a 1100°C durante 25 minutos seguido de un temple en agua, para promover la disolución de los carburos en la matriz y obtener un tamaño de grano relativamente grande. Los carburos intergranulares sin disolver son indeseables, ya que evitan la cobertura apropiada de los carburos en los bordes de grano. [1] El recocido es la etapa de mayor importancia en el proceso dado que determina básicamente los parámetros metalúrgicos y las propiedades mecánicas, ya que, si bien durante el siguiente tratamiento térmico éstas pueden variar, lo hacen muy levemente. Posteriormente, mediante un tratamiento térmico de envejecimiento aplicado al material utilizado en TGVs, se busca cubrir los bordes de grano con los carburos, a los efectos de mejorar la resistencia del material a la SCC.

Algunas muestras fueron envejecidas a 716°C por 5, 10 o 24 h y luego templadas en aire para conseguir diferentes niveles de precipitación de carburos y concentración de Cr en GB [2–4]. Con un tiempo de envejecimiento de 5 horas se esperaba observar precipitación discreta de carburos y bordes de grano sensibilizados, la cual representa la situación menos favorable para este material en lo que respecta a

la resistencia a la IGA y a la SCC en presencia de especies de azufre reducidas. El tiempo de envejecimiento de 10 horas fue seleccionado porque es el tiempo mínimo recomendable para aleación 690 usada en tubos de generadores de vapor [5]. De acuerdo a los diferentes modelos, el tratamiento de envejecimiento de 24 h debería producir un espécimen en la condición sobrevejecida [2–4,6].

A partir de la realización de tratamientos térmicos (TT) posteriores al recocido inicial en el material suministrado se obtuvieron cuatro condiciones metalúrgicas de ensayo, tal como se aprecia en la Tabla 2.2.

Se incluyó en el estudio material extraído de un tubo de 690 producido por FAE S.A., al cual se le aplicó el ensayo DL-EPR en la condición optimizada.

Tabla 2.2. Resumen de tratamientos térmicos realizados a la aleación 690 estudiada

Tratamiento térmico	Temperatura	Tiempo	Enfriamiento
Solubilizado total (SA: <i>Solubilization annealing</i>)	1100°C	25 minutos	Agua
Envejecido 1 (SA+A1)	716°C	5 horas	Aire
Envejecido 2 (SA+A2)	716°C	10 horas	Aire
Sobrevejecido (SA+A3)	716°C	24 horas	Aire

2.2 MÉTODOS APLICADOS

2.2.1 REACTIVACIÓN ELECTROQUÍMICA POTENCIODINÁMICA DE DOBLE LAZO (DL-EPR)

El método de reactivación electroquímica potenciodinámica de doble lazo (DL-EPR) se basa en la correspondencia entre el grado de sensibilización (DOS, *degree of sensitization* en inglés) y la carga eléctrica generada por el ataque de las áreas de borde de grano deficientes en cromo durante un barrido de reactivación desde el rango pasivo. Este método ha sido desarrollado para evaluar la sensibilización en aceros inoxidables 304, 304L, 306, 306L [7], como así también en la aleación 600 [8]. La extensión de este método a otras aleaciones requiere una optimización de las condiciones de ensayo como composición de la solución, potencial de pasivación, tiempo de pasivación, temperatura y velocidad de barrido. En el presente trabajo se optimizan algunos de estos parámetros para la aleación 690, a los efectos de evaluar la susceptibilidad a la corrosión intergranular y SCC de dicha aleación en su empleo como tubos de generadores de vapor de centrales nucleares.

El ensayo DL-EPR consiste en un barrido potenciodinámico desde el potencial de corrosión hacia potenciales crecientes hasta alcanzar un potencial de pasividad (E_{pas}). Posteriormente se realiza un segundo barrido potenciodinámico desde E_{pas} hacia potenciales decrecientes. Este ensayo posibilita

relacionar la susceptibilidad a la corrosión intergranular como el cociente entre la corriente de reactivación (I_r) del segundo barrido y la de activación del primero (I_a) [7]

La Figura 2.1 presenta un esquema del ensayo DL-EPR efectuado a las muestras estudiadas.

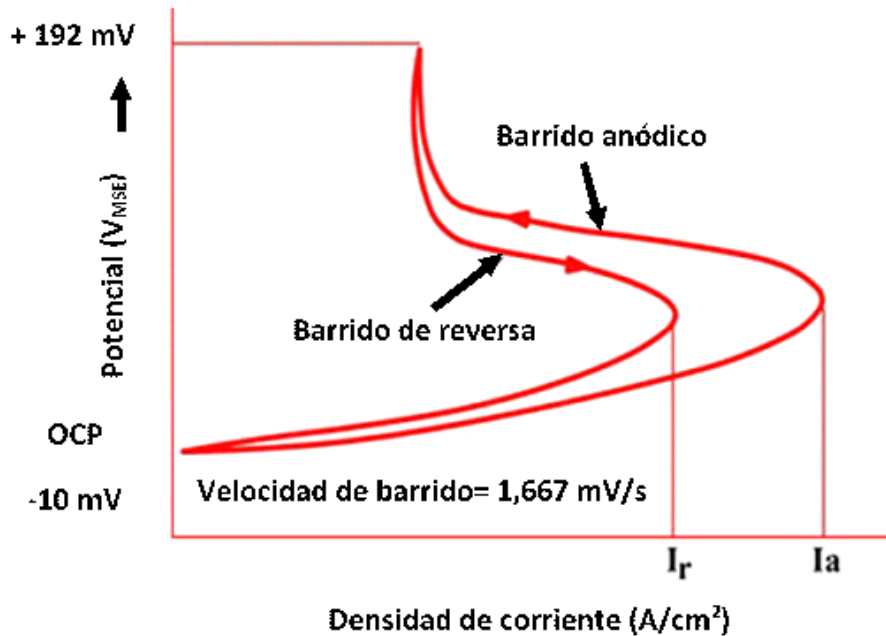


Figura 2.1. Esquema del ensayo DL-EPR efectuado a todas las muestras.

Al sumergirse la muestra en una solución ácida se corroe libremente en el estado activo. Durante el barrido de polarización anódica se observa un comportamiento aproximado al de Tafel hasta alcanzar un pico de corriente más allá del cual se produce la pasivación. La dirección de barrido se invierte y en ausencia de zonas empobrecidas activas, la corriente puede llegar a ser catódica ya que la densidad de corriente pasiva puede ser menor que la corriente catódica en los potenciales de relevancia. El potencial de corrosión eficaz se vuelve más noble debido a la película pasiva. A medida que el potencial se hace menos positivo, la película puede volverse inestable y comenzar a disolverse (por ejemplo, mediante disolución reductora). Sin embargo, la velocidad de disolución es pequeña y, con la velocidad de barrido utilizada, la corriente anódica no es capaz de aumentar sustancialmente. La película solo se reduce completamente a potenciales muy negativos cercanos al potencial de corrosión inicial. Se debe notar que, si el sistema se mantiene en el barrido de reversa en el potencial correspondiente al pico de activación, la corriente subiría simplemente a un valor próximo al del barrido anódico, suponiendo que la película es intrínsecamente inestable. Por lo tanto, el factor clave es la tasa de cambio de potencial relativa a la tasa de disolución de la película [9].

Cuando una zona empobrecida en cromo está presente en el material, la película es localmente menos protectora y se reduce con mayor facilidad. Por lo tanto, la disolución activa de las zonas empobrecidas

se producirá más fácilmente, mientras que las regiones adyacentes aún retienen una película pasiva, aunque puede sufrir adelgazamiento gradual. De este modo tiene lugar la disolución activa. La razón para el aumento de la corriente es probablemente un reflejo de la propagación de la actividad asociada con una extensión del grado de empobrecimiento de cromo y las variaciones correspondientes en las propiedades de la película (algunas secciones reducidas en potenciales más altos y otras en potenciales inferiores). A medida que aumenta la actividad de todos los sitios, esto comienza a ser contrarrestado por la disminución del potencial, reduciendo la corriente de las regiones activas debido al comportamiento de Tafel [9].

Se define el DOS como el cociente I_r/I_a (x100). Un material susceptible presentará un DOS elevado pues en las zonas empobrecidas en cromo se romperá fácilmente la capa pasiva durante el barrido de reactivación, lo que origina un incremento de la intensidad de corriente con relación a la intensidad de corriente de pasivación del material. A los efectos de corroborar la veracidad de los resultados de dichos ensayos, los mismos fueron contrastados con el análisis con microscopía óptica y electrónica de barrido de la superficie expuesta de las probetas luego del ensayo electroquímico.

En cada ensayo el potencial de circuito abierto (OCP) se midió durante 30 minutos. A continuación, se procedió a aplicar el método DL-EPR, que consistió en un ensayo potenciodinámico en la dirección anódica desde 10 mV por debajo del OCP hasta 192 mV frente al electrodo de sulfato mercurioso saturado ($V_{MSE} = 0,654 V_{NHE}$). Este potencial de pasivación fue seleccionado en función de la revisión bibliográfica previa, siendo el único parámetro coincidente para la mayoría de los autores que aplicaron la técnica DL-EPR en aleación 690 (Tabla 1.2). Luego se realizó un barrido de reversa (polarización catódica hasta llegar nuevamente al OCP). La velocidad de barrido se fijó en 1,667 mV/s [10].

Los ensayos se repitieron sobre las mismas probetas utilizadas inicialmente. Previo a realizar los experimentos, las mismas se pulieron hasta obtener una superficie brillante sin rastros de productos de corrosión y se siguió el procedimiento de armado de probetas de corrosión mencionado más adelante. Se realizaron al menos dos repeticiones por cada combinación de parámetros a los efectos de evaluar la reproducibilidad del método. Finalizado cada ensayo, las muestras se analizaron en el microscopio óptico para determinar el modo de corrosión, es decir, si se produjo corrosión generalizada, intergranular o por picado. Algunas muestras fueron analizadas en el microscopio electrónico de barrido.

Los parámetros de la técnica DL-EPR fueron sistemáticamente variados para optimizar la detección de las zonas sensibilizadas. Como criterio para la optimización, el método DL-EPR, bajo los parámetros optimizados, debe tener las siguientes características [11]:

- **Diferenciación de la curva:** esto está relacionado a la aparición de picos en ciertas zonas de potencial que pueden ser correlacionadas con la microestructura del material.
- **Sensibilidad:** se puede cuantificar por la magnitud absoluta medida en el ensayo electroquímico que se correlaciona con la sensibilización, por ejemplo, $DOS = 100 \times I_r/I_a$
- **Selectividad:** la prueba es selectiva cuando el ataque es mayormente intergranular en lugar que otra forma de corrosión, como picado.
- **Capacidad de discriminación:** esta es la capacidad de la prueba para diferenciar entre dos muestras con similar grado de sensibilización.

Se construyó una matriz de ensayos donde la composición de la solución y la temperatura fueron sistemáticamente variadas para lograr la optimización. Una vez optimizados los parámetros, se evaluaron sobre muestras con distinto tratamiento térmico, a fin de evaluar la selectividad y capacidad de diferenciación y discriminación del método.

Tabla 2.3. Matriz de ensayos definida según los antecedentes bibliográficos.

MUESTRA	[H ₂ SO ₄] (M)	[KSCN] (M)			TEMPERATURA (°C)	
Solubilizada total (1100°C por 25 minutos) SA	0,1	0,01	0,001	0,0001	30	50
	0,5	0,01	0,001	0,0001	30	50
	1	0,01	0,001	0,0001	30	50
	2	0,01	0,001	0,0001	30	50
	2,5	0,01	0,001	0,0001	30	50
	3	0,01	0,001	0,0001	30	50
Solubilizada total + TT 716°C por 5 h SA + A1	0,1	0,01	0,001	0,0001	30	50
	0,5	0,01	0,001	0,0001	30	50
	1	0,01	0,001	0,0001	30	50
	2	0,01	0,001	0,0001	30	50
	2,5	0,01	0,001	0,0001	30	50
	3	0,01	0,001	0,0001	30	50
Solubilizada total + TT 716°C por 10 h SA + A2	0,1	0,01	0,001	0,0001	30	50
	0,5	0,01	0,001	0,0001	30	50
	1	0,01	0,001	0,0001	30	50
	2	0,01	0,001	0,0001	30	50
	2,5	0,01	0,001	0,0001	30	50
	3	0,01	0,001	0,0001	30	50
Solubilizada total + TT 716°C por 24 h SA + A3	0,1	0,01	0,001	0,0001	30	50
	0,5	0,01	0,001	0,0001	30	50
	1	0,01	0,001	0,0001	30	50
	2	0,01	0,001	0,0001	30	50
	2,5	0,01	0,001	0,0001	30	50
	3	0,01	0,001	0,0001	30	50

2.2.1.1 Preparación de las probetas

Las dimensiones aproximadas de las muestras empleadas en la optimización del método DL-EPR fueron 20 mm x 10 mm x 3 mm como se aprecia en la Figura 2.2a, a las cuales se les practicó un orificio en uno de los extremos a los efectos de poder realizar la conexión eléctrica entre la probeta y el potencióstato. Todas las muestras fueron desbastadas con papeles abrasivos de carburo de silicio hasta una terminación superficial de 600; posteriormente cada muestra se pulió a 1 μm con pasta de diamante. Aunque el acabado superficial exigido para esta prueba es de 100 *grit* [7], el pulido espejo mejora la calidad de las micrografías obtenidas después de cada ensayo, permitiendo la determinación del tipo de ataque con mayor facilidad.

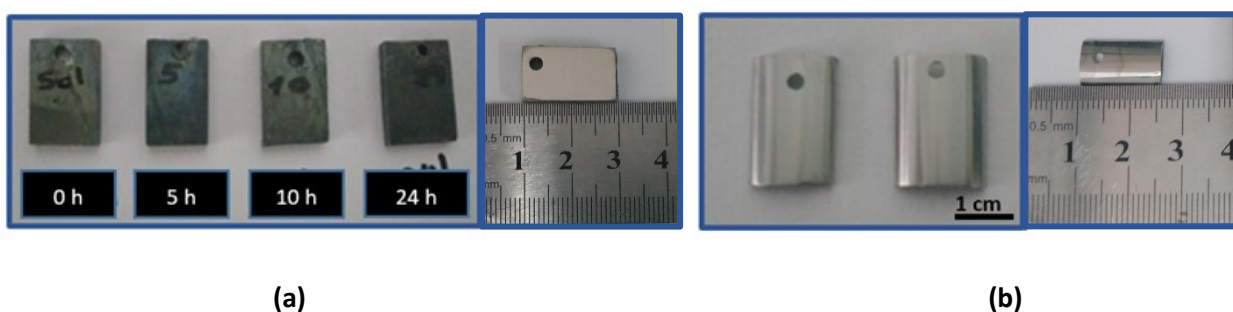


Figura 2.2. Probeta de corrosión utilizadas, a) probetas para ensayos DL-EPR de optimización, b) probetas a partir de tubo de aleación 690 para ensayo optimizado.

Un cable de cobre para el contacto eléctrico se unió al metal y se insertó dentro de un tubo de vidrio, Figura 2.3a. Luego se cubrió con resina epoxi este contacto, la sección posterior de las probetas y la sección frontal, de manera de dejar expuesta un área de aproximadamente 1 cm^2 . Las probetas así montadas fueron desengrasadas con acetona, enjuagadas con agua destilada y secadas con aire.

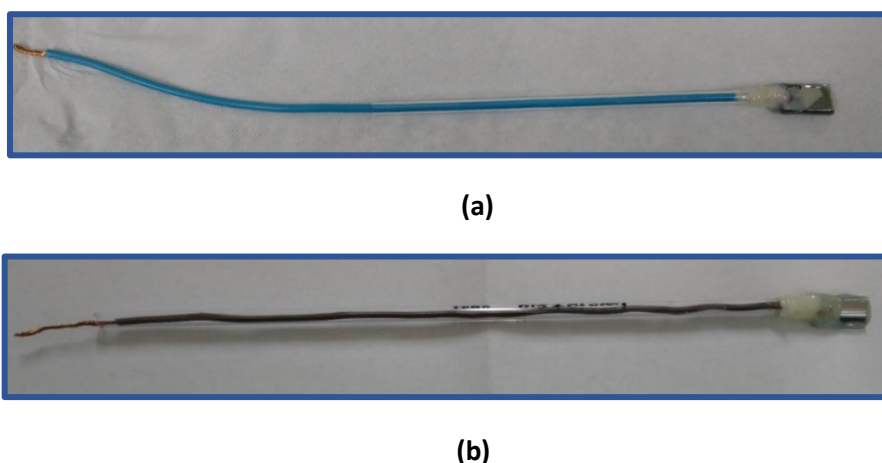


Figura 2.3. Probeta de corrosión ensamblada con resina epoxi con área expuesta de 1 cm^2 y cable como contacto eléctrico dentro de un tubo de vidrio, a) probeta para ensayos DL-EPR de optimización, b) probeta fabricada a partir de tubo de aleación 690 para ensayo optimizado.

En el caso del tubo de aleación 690 provisto por FAE se cortaron probetas a cuarto de caña de aproximadamente 15 mm de longitud y se siguió el procedimiento de armado de probetas descrito anteriormente, Figura 2.3b.

2.2.1.2 Celdas y equipos

Todos los ensayos se llevaron a cabo en una celda electroquímica de tres electrodos de un litro de capacidad, Figuras 2.4 y 2.5.

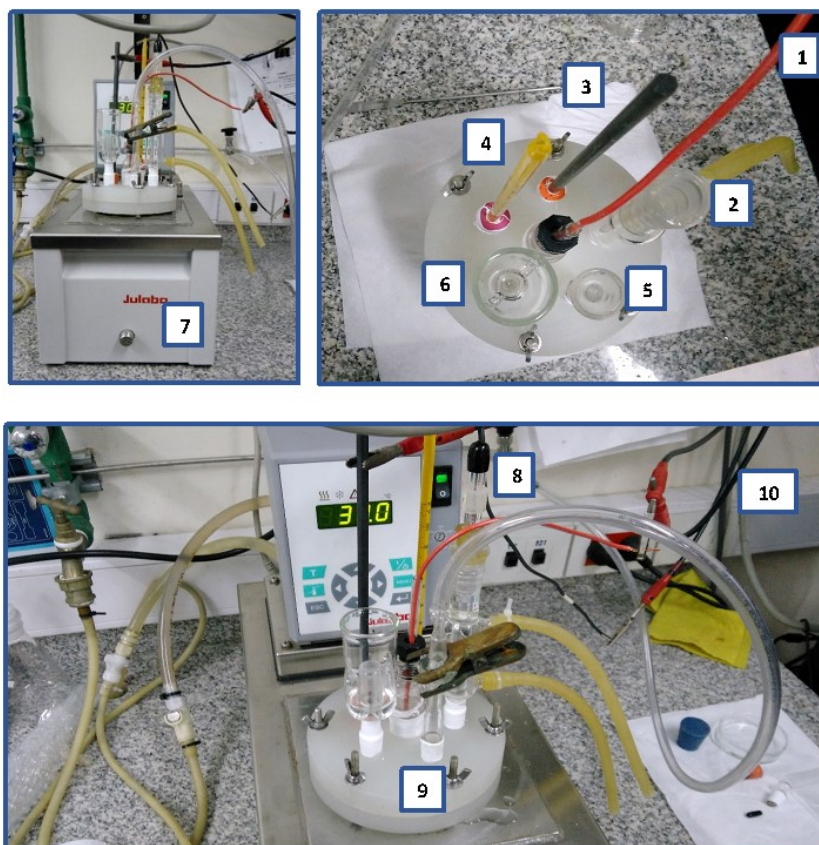


Figura 2.4. Celda electroquímica utilizada para realizar los ensayos DL-EPR a 30°C

1: Electrodo de trabajo 2: Capilar de Luggin 3: Contraelectrodo de grafito 4: Termómetro 5: Burbujeador de N₂ 6: Trampa de oxígeno 7: Termostato 8: Electrodo de referencia 9: Celda electroquímica 10: Conexión al potenciostato.

Se midieron los potenciales con un electrodo de referencia de sulfato mercurioso saturado, que tiene un potencial de 0,654 V por encima del electrodo normal de hidrógeno (ENH) a temperatura ambiente. La conexión del electrodo de referencia con la solución se realizó a través de un capilar de Luggin que fue refrigerado por agua a temperatura ambiente cuando se trabajó a 50°C. Para llevar a cabo los barridos potenciodinámicos se utilizó un potenciostato Solartron. La remoción del oxígeno disuelto en la solución se realizó mediante el burbujeo con N₂, comenzando una hora antes de cada ensayo y finalizando con la conclusión de éstos. Condensadores refrigerados por agua a temperatura ambiente

fueron utilizados para evitar la evaporación de la solución, en los ensayos a temperatura de 50°C, Figura 2.5. Al conducto de salida de nitrógeno se le colocó una trampa de agua a fin de evitar el ingreso de oxígeno a la solución. Se utilizó una barra de grafito como contraelectrodo. Mediante un baño termostático se alcanzaron las temperaturas deseadas en la solución.

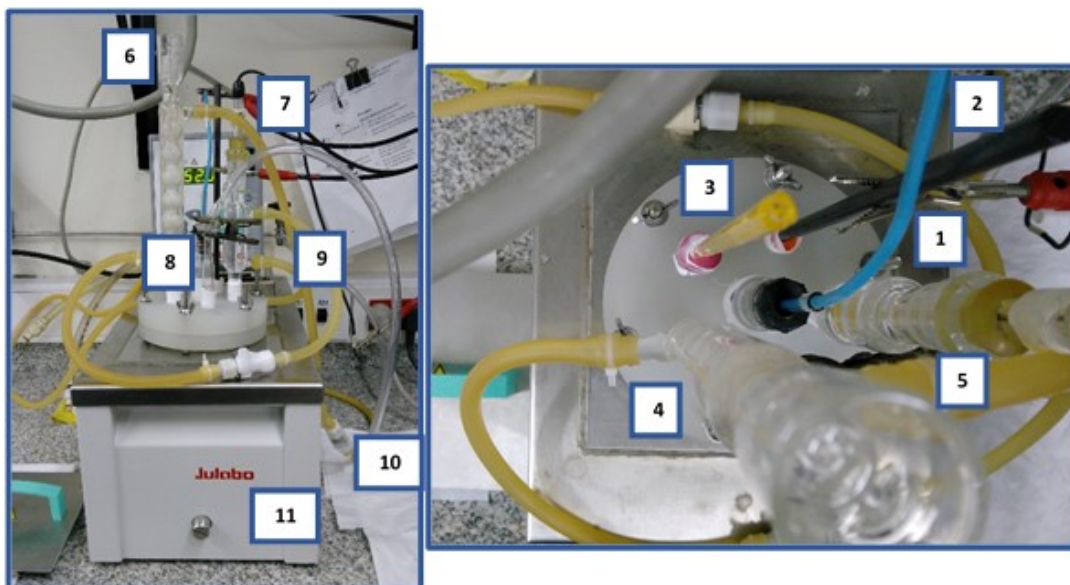


Figura 2.5. Celda electroquímica utilizada para realizar los ensayos DL-EPR a 50°C

1: Electrodo de trabajo 2: Contraelectrodo de grafito 3: Termómetro 4: Capilar de Luggin

5: Condensador 6: Trampa de agua 7: Electrodo de referencia 8: Burbujeador de N₂ 9: Entrada de agua de refrigeración 10: Salida de agua de refrigeración 11: Termostato.

2.2.1.3 Soluciones

Las soluciones de ácido sulfúrico (H₂SO₄) y tiocianato de potasio (KSCN) se prepararon utilizando reactivos de calidad analítica y agua ultrapura obtenida con un equipo Milli-Q-Plus (resistividad de 18 MΩ.cm a 25°C). Se analizaron siete concentraciones de ácido sulfúrico 0,01, 0,5, 1, 2, 2.5, 3 M. El KSCN fue añadido a la solución de ácido justo antes de comenzar el ensayo para evitar su descomposición [11]. La cantidad de KSCN requerida fue añadida como una alícuota desde una solución 1 M almacenada en un matraz protegido de la luz, minimizando así los errores incurridos en el peso de una pequeña cantidad de un sólido higroscópico. Luego de cada ensayo se descartó la solución y se lavó la celda con agua ultrapura para prevenir contaminaciones del medio del próximo ensayo.

2.2.2 ENSAYO DE PÉRDIDA DE PESO

El ensayo de Huey (norma ASTM A-262-Práctica C) consiste en exponer una probeta previamente pesada y de una superficie de 20 o 30 cm², a ácido nítrico concentrado en ebullición en un recipiente de vidrio con refrigerante a reflujo, durante 5 períodos de 48 horas cada uno, renovándose en cada ciclo el ácido [12].

Pero como se ve en los resultados (Figura 2.6) del estudio efectuado por Yamanaka et al [13] en aleaciones base níquel, para una concentración en volumen de cromo cercana al 30% en peso el ensayo de Huey no permite discriminar entre una muestra sensibilizada y una no sensibilizada, las velocidades de corrosión calculadas a partir de la pérdida de peso son muy similares en ambas condiciones. Por tanto, el ensayo Huey es insensible al empobrecimiento de cromo en borde de grano (GB) de aleación 690 debido a su alto contenido nominal de Cr.

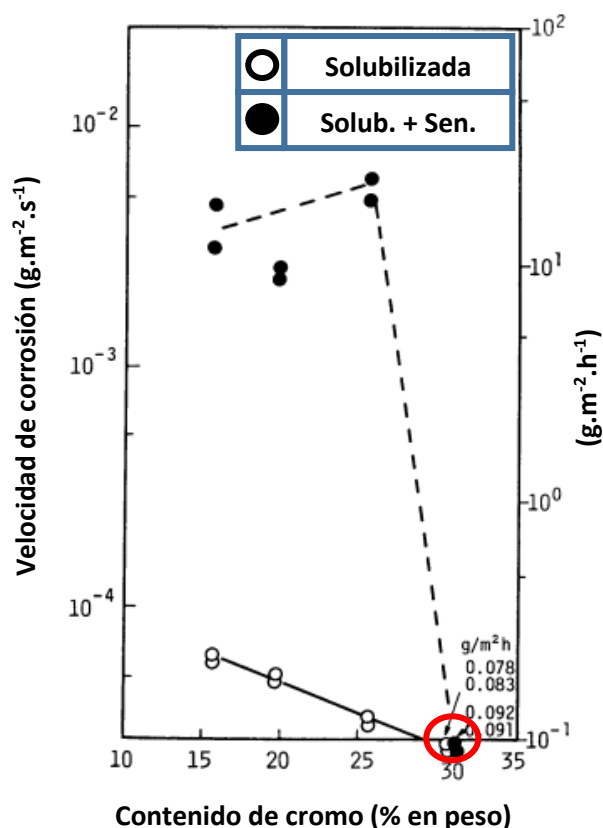


Figura 2.6. Efecto del contenido de cromo en la velocidad de corrosión de aleaciones 60% Ni – x%Cr (con a) tratamiento térmico de solubilizado total a 1100°C por 30 minutos seguido de un temple en agua, b) envejecido a 600°C por 1 hora) en el test de Huey (Tiempo de inmersión: 172,8 ks) [13].

Una de las alternativas para la modificación del ensayo de Huey, presentada por Yamanaka et al., fue seguida en este trabajo [13].

Las muestras de cada uno de los cuatro tratamientos térmicos estudiados fueron desbastadas con papel abrasivo 600 y se sumergieron durante 24 horas en solución 65% HNO₃ con 0,2 g/l de iones Cr(VI), adicionados como K₂Cr₂O₇. Los cupones se suspendieron de una cinta de Teflon, permitiendo una exposición de todas las caras al medio, Figura 2.7. Al finalizar el ensayo los cupones fueron lavados con agua destilada, secados y pesados en una balanza analítica para determinar la velocidad de corrosión.



Figura 2.7. Montaje para la realización del Test de Huey modificado.

La pérdida de peso durante el ensayo se normalizó por el área expuesta y el tiempo del ensayo de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\text{Ecuación (1) } \textit{Velocidad de corrosión (g/m}^2\text{h)} = \frac{m_i - m_f}{\textit{Área} * \textit{Tiempo de exposición}}$$

donde m_i es la masa inicial de la muestra y m_f la masa final luego de efectuado el ensayo de pérdida de peso.

En la Figura 2.8 se esquematiza el rol del Cr (VI) en la corrosión de aleaciones base níquel en ácido nítrico.

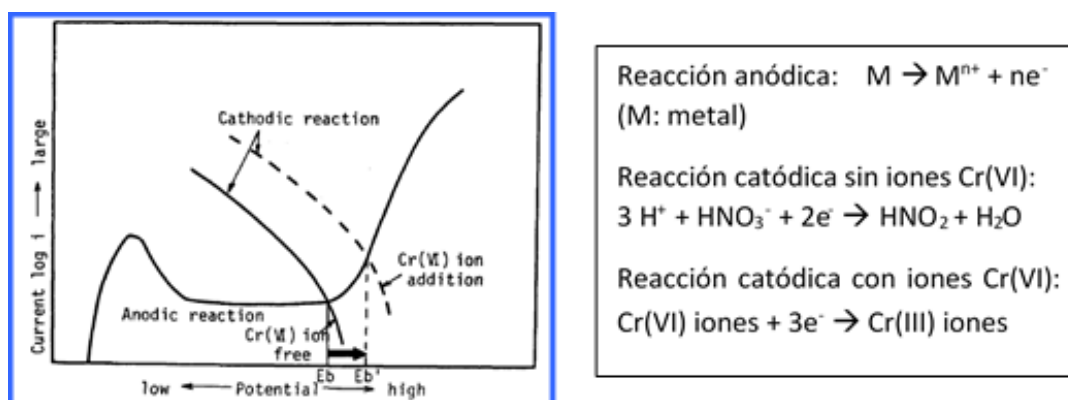


Figura 2.8. Ilustración esquemática para la explicación del rol de los iones Cr(IV) en la corrosión de aleaciones base níquel en ácido nítrico [13].

Una vez finalizados los ensayos, las muestras fueron examinadas mediante SEM, con el objeto de observar la morfología del ataque producido en la superficie.

2.2.3 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS)

La Espectroscopía de Impedancia Electroquímica, conocida como EIS (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*), es una técnica que permite el conocimiento de un sistema electroquímico a través de

su respuesta a una perturbación de potencial o corriente (generalmente sinusoidal) de pequeña amplitud. Esta técnica permite obtener información del sistema en estudio sin perturbar de manera irreversible el electrodo de trabajo, y posibilitando la detección de los procesos de relajación que tienen lugar en la interfase metal/electrolito [14,15]

La técnica consiste en la aplicación de una perturbación sinusoidal, generalmente de potencial eléctrico, al sistema estudiado y el registro de la respuesta en corriente. La impedancia (Z) se define como el cociente entre el potencial aplicado y la corriente medida [14]. Al variarse la frecuencia (f) de la perturbación de potencial en un amplio rango se obtiene un espectro de la impedancia del sistema. Este espectro suele representarse gráficamente como el módulo y la fase de la impedancia ($|Z|$ y ϕ , respectivamente) en función de la frecuencia (Diagrama de Bode), o como la parte imaginaria de la impedancia con signo cambiado ($-Z''$) en función de la parte real (Z') (Diagrama de plano complejo o de Nyquist).

Para interpretar el espectro de impedancia de un sistema se utiliza generalmente un modelo eléctrico apropiado que se ajuste a los datos experimentales (circuito equivalente). El ajuste del circuito equivalente proporciona información relevante del sistema tal como la resistencia óhmica, la resistencia de polarización, la capacitancia de la doble capa eléctrica, entre otros [15].

Con el objetivo de detectar una correspondencia entre el DOS y los parámetros de los estudios EIS, se efectuaron medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica para la aleación 690 en las cuatro condiciones metalúrgicas estudiadas en esta tesis. Las mediciones se realizaron utilizando un equipo Gamry Reference 600 empleando una celda electroquímica convencional de tres electrodos. El área expuesta del electrodo de trabajo fue de aproximadamente 1 cm^2 . Se utilizó un electrodo de referencia de sulfato mercurioso saturado y un contraelectrodo de platino. La solución de ensayo fue $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0,001 \text{ M KSCN}$ deaerada y la temperatura de 30°C , que son los parámetros que surgieron de la optimización de los ensayos DL-EPR. Se aplicó una onda sinusoidal de potencial de 10 mV de amplitud eficaz (RMS: *root mean square*) superpuesta al potencial de corrosión estable de la probeta alcanzado luego de 1 hora de inmersión, aproximadamente. Se midió la impedancia del sistema en el intervalo de frecuencias comprendido entre 100 kHz y 1 mHz , tomando 5 frecuencias por década equiespaciadas logarítmicamente.

2.2.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Las superficies de las muestras fueron examinadas con un microscopio SEM FEI Quanta 200, operado a 25 kV . Se realizaron observaciones de las probetas luego de ensayos electroquímicos y también luego de ataques metalográficos.

Las probetas utilizadas en observaciones metalográficas se pulieron mecánicamente con pasta de diamante ($<1 \mu\text{m}$). Posteriormente, a los efectos de revelar aspectos microestructurales, se sometieron a un ataque químico mediante la inmersión durante 1 minuto en solución Kalling N°2 (5 g de CuCl disuelto en 100 ml HCl + 100 ml de etanol) a temperatura ambiente, seguido de un enjuague en agua y una limpieza ultrasónica en etanol durante 2 minutos.

2.2.5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)

A los efectos de obtener los perfiles de empobrecimiento de cromo de las cuatro condiciones metalúrgicas de aleación 690 estudiadas en esta tesis se examinaron las muestras con un microscopio electrónico TEM Philips CM200. El empobrecimiento de cromo cerca de borde de grano fue estudiado usando un equipo EDS (espectroscopia de dispersión en energía de rayos X), acoplado al TEM.

Las muestras se prepararon utilizando electropulido tipo *twin-jet* con una solución de pulido consistente en HClO_4 (10%) y metanol (90%) bajo las condiciones de 600 mA, -28°C y $25 \text{ cm}^3/\text{s}$ de velocidad de flujo.

La principal condición que debe cumplir una muestra metálica para poder ser observada por TEM es poseer un espesor menor de 1000 \AA . Tal condición se logró llevando a cabo los siguientes pasos:

- Corte de la muestra a partir de la muestra inicial del material. Para ello se utiliza una cortadora de disco de diamante (Fig. 2.9) que trabaja a baja velocidad para, de este modo, cortar la muestra minimizando la deformación plástica.

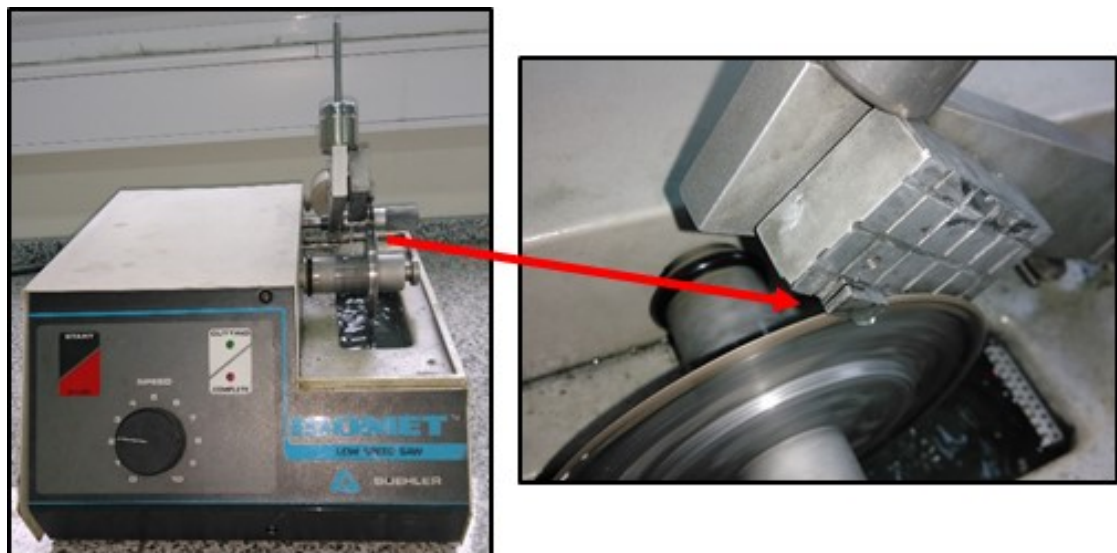


Figura 2.9. Proceso de corte de las muestras para TEM mediante una cortadora de disco de diamante.

- Desbaste de la muestra con lija de tamaño de grano decreciente: inicialmente se usa una lija de grano 120 llegando a un espesor aproximado de $300 \mu\text{m}$, seguida de una de grano 220 con

la que se homogeneiza el pulido. El proceso de desbaste continúa con lija de tamaño 600 dejando el espesor de la muestra en 100 μm . Para el desbaste se utilizó un soporte ilustrado en la Figura 2.10 a, donde se colocó la muestra con resina soluble para su inmovilización. Posteriormente se producen discos de 3 mm de diámetro con un dispositivo denominado “*Grid Punch*”, Figura 2.10 b.

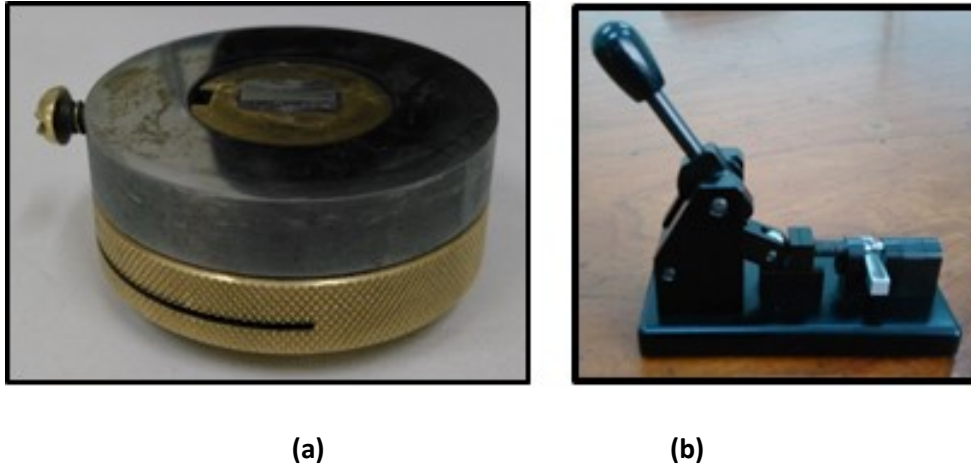


Figura 2.10. (a) Dispositivo para sujeción de muestra durante el desbaste, (b) *Punch* para corte de los discos de 3 mm de diámetro.

- **Electropulido:** mediante un electropulido se rebaja la sección central del disco obtenido en pasos anteriores hasta hacerlo transparente a los electrones (Figura 2.11). El electropulido se realizó con el sistema *double-jet*, en un equipo marca Struers con una celda modelo TenuPol 5 y con un electrolito de la siguiente composición: HClO_4 10 % en peso y metanol 90% en peso. Se realizó el electropulido con la sensibilidad de la celda fotoeléctrica al máximo y el flujo del electrolito en 4 (unidades arbitrarias del equipo), operando a una tensión de 20,5 V y temperatura del electrolito de -30°C (la cual fue alcanzada a través de la adición de nitrógeno líquido a la solución). El TenuPol 5 está equipado con una función de exploración única que se utilizó para definir el voltaje de pulido correcto para el proceso de adelgazamiento; a tales efectos, después de colocada la muestra en el soporte, se escaneó un rango de voltaje predefinido para determinar la curva de densidad de corriente. En dicho equipo la muestra es pulida de ambos lados simultáneamente, proporcionando así una estructura con un mínimo de deformación. Una vez producida la perforación el pulido es detenido automáticamente por el sistema detector de infrarrojos. Finalizado el electropulido la muestra en su respectivo soporte fue lavada en agua, alcohol y nuevamente agua a los efectos de eliminar cualquier residuo de la solución. La manipulación de las láminas delgadas se realizó con una pinza de punta muy fina para evitar deteriorar la muestra.

- Posteriormente las láminas delgadas así obtenidas se colocaron en un portamuestras con grilla a los efectos de preservarlas hasta su posterior observación en el TEM.

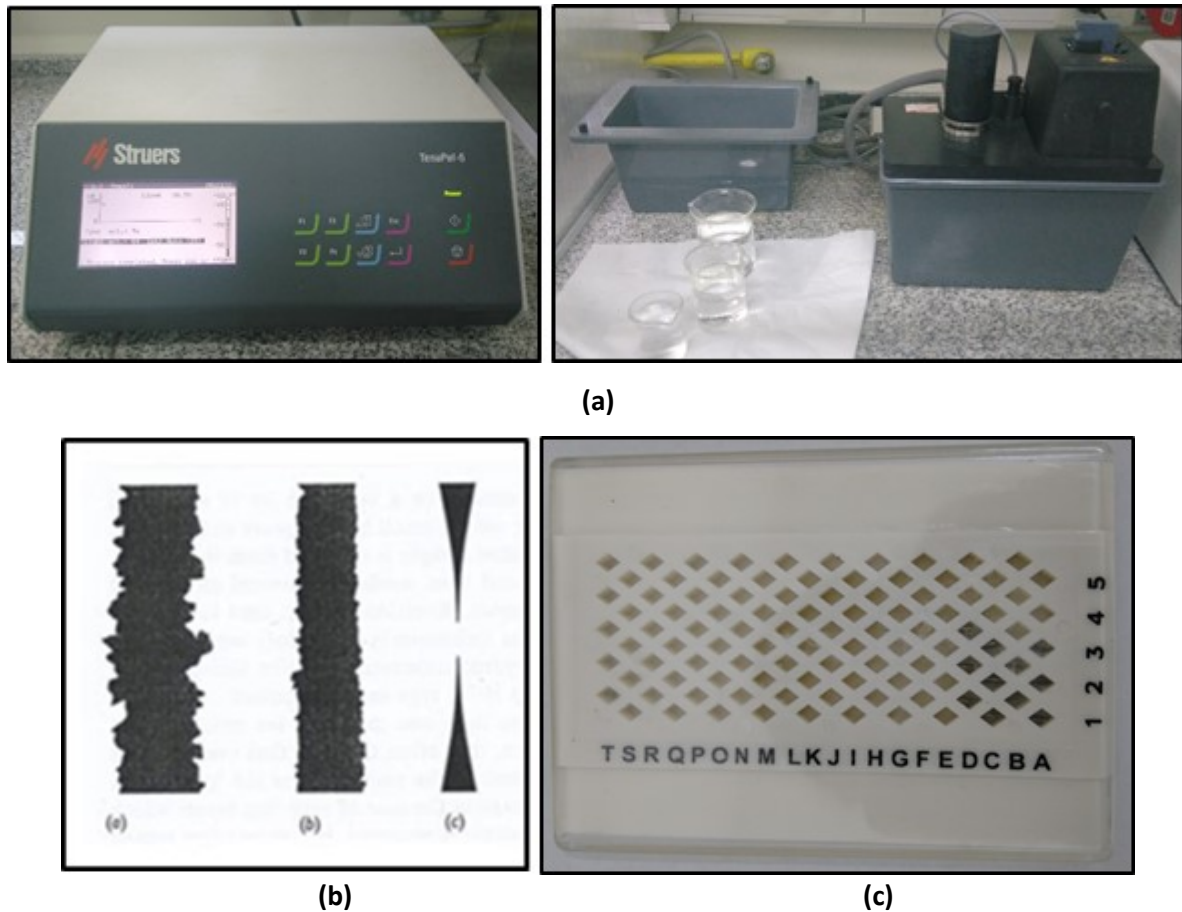


Figura 2.11. (a) Dispositivo utilizado para llevar a cabo el ataque, (b) Esquema de la reducción de sección de la muestra en tres pasos (a, b, c) mediante el ataque electroquímico, (c) Portamuestras con láminas delgadas obtenidas.

Las medidas EDS se realizaron en la región cercana a un borde de grano entre dos precipitados adyacentes y a lo largo de una línea recta perpendicular al borde de grano, similar al procedimiento adoptado por Kai y otros [2]. El tamaño del haz de electrones fue de aproximadamente 20 nm de diámetro. El espaciado entre dos puntos de ensayo fue de 50 nm. Se examinaron dos muestras para cada condición metalúrgica y en cada muestra se midieron dos áreas de borde de grano para cuantificar la composición química.

2.3 REFERENCIAS

- [1] EPRI, Guidelines for PWR Steam Generator Tubing Specifications and Repair. Volumen 2, Revision 1, Technical Report TR-016743-V2R1, 2006. <http://www.epri.com/abstracts/Pages/ProductAbstract.aspx?ProductId=NP-6743-LV3>.
- [2] J.J. Kai, G.P. Yu, C.H. Tsai, M.N. Liu, S.C. Yao, The effects of heat treatment on the chromium

- depletion, precipitate evolution, and corrosion resistance of INCONEL alloy 690, *Metall. Trans. A*. 20 (1989) 2057–2067. doi:10.1007/BF02650292.
- [3] S.Y. Jiao, M.C. Zhang, L. Zheng, J.X. Dong, Investigation of carbide precipitation process and chromium depletion during thermal treatment of alloy 690, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 41 (2010) 26–42. doi:10.1007/s11661-009-0082-0.
- [4] M.F. Maday, A. Mignone, M. Vittori, The application of the electrochemical potentiokinetic reactivation method for detecting sensitization in inconel 600. The influence of some testing parameters, *Corros. Sci.* 28 (1988) 887–900.
- [5] G.J. Abraham, R. Bhambroo, V. Kain, G.K. Dey, V.S. Raja, Comparing reactivation behavior of TIG and laser beam welded alloy 690, *J. Mater. Eng. Perform.* 22 (2013) 427–432. doi:10.1007/s11665-012-0249-5.
- [6] Y.F. Yin, R.G. Faulkner, Model predictions of grain boundary chromium depletion in Inconel 690, *Corros. Sci.* 49 (2007) 2177–2197. doi:10.1016/j.corsci.2006.10.022.
- [7] A.P. Majidi, M.A. Streicher, Potentiodynamic Reactivation Method for Detecting Sensitization in AISI 304 and 304L Stainless Steels, *Corrosion*. 40 (1984) 393–408. doi:10.5006/1.3593944.
- [8] G.H. Aydođdu, M.K. Aydinol, Determination of susceptibility to intergranular corrosion and electrochemical reactivation behaviour of AISI 316L type stainless steel, *Corros. Sci.* 48 (2006) 3565–3583. doi:10.1016/j.corsci.2006.01.003.
- [9] A. Turnbull, P.E. Francis, M.P. Ryan, L.P. Orkney, A.J. Griffiths, B. Hawkins, A Novel Approach to Characterizing the Corrosion Resistance of Super Duplex Stainless Steel Welds, *CORROSION*. 58 (2002) 1039–1048. doi:10.5006/1.3280793.
- [10] G28-02 Standard Test Methods for Detecting Susceptibility to Intergranular Corrosion in Wrought, Nickel-Rich, Chromium Bearing Alloys, (2008). doi:10.1520/G0028-02R15.Copyright.
- [11] A. Roelandt, J. Vereecken, A Modified Electrochemical Technique (Electrochemical Potentiokinetic Reactivation) for Evaluating the Susceptibility of Inconel 600 to Intergranular Corrosion, *Corrosion*. 42 (1986) 289–298.
- [12] ASTM Standard A262, practice C. Standard practices for detecting susceptibility to intergranular attack in austenitic stainless steel, (1986). doi:10.5006/1.3577832.
- [13] K. Yamanaka, T. Minami, K. Tokimasa, H. Nagano, Intergranular Corrosion Test Method for Nickel-based Alloy 690, *J. Japan Inst. Met.* 49 (1985) 125–133.
- [14] M.E. Orazem, B. Tribollet, *Electrochemical impedance spectroscopy*, Wiley, 2008.
- [15] E. Barsoukov, J.R. Macdonald, *Impedance spectroscopy : theory, experiment, and applications*, 2005.

CAPÍTULO 3. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE LA ALEACIÓN 690

3.1 INTRODUCCIÓN

Se estudió la microestructura del material empleado en esta investigación. La caracterización se ha utilizado a fin de evaluar el tamaño de grano y la variación microestructural de la aleación 690 sometida a diferentes tratamientos térmicos. Se analizaron perfiles de empobrecimiento de cromo cerca de borde de grano de muestras tratadas térmicamente bajo distintas condiciones para correlacionar la concentración de cromo en borde de grano con el grado de sensibilización de la aleación.

3.2 ALEACION 690. CARACTERÍSTICAS GENERALES

La Figura 3.1 presenta un corte de un diagrama de fases ternario Fe-Cr-Ni a una temperatura de 400 °C. La aleación 690, estudiada en la presente tesis, se encuentra en el campo correspondiente a la fase austenítica.

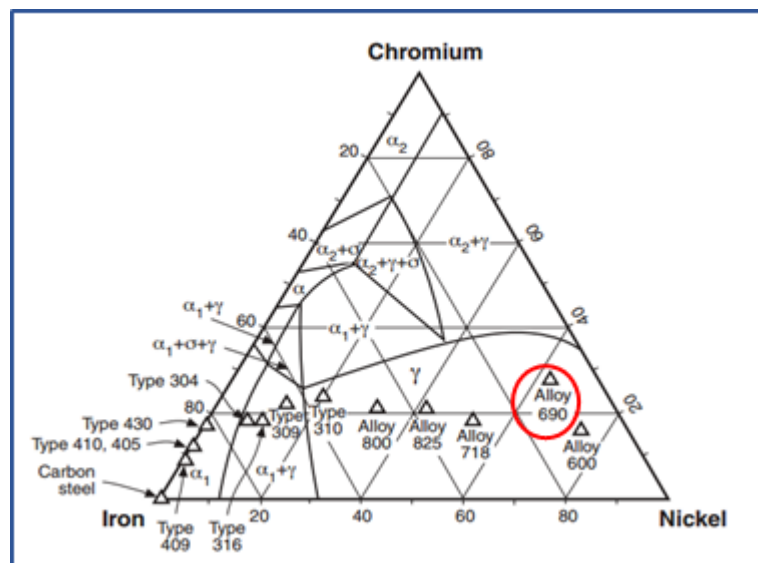


Figura 3.1. Diagrama de fases ternario de Ni-Cr-Fe en el que se muestra la ubicación de la aleación 690 en el campo austenítico a una temperatura de 400 °C [1].

Inconel 690 es marca registrada de Special Metals Corporation. Es una aleación base níquel con alto contenido de cromo y presenta una estructura austenítica fcc con un parámetro de red de 0,35 nm [2]. El alto contenido de Cr de aleación 690 y la base Ni le confieren una excelente resistencia a la corrosión en distintos medios y a altas temperaturas. Además, posee propiedades mecánicas favorables como una alta resistencia mecánica y un alto grado de estabilidad metalúrgica al no formar fases

intermetálicas frágiles (como la fase sigma) durante la exposición prolongada a temperaturas elevadas[3].

Los carburos cumplen tres funciones en las aleaciones base níquel. Ellas son: 1) para el caso de los carburos intergranulares, prevenir o retardar el crecimiento de grano y permitir la relajación de tensiones, 2) endurecen la aleación, si la precipitación es fina y ocurre dentro del grano y 3) retienen ciertos elementos que de otro modo, podrían causar inestabilidad de las fases presentes en servicio [4].

Los carburos comunes en las aleaciones base níquel son del tipo MC y $M_{23}C_6$ (donde M es un elemento metálico constituyente de la aleación). Los carburos MC, donde M es por lo general Ti, adoptan forma de glóbulos en borde de grano y dentro de los granos y según el tipo de ataque, son de color gris o lavanda cuando son observados en el microscopio óptico; mientras que los $M_{23}C_6$ precipitan en formas irregulares ya sean láminas, glóbulos, plaquetas y tienen mayor tendencia de hacerlo intergranularmente [5]. En general, los carburos MC son de alta temperatura y se forman durante la solidificación de la aleación dando lugar a una precipitación discreta y heterogénea de los mismos; mientras que los $M_{23}C_6$ precipitan a bajas temperaturas [4]. La mayoría de los carburos, entre ellos los $M_{23}C_6$, se forman a partir de la descomposición de los MC en reacciones en estado sólido [4,6]. Los carburos MC se forman en la etapa donde el metal está fundido y precipitan a partir de la solución sólida sobresaturada a temperaturas por encima de los 1038°C; mientras que los $M_{23}C_6$ lo hacen a temperaturas entre 550°C y 816°C [4,6].

Los carburos $M_{23}C_6$ (estructura fcc compleja, ya que si se eliminan los átomos de carbono, la estructura se aproxima a una tetragonal centrada en las caras) se forman en los bordes de grano, aunque ocasionalmente pueden precipitar en bordes de maclas y fallas de apilamiento [6]. Su estructura es fcc con un parámetro de red de 1,06 o 1,05 nm [2,7].

La aleación 690 forma una precipitación casi exclusiva de carburos tipo $M_{23}C_6$ ricos en cromo, mientras que la aleación 600 forma típicamente carburos M_7C_3 . La diferencia está en el efecto del contenido de cromo superior de aleación 690 respecto a su predecesora, que altera la estabilidad para los dos tipos de carburos [8].

Se ha encontrado que la resistencia a la corrosión de los tubos de generador de vapor (TGVs) de aleación 690 depende en gran medida de la distribución de carburos en su microestructura [9]. Vaillant et al. informaron que el buen comportamiento de la aleación 690 a la SCC en el agua del circuito primario depende fundamentalmente de que exista precipitación intergranular continua de carburos de cromo [7]. Respecto a esto, Bruemmer, sugiere que los carburos de cromo promueven el enromamiento de las fisuras, ya que actúan como fuentes efectivas de nucleación de dislocaciones;

por lo tanto, a mayor cantidad de carburos aumenta el número de fuentes de dislocaciones disponibles [1].

Durante el proceso de fabricación de los TGVs, el proceso de tratamiento térmico de aleación 690 incluye dos importantes etapas, denominadas solución sólida y tratamiento de precipitación de carburos o sensibilización. El principal propósito del tratamiento de solución sólida es obtener la estructura austenítica de una sola fase a través de la disolución de los carburos $M_{23}C_6$ en la matriz original. En el siguiente tratamiento térmico se logra una adecuada distribución de carburos en bordes de grano y una reducción en las tensiones residuales de trabajado en frío.

3.3 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL

3.3.1 Muestra As received (AR)

La microestructura de la aleación 690 en el estado AR es heterogénea en la distribución de tamaño de grano (Figura 3.2). Se identifican precipitados de TiN micrométricos, facetados y distribuidos aleatoriamente en la matriz, la determinación de los mismos se realizó mediante EDS, Figura 3.3.

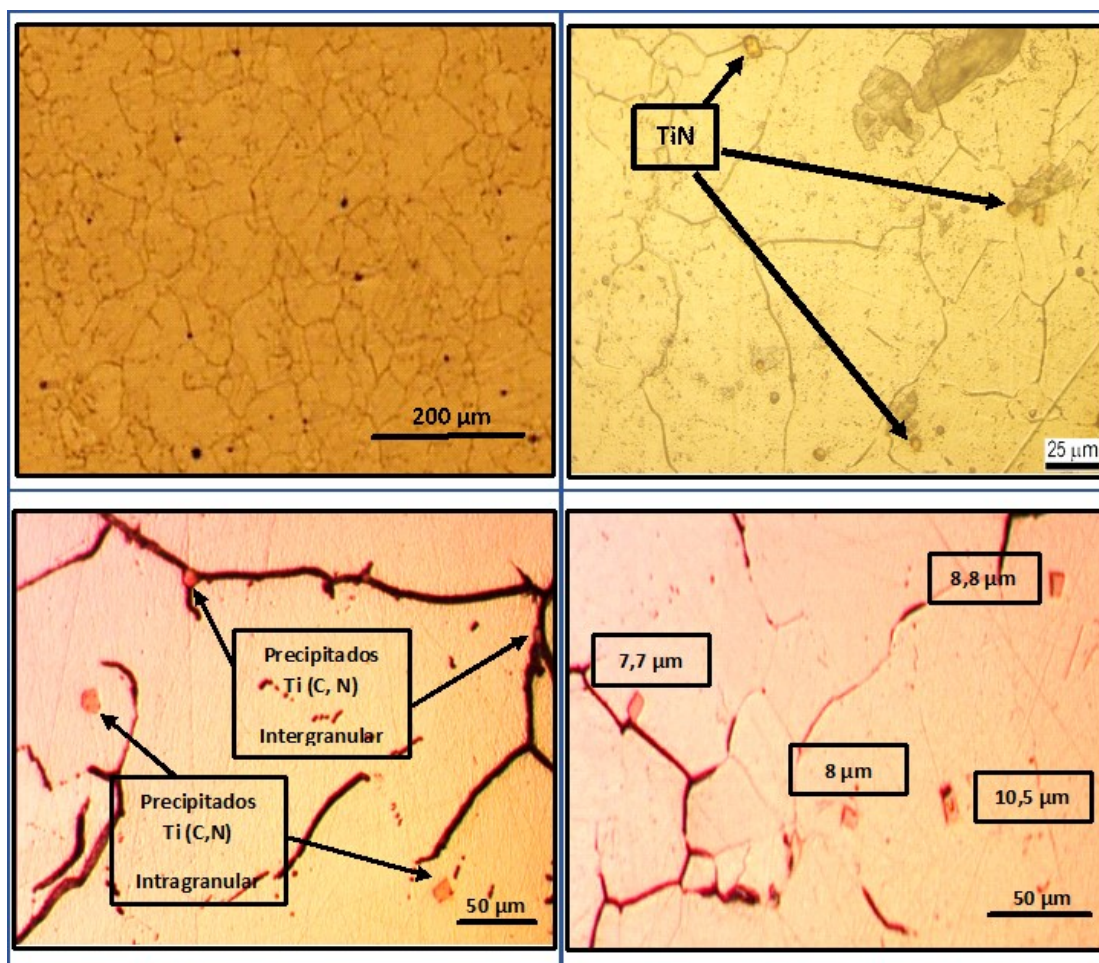


Figura 3.2. Micrografías ópticas de muestra As Received de aleación 690. Se pueden apreciar los precipitados de TiN de tamaño micrométrico, de geometría facetada y color dorado. Asimismo se identifican precipitados de carbonitruros Ti(C,N) distribuidos heterogéneamente dentro de los granos y en borde de grano.

Aparentemente, estos precipitados se desarrollan durante el proceso de fusión de la aleación y son fácilmente reconocibles por microscopía óptica debido a su color dorado. Su presencia ha sido reportada en la literatura para esta aleación [10]. Estos precipitados no se disuelven fácilmente durante los tratamientos de solubilización debido a su alta temperatura de precipitación [11].

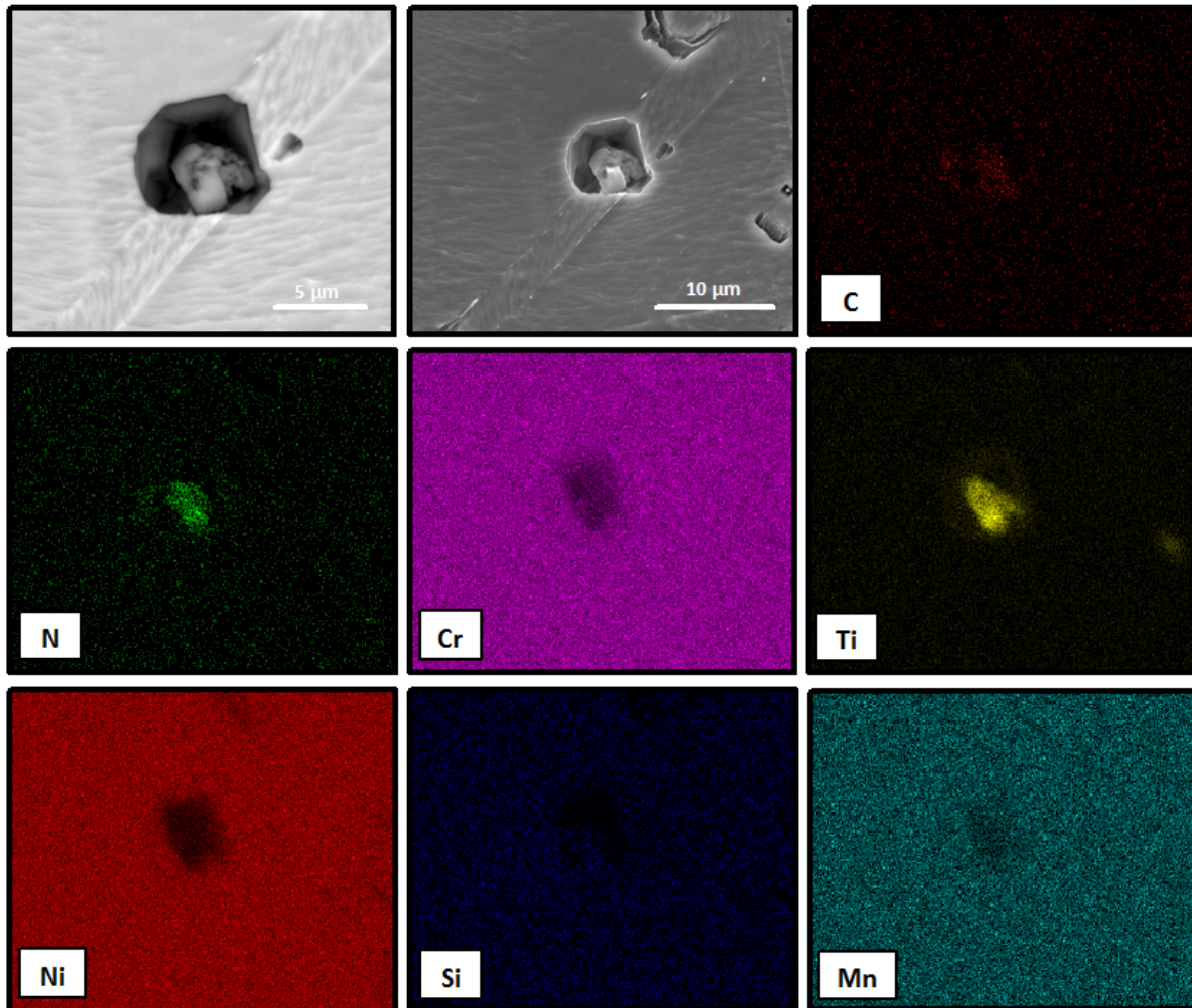


Figura 3.3. Mapeo de los elementos C, N, Cr, Ti, Ni, Si y Mn para determinar la composición de las inclusiones presentes en la microestructura de aleación 690. Se observa la correspondencia de la composición de dichas partículas con el Ti y el N.

Asimismo, se aprecian precipitados más pequeños y abundantes distribuidos heterogéneamente dentro de los granos y en borde de grano, Figura 3.4 que podrían corresponder a carburos de tipo MC, donde M correspondería a Ti; o a carbonitruros Ti (C, N).

Se evidencian además carburos nanométricos del tipo $M_{23}C_6$ distribuidos discretamente a lo largo del borde de grano, Figura 3.4.

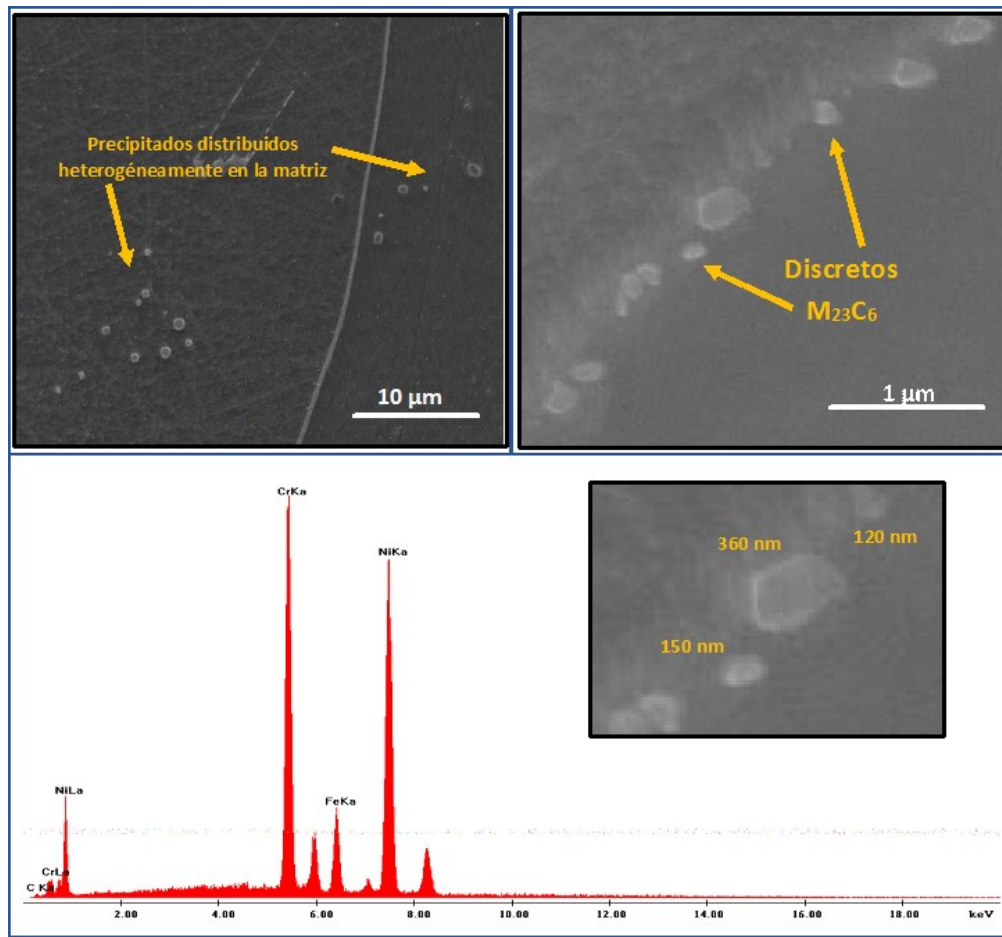


Figura 3.4. Micrografía SEM de muestra As received de aleación 690. Pueden apreciarse los precipitados de $M_{23}C_6$ en borde de grano. Dichos precipitados son redondeados y de menor tamaño que los nitruros. Se adiciona además el espectro obtenido con EDS de los precipitados en GB. Se observa el pico de Cr.

Estudios llevados a cabo por Hui Li et. [12] revelaron que los carburos intergranulares tienen una relación de orientación coherente con solo un lado de la matriz (Figura 3.5). El carburo crece preferentemente en la interfase incoherente, lo que conduce a una menor concentración de cromo en esta matriz lateral próxima al borde [13]. Por su parte, Lee et al. [14] encontraron que los carburos tienden a formarse en bordes de grano aleatorios de alto ángulo con una diferencia angular de 12° a 55° en la orientación, mientras que estaban ausentes en límites con ángulos menores a 12° . A medida que aumenta la desorientación entre dos granos adyacentes, la morfología de la precipitación tiende a cambiar de la forma puntual (*spot shape*) a la de placa con un incremento en el tamaño de la precipitación. Los comportamientos de la precipitación pueden ser explicados por la influencia de la energía del borde de grano.

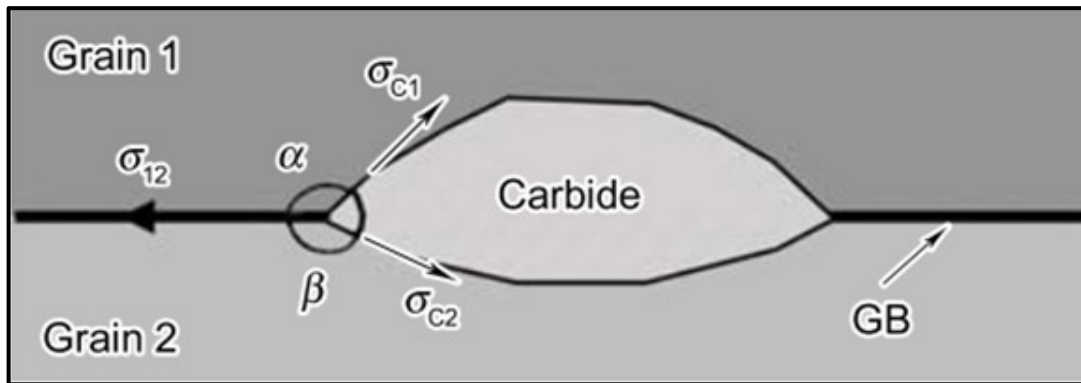


Figura 3.5. Ilustración esquemática de la morfología de la sección transversal del carburo precipitado en un borde de grano aleatorio. El carburo tiene una relación de orientación coherente con el grano 2, la energía del borde de grano es σ_{12} , la energía interfacial del carburo y de la matriz cercana son σ_{c1} y σ_{c2} , $\sigma_{c1} > \sigma_{c2}$ [13].

3.3.2 Muestras tratadas térmicamente (SA y SA+A)

El examen microestructural de las muestras tratadas térmicamente estudiadas en la presente tesis se realizó mediante microscopio óptico y microscopía electrónica de barrido, tal como se observa en la Figura 3.6.

Las micrografías ópticas revelan, para la aleación 690, una microestructura de granos equiaxiales con algunas maclas; esto es consistente con la temperatura de recocido relativamente alta utilizada (1100°C). El tamaño de grano promedio de la aleación estudiada es de aproximadamente 60 μm .

Tabla 3.1. Tamaño de grano ASTM [15] medidos para las diferentes microestructuras de la aleación estudiada

As received	Solubilizada total	SA + Envejecida 5 h.	SA + Envejecida 10 h.	SA + Envejecida 24 h.
ASTM 6,5	ASTM 5,5	ASTM 5,0	ASTM 5,0	ASTM 4,5
32 μm longitud promedio	46 μm longitud promedio	55 μm longitud promedio	55 μm longitud promedio	65 μm longitud promedio

El tratamiento térmico tuvo poco efecto en el tamaño de grano de esta aleación, tal como se aprecia en Tabla 3.1. El tamaño de grano cumple las especificaciones establecidas por el EPRI [16] para tubos de aleación 690; tamaños de grano mayores son inadecuados desde el punto de vista de resistencia a la fatiga mientras que tamaños de grano muy pequeños no son deseables ya que implicaría que la temperatura del recocido fue baja lo que no permitió disolver los carburos para disponer de carbono en solución para la precipitación intergranular posterior [16]. Por otro lado, un tamaño de grano muy chico no permitiría la adecuada precipitación de carburos de cromo en toda la superficie de los bordes de grano.

Los resultados de imágenes SEM de mayor magnificación revelan para la muestra recocida a 1100°C durante 25 minutos (solubilizada total) una estructura austenítica perfectamente homogeneizada, no se observan carburos a lo largo del borde de grano ni dentro de los granos (Figura 3.6a). Esto evidencia disolución total de todos los carburos originalmente existentes en la muestra AR.

Por otro lado, las muestras envejecidas a 716°C por 5 h y 10 h (Figuras 3.6b y 3.6c, respectivamente) muestran una precipitación de carburos continua y semicontinua respectivamente (posiblemente $M_{23}C_6$) en los bordes de grano y precipitación intragranular en algunas zonas. En la muestra envejecida por 24 h a 716°C (Figura 3.6d) se observan precipitados discretos en borde de grano de mayor tamaño que en las muestras envejecidas por 5 y 10 h, aunque en cantidad considerablemente menor. La morfología de los precipitados varía con el tiempo de tratamiento térmico y la temperatura, en acuerdo con estudios previos [2]. La morfología de precipitación de carburos en borde de grano observada concuerda con los resultados obtenidos por Jiao et al. [17] que al estudiar muestras de aleación 690 envejecidas a 715°C a distintos tiempos encontraron que el número de carburos incrementa con la duración del envejecimiento y alcanza el valor máximo a las 10 h.

El tratamiento de envejecido realizado condujo a un aumento significativo de la densidad de carburos de cromo en borde de grano en comparación con la microestructura AR. El envejecido produjo una precipitación continua de carburos en los bordes de grano, mientras que el material AR mostró precipitados discretos.

Las diferencias en la morfología y distribución de los precipitados depende de las condiciones del recocido final y del tratamiento térmico posterior [18].

Norrington et al. [19] investigaron la resistencia de aleación 690 a la corrosión intergranular (IGA) y a la corrosión bajo tensión intergranular (IGSCC) en agua de alta pureza conteniendo hidrógeno a 365°C. Revelaron que la resistencia de la aleación 690 a IGA e IGSCC mejora si la distribución de carburos es controlada de modo que los carburos en borde de grano sean continuos o semicontinuos y que existan pocos carburos intragranulares.

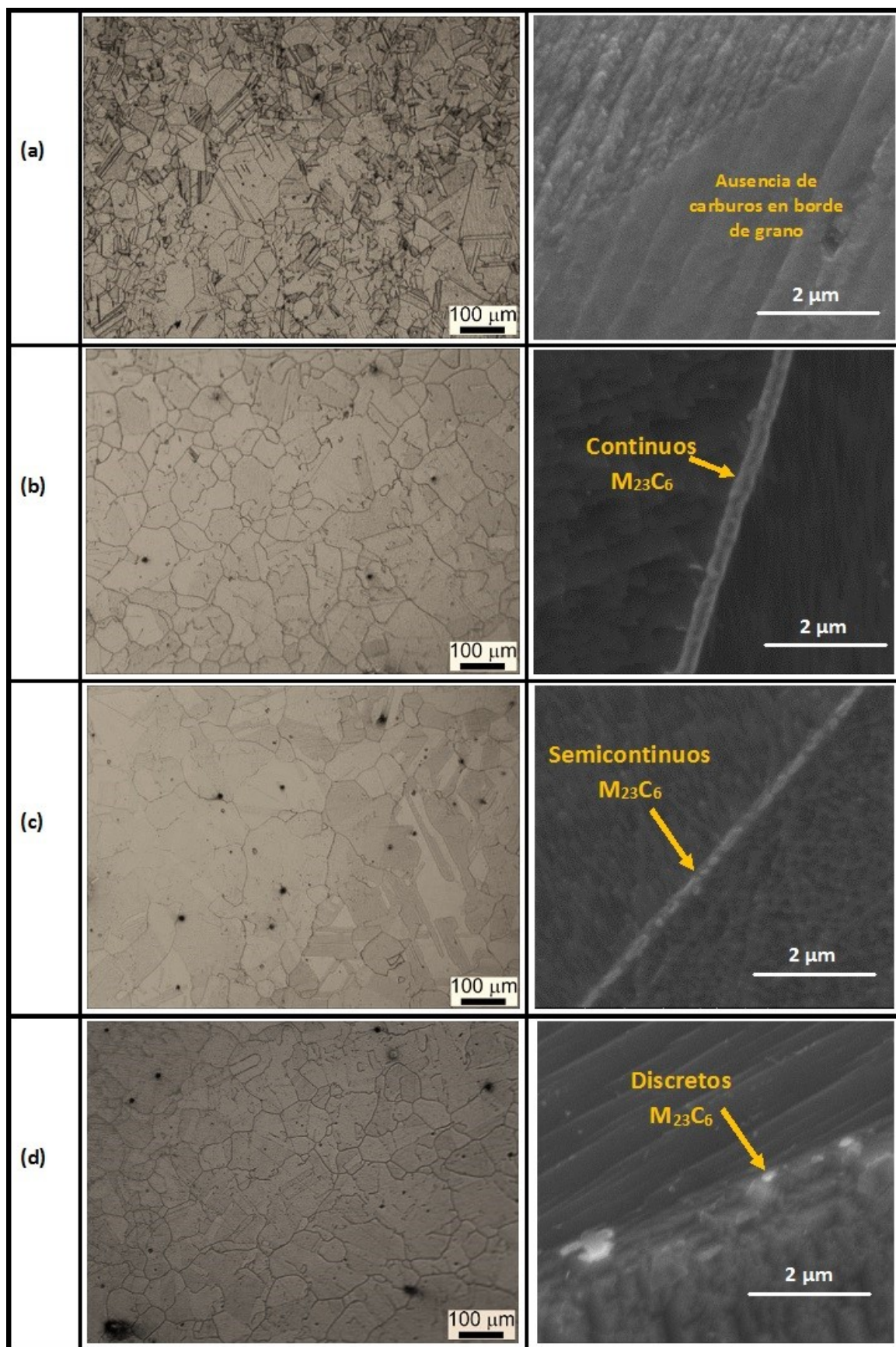


Figura 3.6: Micrografías ópticas (columna izquierda) y micrografías SEM (columna derecha) de muestras bajo las condiciones metalúrgicas estudiadas, a) solubilizada total, envejecida por b) 5 h, c) 10 h y d) 24 h a 716°C.

3.3.2.1 Morfología de los precipitados

Los carburos observados en las muestras de aleación 690 examinadas fueron identificados como $M_{23}C_6$ con una estructura cristalina fcc y un parámetro de red de 1.06 nm, mediante difracción electrónica de área selecta, Figura 3.7. Este tipo de carburo tiene una relación de orientación cubo a cubo con respecto a la estructura de la matriz austenítica fcc. El análisis EDS reveló que los carburos contienen una alta concentración de cromo (mayor a 75% en peso).

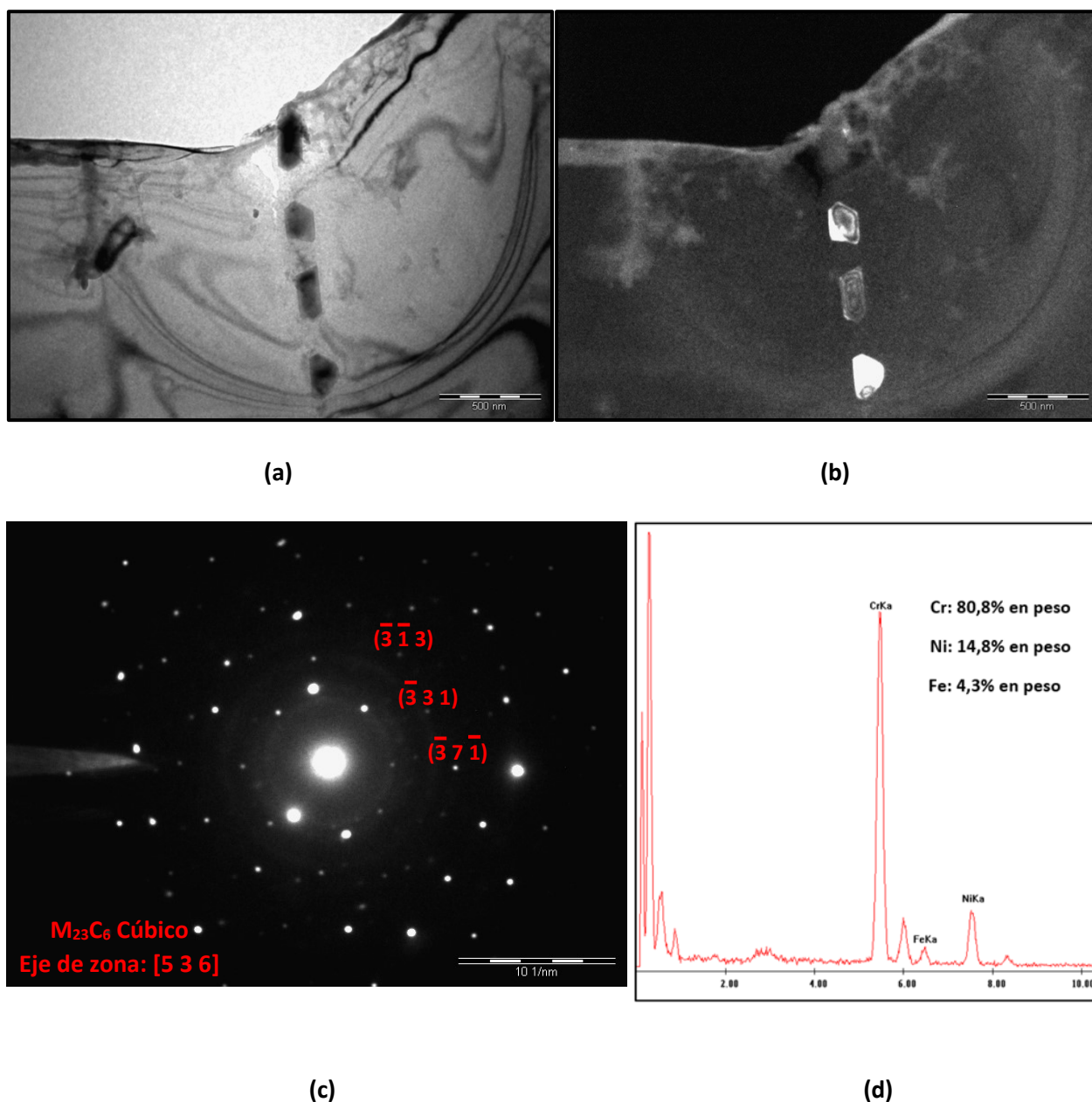


Figura 3.7: Identificación de los precipitados $M_{23}C_6$ en aleación 690 mediante a) imagen de campo claro, b) imagen de campo oscuro, c) difracción electrónica de área selecta (SADP) y d) análisis EDS.

En la Figura 3.8 se presentan micrografías TEM de los precipitados en borde de grano de las muestras de aleación 690 tratadas térmicamente a 716°C por varios períodos de tiempo.

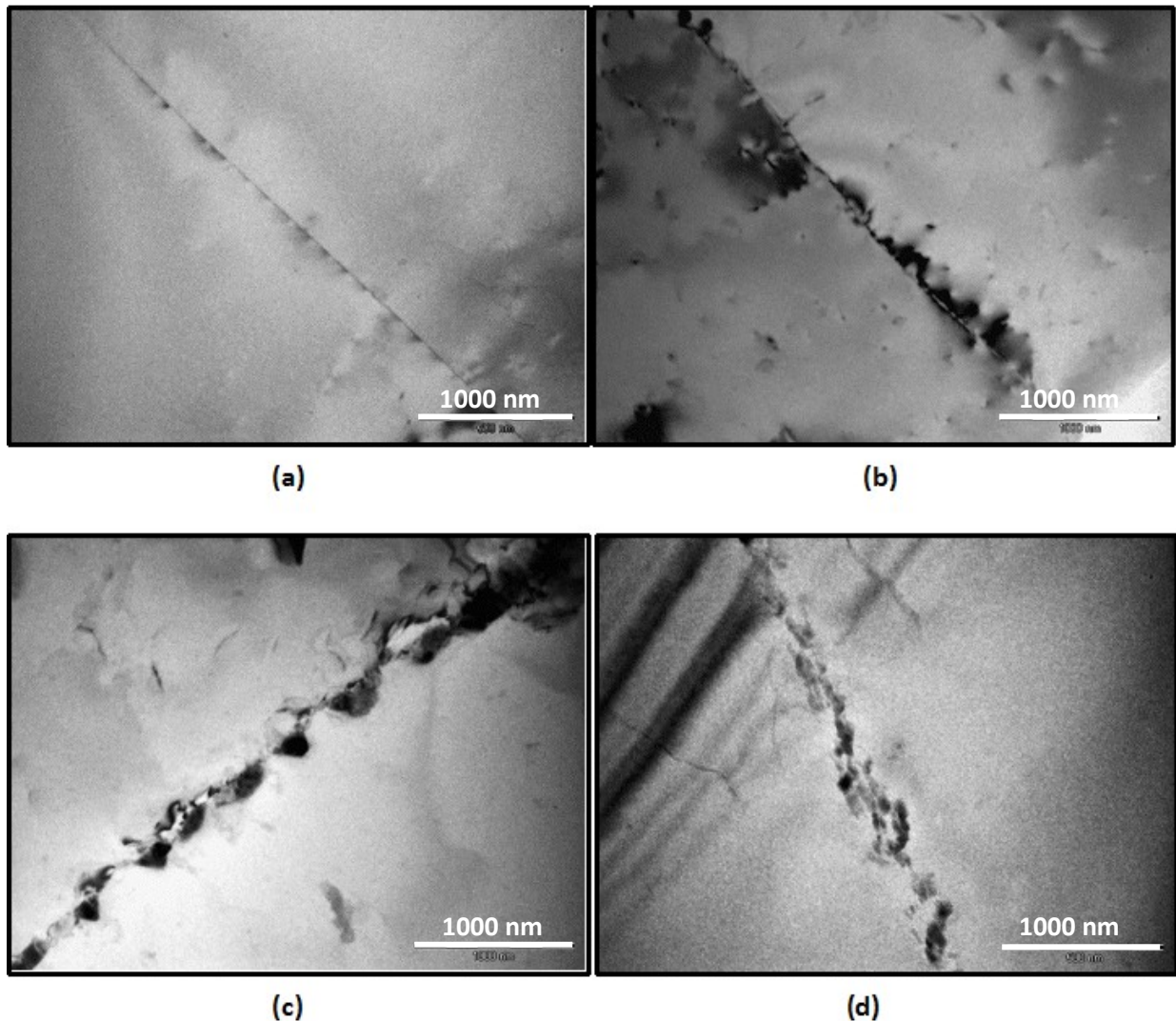


Figura 3.8. Micrografías TEM de muestras de aleación 690 tratadas térmicamente a 716°C por (a) 0 hs (b) 5 hs (c) 10 hs (d) 24 hs.

Se observa que la morfología varía con el tiempo del tratamiento térmico. En general, la morfología de los precipitados puede dividirse en cuatro categorías: finos y discretos, finos semicontinuos, grandes semicontinuos, gruesos y discretos [2]. En el caso de las muestras analizadas en esta tesis se identificaron carburos finos y semicontinuos para la muestra envejecida por 5 h y carburos grandes semicontinuos para el espécimen con un envejecimiento de 10 h, mientras que un sobre-envejecimiento de 24 h dio lugar a una morfología de carburos gruesos y discretos. Respecto a la muestra solubilizada total no se observaron carburos en las micrografías TEM, confirmando que todos los carburos originalmente existentes en la muestra AR se disolvieron en la matriz con el tratamiento de recocido.

El efecto del tratamiento térmico en la morfología de los carburos y la distribución de la concentración de cromo son críticos para la resistencia a ciertos submodos de SCC de la aleación 690. Se ha concluido

que el tratamiento térmico para mejorar efectivamente la resistencia de la aleación a ciertos submodos de SCC debe cumplir tres requisitos, a saber: 1) el carburo precipitado a lo largo de borde de grano debe estar distribuido en forma semicontinua o continua 2) la concentración de cromo en la zona empobrecida debe alcanzar un valor crítico, y 3) el carburo debe estar precipitado casi totalmente, de modo de asegurar que haya la mayor cantidad posible de carburos en el GB, evitando así una cierta cantidad de precipitación de carburo y que el cromo cerca de GB se vuelva a agotar cuando es envejecido a una temperatura más baja [17].

Tabla 3.2. Revisión de modelos de sensibilización adoptados en la literatura

Modelo	Descripción	Año	Referencia
Zener	Este modelo fue desarrollado para identificar la precipitación en borde de grano y la formación de zonas empobrecidas en cromo, basándose en procesos controlados por difusión.	1960	[20]
Hall & Briant	Este modelo fue desarrollado para determinar la concentración de cromo en la región de borde de grano.	1984	[21]
Was & Kruger	Se trata de un modelo termodinámico y cinético integrado para determinar la zona de empobrecimiento de cromo adyacente a los bordes de grano en aleaciones Ni-Cr-Fe	1985	[22]
Kai et al.	Realizaron una modificación al modelo propuesto por Was & Kruger adaptándolo para Inconel 690.	1989	[2]
Bruemmer	Este modelo fue desarrollado para predecir el grado de sensibilización basado en valores empíricos.	1990	[23]
Mayo	Este modelo semiempírico fue desarrollado para determinar la concentración mínima de cromo en los bordes de grano y el ancho medio de la zona empobrecida para tratamientos térmicos.	1997	[24]
Sahlaoui et al.	Este modelo difusional de dos etapas (descromización y recromización) se desarrolló para predecir los perfiles de cromo desde la precipitación de carburos durante el envejecimiento, en aleaciones Ni-Cr-Fe.	2002	[25]
Jiao et al.	Se construyó un modelo que tiene en cuenta el proceso dinámico intercorrelacionado entre la precipitación de carburo y la difusión química del cromo desde la matriz al borde de grano, sobre la base de la teoría clásica de nucleación, la ley de Kolmogorov–Johnson–Mehl–Avrami y la teoría de la difusión.	2010	[17]

La investigación relacionada con la sensibilización ha sido llevada a cabo extensivamente durante los últimos 50 años, Tabla 3.2. El modelado físico comenzó con la propuesta de que la zona de empobrecimiento de cromo es responsable de la sensibilización [23]. El modelado de la precipitación y crecimiento de carburos y el perfil de cromo de la zona empobrecida cerca del borde de grano está basado en propiedades termodinámicas y cinéticas. La velocidad de crecimiento de un precipitado que se forma en una matriz puede ser controlada por difusión en la matriz, por transporte a través de la interface o una combinación de ambos.

3.4 PERFILES DE EMPOBRECIMIENTO DE CROMO EN BORDE DE GRANO

Dos características importantes del perfil de cromo en borde de grano son: el ancho y la profundidad (mínimo % Cr) de la zona empobrecida en este aleante producida por la precipitación de carburos ricos en Cr y la composición, estructura y distribución de los carburos. La distribución de los carburos en borde de grano puede inducir un efecto mecánico donde pocos carburos causan una concentración de la tensión e incrementan así la susceptibilidad a SCC [26].

En la figura 3.8 se esquematiza el empobrecimiento de cromo en la región de borde de grano.

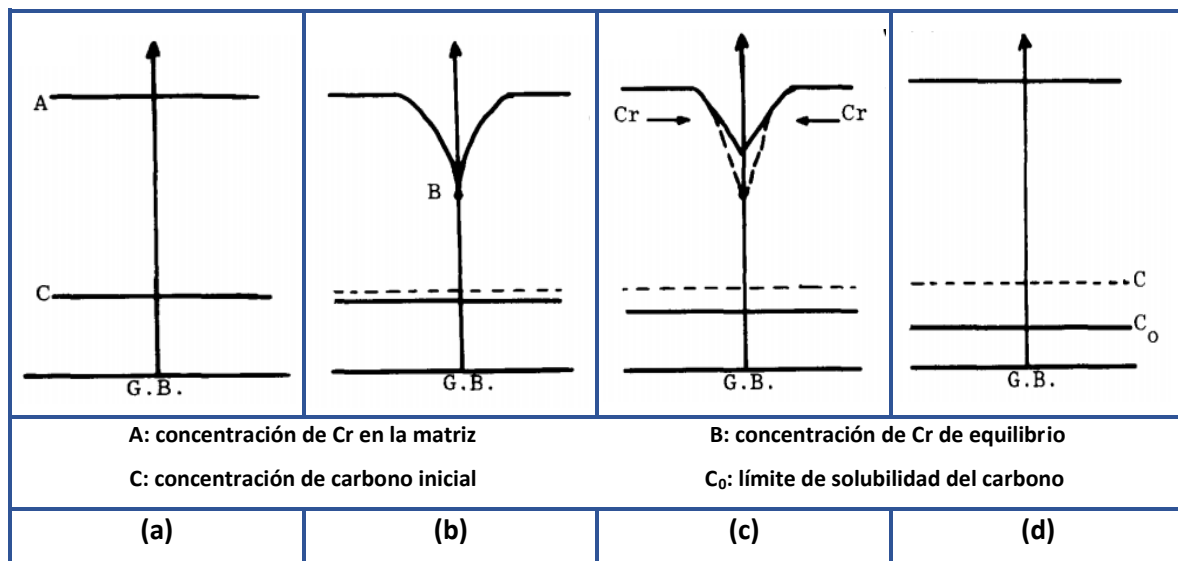


Figura 3.9. Diagrama esquemático del empobrecimiento de cromo y el consumo de carbono en la región de borde de grano durante los tratamientos térmicos [2].

Se parte de una solución sólida sobresaturada con concentraciones uniformes de elementos de aleación (Figura 3.9a). Durante los tratamientos térmicos subsiguientes, los átomos de carbono difunden mucho más rápido que otros elementos de aleación en la matriz; la actividad del carbono se asume uniforme en la matriz, la cual es determinada por el contenido inicial de carbono y la velocidad de consumo de carbono. Debido a que los átomos de cromo son relativamente fuertes formadores de carburos, la formación de carburos produjo una disminución de la concentración de cromo cerca del

borde de grano (Figura 3.9b), dejando un gradiente de concentración de cromo. Posteriormente a la formación de carburos y el empobrecimiento de cromo, los átomos de cromo difunden desde la matriz a la interfase carburo-matriz (Figura 3.9c). Este proceso de difusión controla la morfología del carburo y la evolución del perfil de empobrecimiento de cromo, hasta que la concentración de Cr alcanza un nuevo valor uniformemente distribuido (Figura 3.9d).

La precipitación de carburos ricos en Cr del tipo $M_{23}C_6$ en aleación 690 y su efecto en la química local ha sido examinada por Was & Angelieu [27] y Kai et al. [2]. En ambos estudios, la concentración de cromo local en la región de borde de grano en función del tiempo de envejecimiento a 700°C fue examinada y modelada, los datos de Kai et al. [2] se muestran en la Figura 3.10.

La precipitación inicial de $M_{23}C_6$ durante el envejecimiento de 1 a 10 h resultó en un significativo empobrecimiento de cromo (alcanzando valores cercanos a 20% en peso) adyacente al borde de grano. Con un envejecimiento adicional por 24 a 100 h, este empobrecimiento se redujo debido a la difusión del cromo desde el interior de los granos y al crecimiento retardado del carburo.

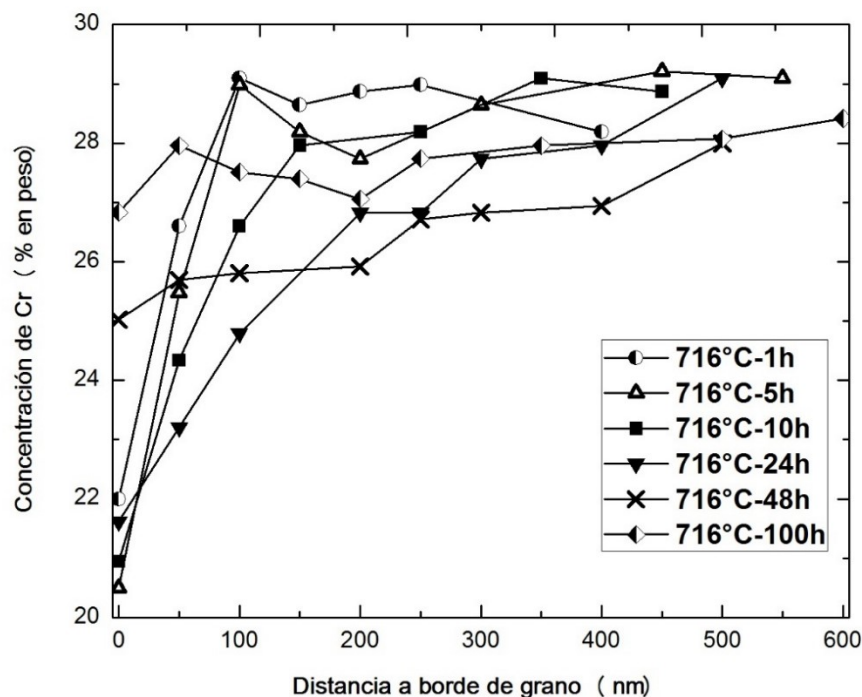


Figura 3.10. Evolución del perfil de concentración de cromo en aleación 690 que contiene 28,6 % en peso de cromo, adyacente al borde de grano debido a la precipitación de carburos $M_{23}C_6$ para muestras envejecidas a 700°C durante distintos tiempos. Datos extraídos de Kai et al.[2].

En esta tesis se efectuó el cálculo de los perfiles de cromo de la zona adyacente al borde de grano en aleación 690 como una función del tiempo de envejecimiento, utilizando el modelo cinético termodinámico desarrollado por Jiao et al.[17]. y los resultados se compararon con los datos medidos

en TEM-EDS. El modelo tiene en cuenta el proceso de precipitación de carburos y difusión de los átomos de cromo desde la matriz al borde de grano sobre la base de la teoría de nucleación clásica, la ley de Kolmogorv-Johnson-Mehl-Avrami y la teoría de difusión. Para el cálculo de los datos termodinámicos requeridos en el modelo se utilizó el software Thermo-Calc.

3.4.1 Cálculos termodinámicos con Thermo-Calc

A los efectos de examinar la estabilidad y composición esperada de las fases secundarias presentes en la aleación 690 se efectuaron cálculos termodinámicos usando el software Thermo-Calc con la base de datos “Ni-based Superalloys” (TCNI5) de la versión 2016b. La base de datos contiene parámetros termodinámicos como la energía libre de Gibbs de cada fase en función de la temperatura, presión y composición. Los cálculos, en términos generales, se basan en la minimización de las funciones de energía libre del sistema sujeto a restricciones definidas por el usuario para encontrar, por ejemplo, fracciones y composición de fases presentes cuando se logra el estado de equilibrio. Dichas variables pueden visualizarse, por ejemplo, como una función de la temperatura o de la composición media.

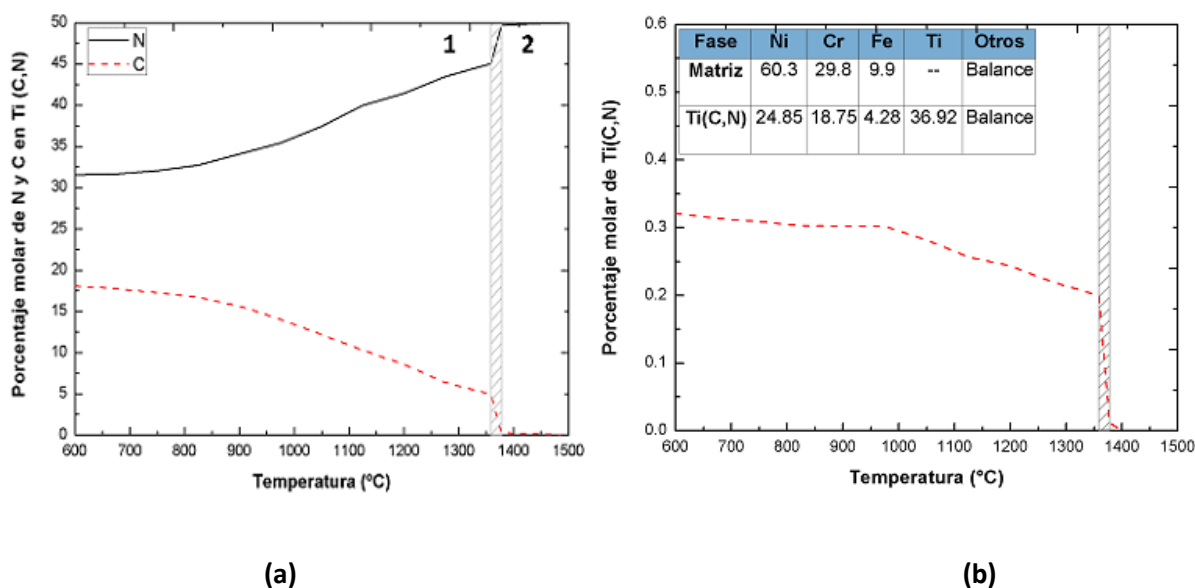


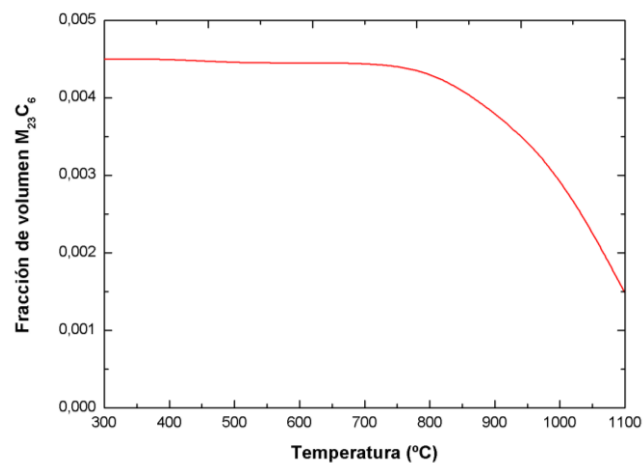
Figura 3.11. Predicciones Thermo-Calc para aleación 690. a) Contenido de N y C (% en peso) en Ti (C, N) en función de la temperatura, b) Fracción molar de Ti (C, N) en equilibrio en función de la temperatura. La temperatura para la fusión incipiente de la fase matriz se marca con el número 1 y para la fusión completa con el número 2. Las dos líneas verticales indican el intervalo de fusión de la fase matriz. La fase de Ti (C, N) es estable hasta y por encima de la temperatura de fusión completa de la matriz.

Estos cálculos están fuertemente limitados por la calidad de la base de datos utilizada, por lo que la elección de la misma resulta crítica. En el caso de TCNI5, la base de datos no incluye Mn, P y S. Sin embargo, estos elementos solo están presentes en pequeñas cantidades en la aleación estudiada y se supone que tiene poco efecto sobre la estabilidad de las fases de interés.

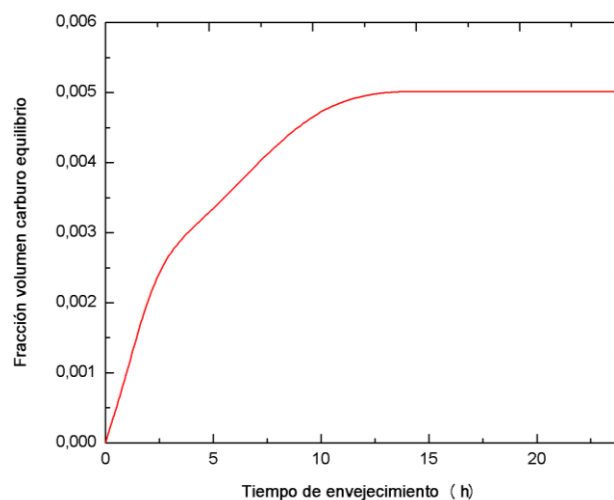
Los cálculos termodinámicos sugirieron que los precipitados intragranulares, usualmente referidos como TiN en la literatura, en realidad corresponden a un carbonitruro en equilibrio con la fase matriz en estado sólido.

En la Figura 3.11 se observa que se calculó que la fase de Ti (C, N) estaba completamente disuelta solo a temperaturas por encima de la temperatura de fusión. Esto pone en evidencia que una solución sólida completa de todos los elementos en la matriz no es posible para la aleación 690, por lo cual siempre habrá cierta fracción de TiN/Ti (C, N) no disuelto en la microestructura. Estos resultados son consistentes con la microestructura observada.

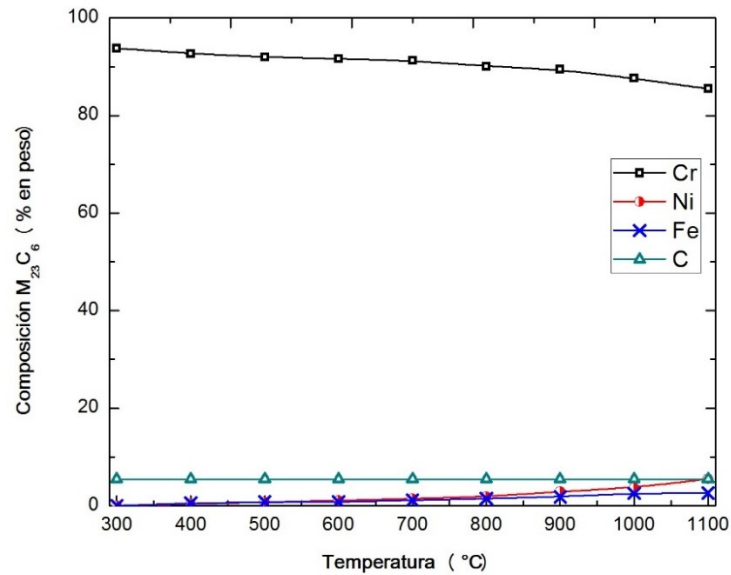
Como se muestra en Figura 3.12a la fracción volumétrica esperada de $M_{23}C_6$ (aproximadamente 0,005%) permanece relativamente constante durante el régimen de temperatura 350-750°C. La composición prevista de $M_{23}C_6$ indica una solubilidad del cromo en el carburo superior al 95% en peso en este rango de temperatura (Fig. 3.12c).



(a)



(b)



(c)

Figura 3.12. Predicciones Thermo-Calc para aleación 690 usando la base de datos TCNI 5 para (a) fracción de volumen de equilibrio de $M_{23}C_6$, (b) variación de fracción de volumen de equilibrio con el tiempo de envejecimiento a una temperatura de $716^{\circ}C$, (c) Composición de $M_{23}C_6$.

Bajo los siguientes supuestos: a) el único carburo presente es de la forma $M_{23}C_6$, b) el carburo forma una película continua de espesor uniforme a lo largo del borde de grano, c) existe una condición de equilibrio local en la interfase carburo-matriz, d) la actividad del carbono es uniforme, dado que el coeficiente de difusión del carbono es varios órdenes de magnitud mayor que el del cromo, e) no se tiene en cuenta la interfase móvil entre el carburo y la matriz, f) no se intenta explicar la nucleación de carburo ni el tiempo de incubación; y utilizando las predicciones de Thermo-Calc para el cálculo de las variables de la ecuación de distribución de concentración del cromo (Ecuación 3.1) del modelo cinético termodinámico se calcularon los perfiles de empobrecimiento de cromo para aleación 690 tratada térmicamente a $716^{\circ}C$ durante 5, 10 y 24 h.

$$\text{Ecuación 3.1} \quad C_{Cr}(x, t) = C_{Cr}^i(t) + \left(C_0(Cr) - C_{Cr}^i(t) \right) \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right)$$

donde x es la distancia al borde de grano, t es el tiempo de envejecimiento, $C_{Cr}(x, t)$ es la concentración de cromo a una distancia x del borde de grano para un tiempo de envejecimiento t , $C_{Cr}^i(t)$ es la concentración de cromo en borde de grano o en la interfase entre el carburo y la matriz, $C_0(Cr)$ es la concentración inicial de cromo en aleación 690 antes de someterla al tratamiento térmico y D es el coeficiente de difusión del cromo de la aleación.

De acuerdo al modelo de Yin [28] la relación entre la concentración de Cr en el GB y la concentración promedio de cromo Cr en el volumen de grano durante la precipitación de carburos se puede obtener por:

$$\text{Ecuación 3.2} \quad C_{Cr}^i(t) = \frac{C_{am} * V - k C_0(Cr)}{V - R}$$

donde C_{am} es la concentración promedio de cromo en el grano; $k = \left(\int_0^a \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) dx \right)^3$ es función de la distancia y el tiempo; $V = (1 - f_v) V_0$ es el volumen de la matriz excepto el carburo en un solo grano; y $V_0 = a^3$ es el volumen de un solo grano.

Suponiendo $C_{car}(Cr)$ invariable con el tiempo de envejecimiento, C_{am} puede ser obtenida en la base de f_{car} , (fracción molar de carburo precipitado) de acuerdo a la conservación de masa del cromo, por:

$$\text{Ecuación. 3.3} \quad C_{am} = \frac{C_0(Cr) - f_{Car} C_{Car}(Cr)}{1 - f_{Car}}$$

3.4.2 Resultados de perfiles de empobrecimiento de cromo para la aleación estudiada

La Figura 3.13 muestra los perfiles de empobrecimiento de cromo para las cuatro condiciones metalúrgicas estudiadas, comparando los datos medidos en TEM-EDS con los resultados calculados del modelo cinético termodinámico. Las barras de error expresadas en todos los datos medidos incluyeron tanto las incertidumbres estadísticas (tales como la desviación estándar, la variación del tamaño de grano) como los errores sistemáticos (a saber, efecto del tamaño de spot, ensanchamiento del haz, desviación de la imagen) [2]. En el caso de la muestra envejecida por 5 h no se pudo cuantificar la concentración de cromo de 0 a 100 nm de distancia de borde de grano dado que presenta carburos muy finos y próximos entre sí, dificultando la focalización del haz y obteniendo con el spot de 20 nm utilizado resultados poco precisos que no solo incluyeron la concentración correspondiente a la zona sino también la de la matriz o del carburo.

A partir de la comparación entre los perfiles de cromo medidos y los resultados calculados (Fig. 3.13), se observó claramente que existe una concordancia razonable entre ambos, lo que indica que la variación de cromo en la región de borde de grano se puede predecir con este modelo, en consistencia con los resultados obtenidos por Jiao et al [17].

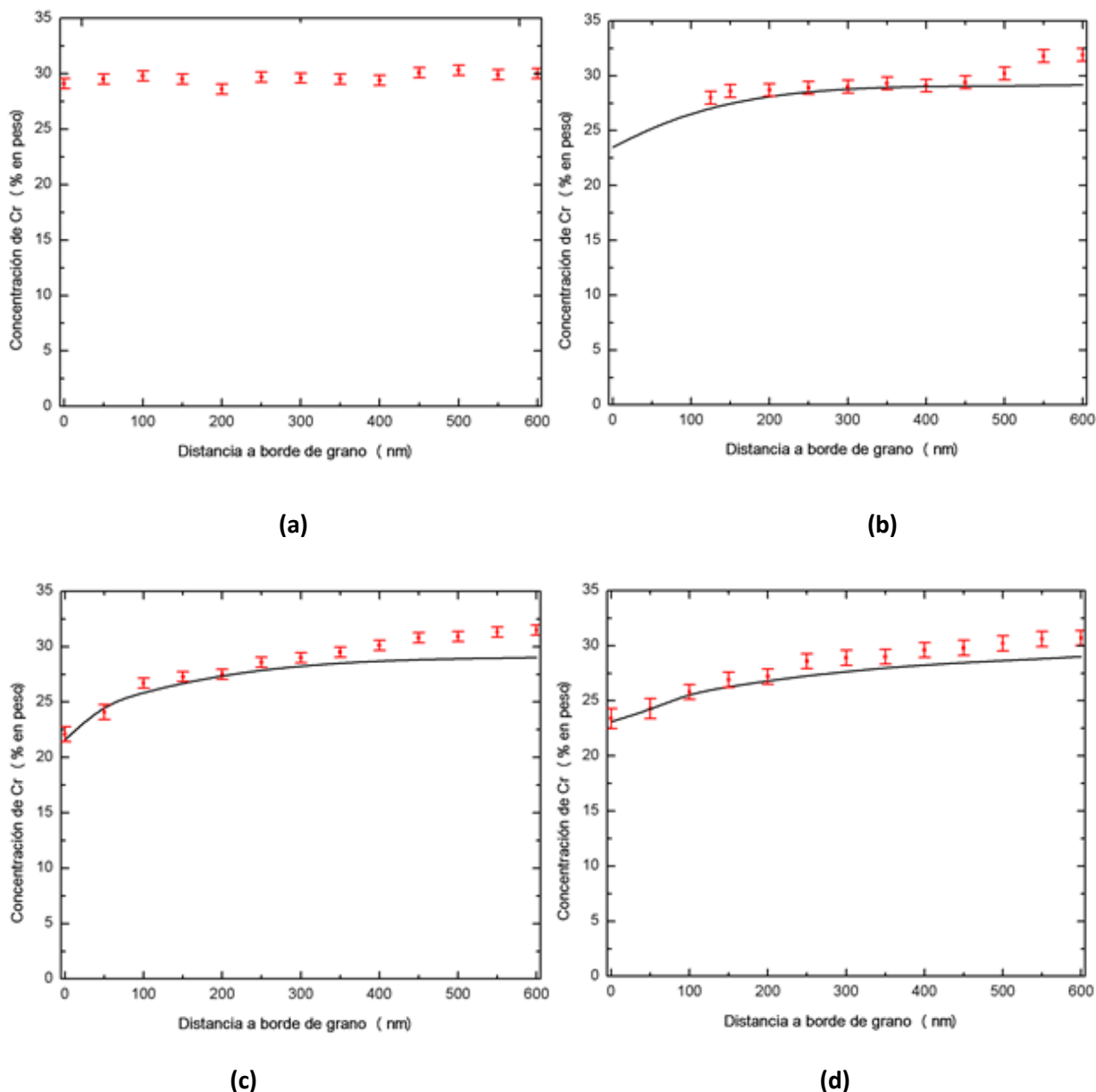


Figura 3.13. Perfiles de empobrecimiento de cromo en el área de borde de grano, comparación entre los resultados medidos y los resultados calculados para muestras tratadas térmicamente a 716°C por, (a) 0 h, (b) 5 h, (c) 10 h y (d) 24 h. Las líneas indican los resultados Cr calculados con el modelo y los símbolos los datos medidos.

Hubo una pequeña discrepancia en la concentración mínima de cromo en el equilibrio entre los resultados medidos y los resultados calculados (Figura 3.13), esto puede ser explicado ya que el modelo asume que el equilibrio termodinámico fue alcanzado instantáneamente en el borde de grano, lo cual podría verse obstaculizado por la cinética de nucleación [17,22].

La figura 3.14 muestra como varían la concentración mínima de cromo en borde de grano y el ancho de la zona empobrecida en cromo en función del tiempo de envejecimiento a 716°C. El ancho de la zona empobrecida fue calculado (tanto para el perfil medido como para el calculado por modelo) como

el ancho total a la mitad del máximo (FWHM, *full width at half maximum*) es decir el ancho correspondiente a una concentración de Cr de:

$$\text{Ecuación 3.4} \quad C_{FWHM} = C_{\min} + \frac{(C_{Bulk} - C_{\min})}{2}$$

donde C_{\min} es la mínima concentración de Cr en borde de grano y C_{Bulk} es la concentración de Cr en el volumen de grano.

Los resultados muestran que la concentración de cromo mínima en el borde de grano fue una función del tiempo de envejecimiento. La concentración mínima decrece primero y luego incrementa con el aumento del tiempo de envejecimiento (Figura 3.14a). Esto es consistente con los estudios llevados a cabo por Kai et al [2] y Jiao et al.[17] en la aleación 690. Estudios similares realizados en aceros inoxidable [29] y aleación 600 [30,31] muestran un comportamiento similar, aunque con menores concentraciones mínimas de Cr en borde de grano debido al menor contenido nominal de Cr de estas aleaciones.

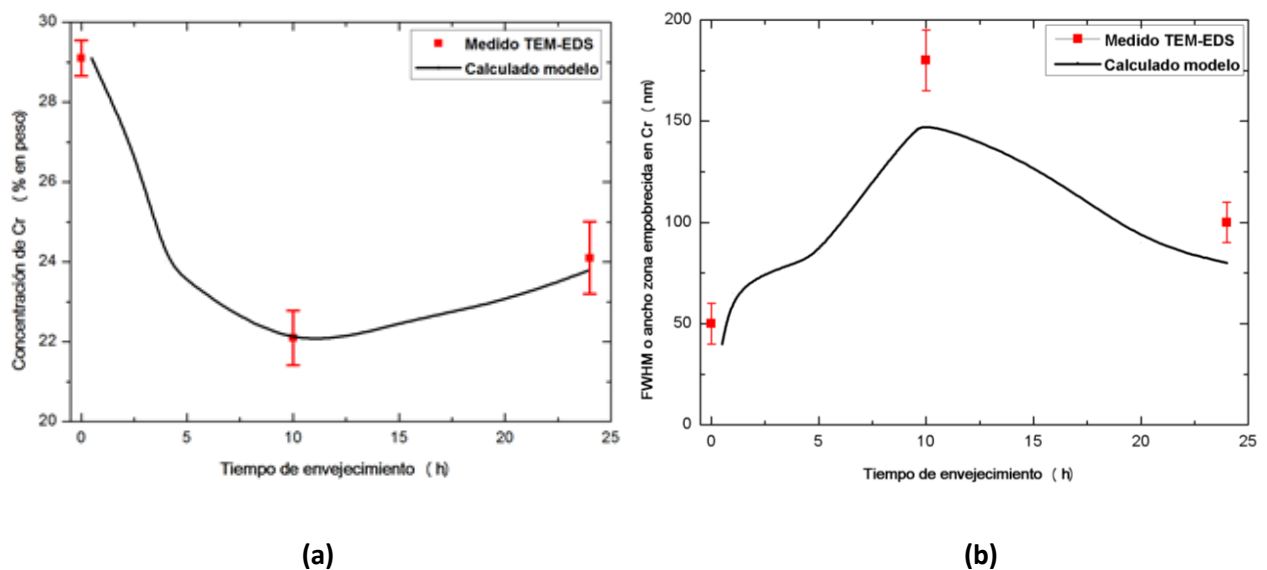


Figura 3.14. Variación de: a) concentración de cromo en borde de grano, b) FWHM o ancho de la zona empobrecida en Cr; en función del tiempo de envejecimiento para una temperatura de 716°C.

Respecto al ancho de la zona empobrecida en cromo, la Figura 3.14b revela que también es una función del tiempo de envejecimiento, incrementando primero hasta alcanzar un máximo a 10 horas de envejecimiento y luego decreciendo para tiempos mayores.

Se observó que la concentración mínima de cromo (22,1 % en peso) fue alcanzada para la muestra envejecida por 10 h, asimismo el máximo ancho de la zona empobrecida en Cr se verificó también para esta muestra. Por lo tanto, como el DOS del método DL-EPR se correlaciona con estos parámetros un tiempo de envejecimiento de 10 h debería presentar el mayor grado de sensibilización.

3.5 REFERENCIAS

- [1] J. Peter, Steam Generator Reference Book, Revision 1, TR-103824s-V1R1 - Technical Report - Electric Power Research Institute, 1994.
- [2] J.J. Kai, G.P. Yu, C.H. Tsai, M.N. Liu, S.C. Yao, The effects of heat treatment on the chromium depletion, precipitate evolution, and corrosion resistance of INCONEL alloy 690, *Metall. Trans. A*. 20 (1989) 2057–2067. doi:10.1007/BF02650292.
- [3] Inconel 690. www.specialmetals.com/documentos/Inconel%20alloys%20690.pdf, (n.d.).
- [4] M.J. Donachie, S.J. Donachie, SUPERALLOYS A Technical Guide Second Edition, (2001). www.asminternational.org (accessed November 13, 2016).
- [5] ASM Handbook. Volume 4: Heat treatment. 3era Edición, 2001. doi:10.1016/S0026-0576(03)90166-8.
- [6] C.T. (Chester T. Sims, N.S. Stoloff, W.C. Hagel, Superalloys II, Wiley, 1987.
- [7] J.R. Crum, T. Nagashima, Review of alloy 690 steam generator studies., *Proc. Eight Int. Symp. Environ. Degrad. Mater. Nucl. Power Syst. - Water React.* 1 (1997).
- [8] R.R. Shen, Review of the Effect of Cold Work on Stress Corrosion Cracking of Alloy 690, (n.d.).
- [9] P.L. Andresen, Effects of Temperature on Crack Growth Rate in Sensitized Type 304 Stainless Steel and Alloy 600, *CORROSION*. 49 (1993) 714–725. doi:10.5006/1.3316104.
- [10] R.S. Dutta, R. Tewari, P.K. De, Effects of heat-treatment on the extent of chromium depletion and caustic corrosion resistance of Alloy 690, *Corros. Sci.* 49 (2007) 303–318. doi:10.1016/j.corsci.2006.05.043.
- [11] M. Sireesha, S.K. Albert, S. Sundaresan, Influence of high-temperature exposure on the microstructure and mechanical properties of dissimilar metal welds between modified 9Cr-1Mo steel and alloy 800, *Metall. Mater. Trans. A*. 36 (2005) 1495–1506. doi:10.1007/s11661-005-0241-x.
- [12] H. Li, S. Xia, B. Zhou, J. Peng, The growth mechanism of grain boundary carbide in Alloy 690, *Mater. Charact.* 81 (2013) 1–6. doi:10.1016/j.matchar.2013.04.005.
- [13] H. Li, X. Shuang, Z. Bangxin, Study of carbide precipitation at grain boundary in nickel base alloy 690, *Acta Metall. Sin.* 47 (2011) 853–858. doi:10.3724/SP.J.1037.2011.00197.
- [14] T.-H. Lee, Y.-J. Lee, D.-J. Park, J.-S. Noh, C.-H. Park, J.-H. Lee, Effects of fabrication process on microstructure and texture of Inconel 690 tubes for steam generator, *J. Nucl. Sci. Technol.* 52 (2015) 1490–1495. doi:10.1080/00223131.2015.1013072.
- [15] ASTM International, ASTM E 112-96(2004) Standard Test Methods for Determining Average Grain Size, *Astm.* (2004) 1–26.
- [16] EPRI, Guidelines for PWR Steam Generator Tubing Specifications and Repair. Volumen 2, Revision 1, Technical Report TR-016743-V2R1, 2006.

- <http://www.epri.com/abstracts/Pages/ProductAbstract.aspx?ProductId=NP-6743-LV3>.
- [17] S.Y. Jiao, M.C. Zhang, L. Zheng, J.X. Dong, Investigation of carbide precipitation process and chromium depletion during thermal treatment of alloy 690, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 41 (2010) 26–42. doi:10.1007/s11661-009-0082-0.
- [18] J.M. Martin, J.R. Crum, W.. Mankins, J.M. Sarver, Nickel Base Alloy Heat Treatment, U.S. Patent N° 4798633, (1989).
- [19] K. Norring, K. Stiller, J.O. Nilsson, Grain boundary microstructure, chemistry, and IGSCC in Alloy 600 and Alloy 690, (1992).
- [20] C. Stawstrom, M. Hillert, An improved depleted-zone theory of intergranular corrosion of 18-8 stainless steel, *J. Iron Steel Inst.* (1969) 77–85. https://scholar.google.com/scholar_lookup?author=C..Stawstrom&author=M..Hillert&journal=J.IronSteelInst.&volume=207&pages=77-85&publication_year=1969.
- [21] J.L. Shvartz, M.M. Kristal, *Corrosion of Chemical Apparatus*, Chap-Man & Hall, London. (1959). [Stawstrom&author=M..Hillert&journal=J.IronSteelInst.&volume=207&pages=77-85&publication_year=1969](https://scholar.google.com/scholar_lookup?author=J.L.Shvartz&author=M.M.Kristal&journal=J.IronSteelInst.&volume=207&pages=77-85&publication_year=1969).
- [22] G.S. Was, R.M. Kruger, A thermodynamic and kinetic basis for understanding chromium depletion in Ni-Cr-Fe alloys, *Acta Metall.* 33 (1985) 841–854. doi:10.1016/0001-6160(85)90108-7.
- [23] S.M. Bruemmer, Quantitative Modeling of Sensitization Development in Austenitic Stainless Steel, *CORROSION.* 46 (1990) 698–709. doi:10.5006/1.3585171.
- [24] W.E. Mayo, Predicting IGSCC/IGA susceptibility of Ni-Cr-Fe alloys by modeling of grain boundary chromium depletion, *Mater. Sci. Eng. A.* 232 (1997) 129–139. doi:10.1016/S0921-5093(97)00110-X.
- [25] H. Sahlaoui, H. Sidhom, J. Philibert, Prediction of chromium depleted-zone evolution during aging of Ni-Cr-Fe alloys, *Acta Mater.* 50 (2002) 1383–1392. doi:10.1016/S1359-6454(01)00444-X.
- [26] S.M. Bruemmer, L.A. Charlot, C.H. Henager, Microstructure and Microdeformation Effects on IGSCC of Alloy 600 Steam Generator Tubing, *CORROSION.* 44 (1988) 782–788. doi:10.5006/1.3584948.
- [27] T.M. Angeliu, G.S. Was, Behavior of grain boundary chemistry and precipitates upon thermal treatment of controlled purity alloy 690, *Metall. Trans. A.* 21 (1990) 2097–2107. doi:10.1007/BF02647868.
- [28] Y.F. Yin, R.G. Faulkner, Model predictions of grain boundary chromium depletion in Inconel 690, *Corros. Sci.* 49 (2007) 2177–2197. doi:10.1016/j.corsci.2006.10.022.
- [29] E.L. Hall, C.L. Briant, Chromium depletion in the vicinity of carbides in sensitized austenitic

- stainless steels, Metall. Trans. A. 15 (1984) 793–811. doi:10.1007/BF02644554.
- [30] G.S. Was, H.H. Tischner, R.M. Latanision, The influence of thermal treatment on the chemistry and structure of grain boundaries in inconel 600, Metall. Trans. A. 12 (1981) 1397–1408. doi:10.1007/BF02643684.
- [31] E.L. Hall, C.L. Briant, The microstructural response of mill-annealed and solution-annealed INCONEL 600 to heat treatment, Metall. Trans. A. 16 (1985) 1225–1236. doi:10.1007/BF02670327.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS DEL ENSAYO DL-EPR

4.1 INTRODUCCIÓN

El procedimiento de optimización tuvo por objeto determinar las concentraciones de H_2SO_4 y KSCN, y la temperatura ($[H_2SO_4]$, $[KSCN]$ y T) que maximicen la sensibilidad, selectividad y capacidad de discriminación del ensayo DL-EPR para detectar el empobrecimiento de cromo en bordes de grano en aleación 690. Para las etapas de optimización iniciales de las variables experimentales, se seleccionó la muestra envejecida por 5 h a $716^\circ C$, porque de acuerdo a los estudios de cinética de precipitación en borde de grano con que se contaban al momento del inicio de los ensayos electroquímicos [1–3], ésta debería representar una muestra en la condición sensibilizada.

El procedimiento de optimización se realizó en varias etapas, como se detalla a continuación: 1) Selección de rangos apropiados de $[KSCN]$ (muestras envejecidas por 5 h a $716^\circ C$), 2) Selección de la $[H_2SO_4]$ óptima, 3) Selección de T óptima (muestras envejecidas por 5 h a $716^\circ C$), 4) Comparación con resultados de Dutta et al.[4](muestras envejecidas por 5 h y 10 h a $716^\circ C$), 5) Selección de $[KSCN]$ óptima (muestras envejecidas por 0 h, 5 h, 10 h y 24 h a $716^\circ C$).

4.2 SELECCIÓN DE RANGOS APROPIADOS DE $[KSCN]$

La densidad de corriente de activación y reactivación depende del tipo y la concentración del depasivador, que de acuerdo al modelo propuesto por Reichert [5] sobre el rol del KSCN modifica la estabilidad de la película pasiva formada en un medio con H_2SO_4 . El KSCN incrementa la corriente de disolución de las regiones empobrecidas en cromo durante el barrido de reactivación.

Las Figuras 4.1 y 4.2 muestran el efecto de la concentración de KSCN en la respuesta electroquímica en el método DL-EPR, cuando se añade a una solución H_2SO_4 0,5 M a $30^\circ C$. El máximo en I_r/I_a ocurrió en la misma concentración de KSCN (0,0001 M) que para la aleación 600 [6]. Micrografías ópticas revelaron que los GBs fueron claramente atacados cuando la concentración de KSCN fue de 0,0001 M y KSCN 0,001 M (Fig. 4.2). Se debe notar que la altura del pico en el barrido de reversa fue similar para $[KSCN]$ 0,0001 y 0,001 M; la principal diferencia en estas curvas se encontró en la altura del pico del barrido anódico. Con una adición de KSCN de 0,01 M, a pesar de un incremento en el DOS, micrografías ópticas revelaron que pocos GBs fueron atacados (Fig. 4.2). Como regla general, en el procedimiento de optimización, el criterio de selectividad del ataque fue priorizado frente a la sensibilidad. Por lo tanto, en el resto de este trabajo la concentración máxima de KSCN se limitó a 0,001 M.

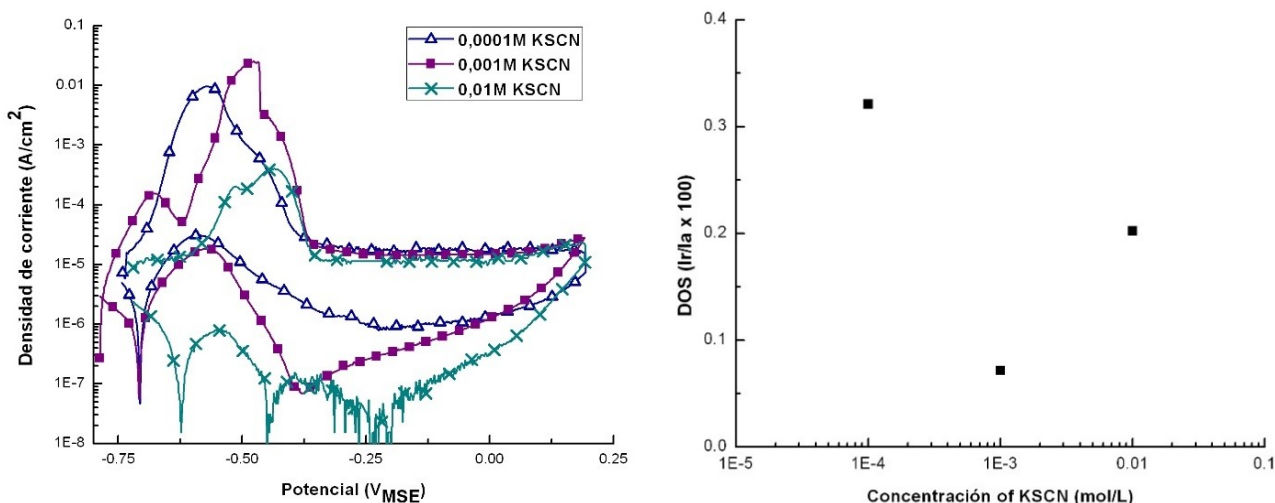


Figura 4.1: Efecto de KSCN en la respuesta electroquímica en el ensayo DL-EPR a 30°C con H₂SO₄ 0,5 M, para la muestra de aleación 690 envejecida 5 h a 716°C.

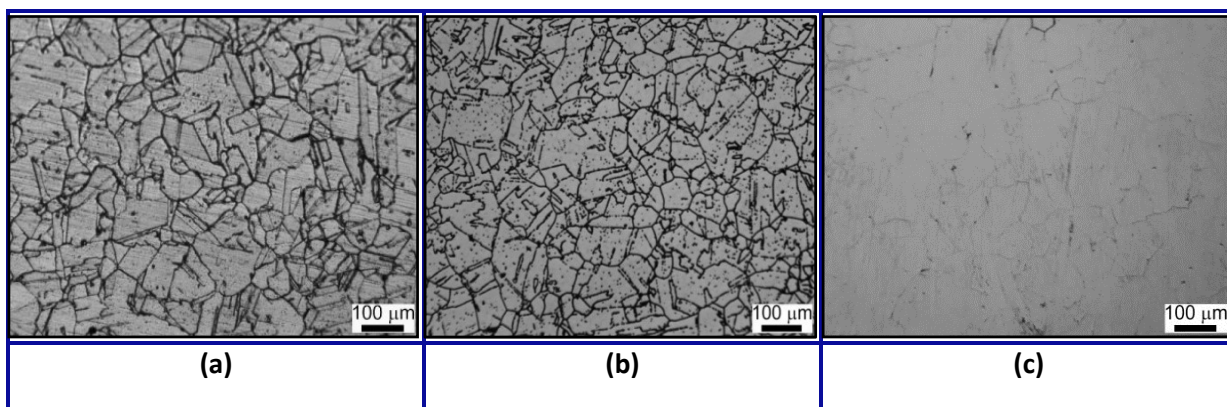


Figura 4.2: Micrografías de aleación 690 envejecida a 716°C por 5h después del ensayo DL-EPR a 30°C en H₂SO₄ 0,5 M, con KSCN a) 0,0001 M, b) 0,001 M y c) 0,01 M.

4.2.1 Características del pico de activación en el ensayo DL-EPR

Un aspecto interesante, que se presenta para ciertas condiciones de ensayo, es que la curva de polarización anódica se divide en dos ramas en la región activa-pasiva (es decir la región de transición), como se muestra en la Figura 4.3. Du et al [7] propusieron un modelo para explicar el fenómeno en el pico de activación. El lazo anódico de las curvas DL-EPR de especímenes sensibilizados es la suma de la curva del interior del grano y de la zona intergranular. Suponiendo que la curva del interior del grano es la misma que la de la muestra solubilizada total con diferente contenido de cromo y la curva de la zona intergranular es similar a la de la aleación Ni-Cr-Fe con pequeño contenido de cromo (dependiendo de la magnitud del empobrecimiento), se evidencia una diferencia entre ambas curvas. Cuanto mayor es el contenido de cromo, menor es la densidad de corriente de pasivación. El

incremento de la extensión de la zona empobrecida en cromo hace que la diferencia entre las curvas del interior del grano y del borde de grano sea más pronunciada. Entonces el lazo anódico puede obtenerse superponiendo ambas curvas, de manera que los picos laterales aparecen. Esto podría deberse a la distribución no homogénea del cromo disuelto en la matriz. El calentamiento prolongado a temperaturas de sensibilización puede hacer que el contenido de cromo en la zona empobrecida incremente, disminuyendo, en consecuencia, la densidad de corriente de pasivación. Al mismo tiempo, el contenido de cromo en el interior del grano disminuye debido a la precipitación de carburos de cromo y la difusión de cromo. En consecuencia, se reduce la diferencia en la concentración de cromo entre el volumen de grano y el borde de grano, de manera que el pico lateral se debilita e incluso puede desaparecer.

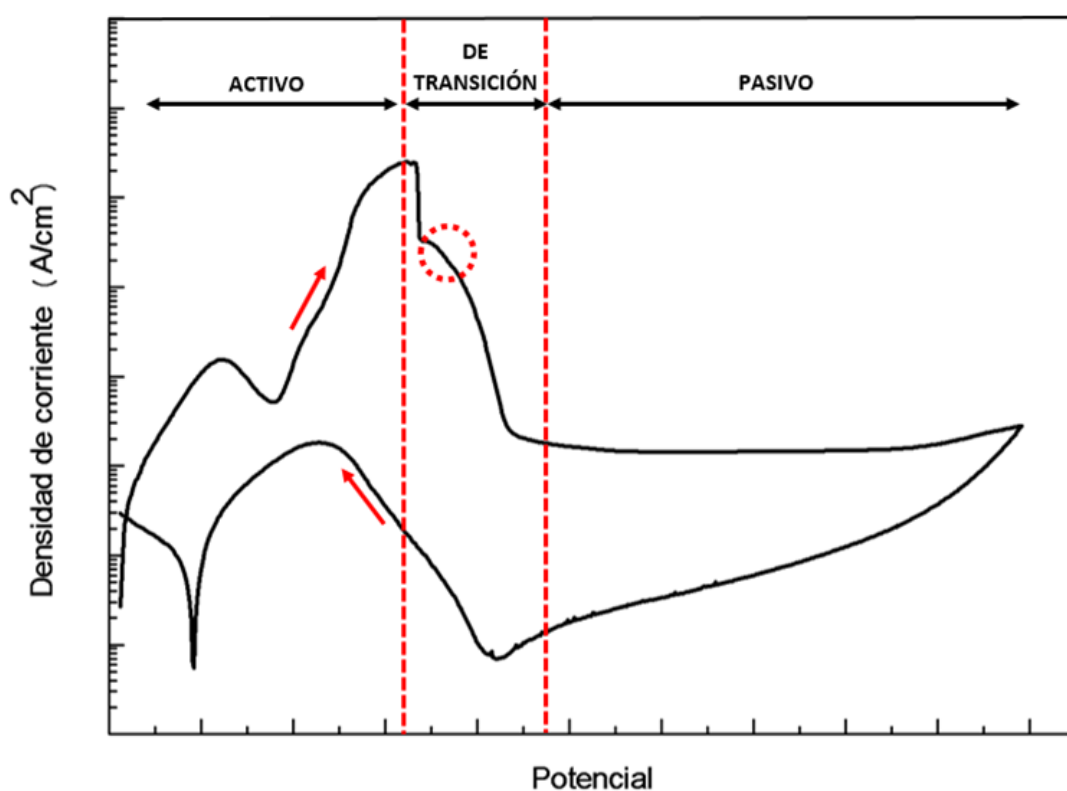


Figura 4.3: Diferenciación de zonas en la curva anódica en el ensayo DL-EPR.

4.2.2 Características del pico de reactivación en el ensayo DL-EPR

Estudios previos llevados a cabo por Wu et al [8] en aleaciones base níquel demostraron que en muestras sensibilizadas el pico de reactivación podría dissociarse en tres picos individuales. Estos picos están relacionados con la corrosión por picaduras, la corrosión intergranular y la corrosión de la matriz con el potencial decreciente.

Un diagrama esquemático de la curva de reactivación en la polarización catódica se muestra en la Figura.4.4.



Figura 4.4: Diagrama esquemático de deconvolución de la curva de reactivación en el ensayo DL-EPR en solución de $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KSCN}$ para una muestra sensibilizada y una no sensibilizada.

En muestras no sensibilizadas el pico de reactivación está asociado a la corrosión por picaduras y la corrosión de la matriz. En el caso de una muestra sensibilizada aparece un tercer pico relacionado con la corrosión en borde de grano. La intensidad de cada pico dependerá de los parámetros de ensayo y de la composición del electrolito. En condiciones optimizadas de la técnica DL-EPR el pico de reactivación corresponderá meramente a la contribución de la corrosión intergranular.

4.2.3 Análisis del efecto de la [KSCN]

En el método DL-EPR el KSCN funciona como activador o depasivador [9] debido a su efecto catalítico sobre la disolución de metales. Durante el ensayo DL-EPR tanto la corrosión generalizada durante el barrido anódico y la disolución reactivada de las zonas empobrecidas en cromo durante el barrido de reversa son promovidos por KSCN [9]. El KSCN promueve primero la disolución de la película pasiva en las zonas empobrecidas en cromo y luego la reactivación preferencial de estas regiones [9].

Los resultados obtenidos en el ensayo DL-EPR mostraron que bajas concentraciones de KSCN afectan negativamente la estabilidad de la película pasiva en solución de H_2SO_4 , incrementando la corriente de disolución de las regiones empobrecidas; sin embargo, a concentraciones superiores de 0,01 M tanto el pico de activación como el de reactivación del material disminuyeron. Estos resultados revelan que el KSCN es más eficiente como activador en el proceso de reactivación cuando su concentración es baja. En ensayos realizados a altas concentraciones ($>0,1\text{M}$) se notó una reducción drástica de la densidad de corriente de reactivación, actuando el KSCN como un inhibidor en este proceso. El incremento de la concentración de KSCN hace que la diferencia entre la capacidad de depasivación en el borde de grano y en la matriz sea insignificante. Es preciso explicar la causa que da lugar a este fenómeno.

El KSCN puede producir azufre adsorbido por la reacción: [10]:



El azufre adsorbido (S_{ads}) se produce en la superficie de aceros inoxidable y aleaciones base níquel en soluciones que contienen especies de azufre [11,12]. El S_{ads} aumenta la disolución activa de estas aleaciones. Por lo tanto, es muy importante predecir la región de estabilidad termodinámica de azufre reducido en la superficie metálica.

Marcus et al [13–15] construyeron diagramas potencial-pH para el azufre adsorbido en superficies puras de Fe, Cr y Ni en soluciones que contienen especies de azufre, que se detallan en la Figura 4.5.

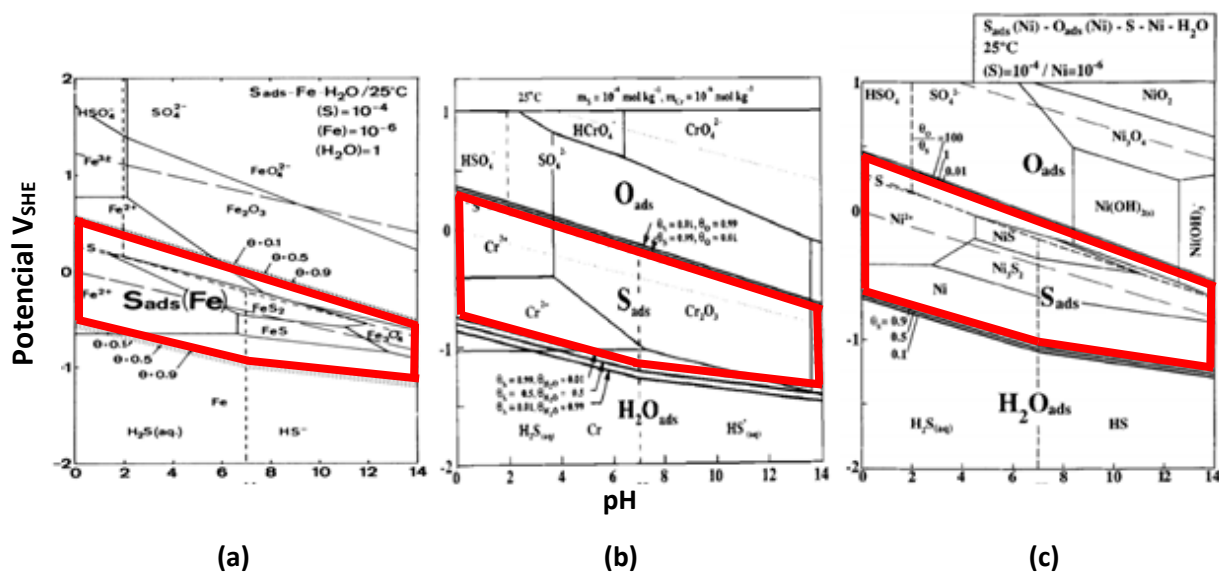


Figura 4.5. Diagrama de equilibrio potencial-pH a 25°C para: a) sistema $\text{S}_{\text{ads}}\text{-Fe-H}_2\text{O}$, b) sistema $\text{S}_{\text{ads}}\text{-Cr-H}_2\text{O}$ y c) $\text{S}_{\text{ads}}\text{-Ni-H}_2\text{O}$. Las líneas rojas marcadas delimitan el rango de estabilidad de azufre adsorbido con cobertura superficial $\theta > 0,99$ [7].

Se puede observar que en todo el rango de pH el azufre adsorbido sobre las superficies de Fe, Cr y Ni es estable en un amplio rango de potencial, que contiene a los potenciales de corrosión activos de Fe, Cr, Ni en soluciones ácidas. A potenciales más negativos que los delimitados por la zona mostrada en la Figura 4.5 el agua adsorbida domina frente al azufre y a potenciales más positivos domina el oxígeno adsorbido [15]. Bajo estas condiciones la especie estable de azufre en solución es sulfuro de hidrógeno o sulfato respectivamente, con diversa protonación que es función del pH.

La posibilidad de que el S_{ads} se origine en la superficie metálica en la solución de tiocianato se indica en el diagrama de potencial-pH para el sistema $\text{HSCN-H}_2\text{O}$ (25°C) que se muestra en la Figura 4.6. Para la construcción del diagrama se utilizaron los datos termodinámicos de la Tabla 4.1 [10]. Dicho diagrama fue construido asumiendo una energía libre de Gibbs de -144 kJ/mol para el azufre

adsorbido, valor distinto, aunque dentro del mismo orden de magnitud que los citados por Marcus [13 - 15] para Fe, Cr y Ni.

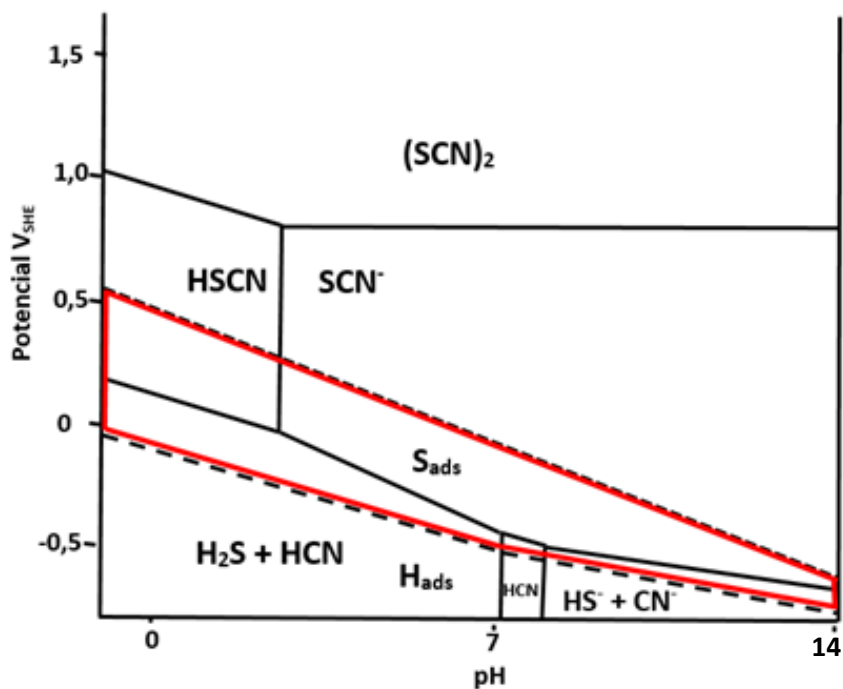


Figura 4.6: Diagrama potencial-pH (25°C) para el sistema HSCN-H₂O. Las líneas rojas delimitan la región de estabilidad del azufre adsorbido. Actividad de HSCN y SCN⁻ 10⁻³, a_{H₂SO₄} = 0,077, actividad de otros iones 10⁻⁵, $\theta_H = \theta_S = 0,5$ [10].

Tabla 4.1 Valores de energía libre estándar a 25°C utilizados.

Especie	G^0_{298K} (kJmol ⁻¹)	Referencia
HSCN (aq)	73,75	[16]
SCN ⁻ (aq)	88,77	[17]
(SCN) ₂ (aq)	325,93	[17]
H ₂ S (aq)	-28,87	[16]
HS ⁻ (aq)	12,05	[16]
HCN (aq)	120,08	[17]
CN ⁻ (aq)	165,69	[17]
HSO ₄ ⁻	-755,97	[16]
SO ₄ ²⁻ (aq)	-744,62	[16]
H ₂ O (l)	-237,35	[16]
S _{ads} (Fe)	-157,00	[13]
S _{ads} (Ni)	-176,00	[14]
S _{ads} (Cr)	-205,00	[15]

A partir del diagrama puede verse que a bajos potenciales el ion SCN^- , en solución acuosa, es termodinámicamente inestable. La región de estabilidad del azufre adsorbido sobre la superficie metálica está limitada por las siguientes reacciones:



$$E = -0,2123 - 0,0197 \log a_{\text{H}_2\text{S}} - 0,0591 \text{pH} - 0,0197 \log (\theta_{\text{H}}/\theta_{\text{S}}) \quad (2\text{a})$$



$$E = -0,3537 - 0,0197 \log a_{\text{HS}^-} - 0,0394 \text{pH} - 0,0197 \log (\theta_{\text{H}}/\theta_{\text{S}}) \quad (3\text{a})$$



$$E = 0,5276 + 9,85 \times 10^{-3} \log a_{(\text{HSO}_4)^-} - 0,0689 \text{pH} - 9,85 \times 10^{-3} \log F(\theta_{\text{S}}) \quad (4\text{a})$$



$$E = 0,5472 + 9,85 \times 10^{-3} \log a_{(\text{SO}_4)^{2-}} - 0,0788 \text{pH} - 9,85 \times 10^{-3} \log F(\theta_{\text{S}}) \quad (5\text{a})$$

θ_{H} y θ_{S} denotan la cobertura de la superficie con hidrógeno y azufre adsorbido respectivamente. La función $F(\theta_{\text{S}})$ está definida por:

$$F(\theta_{\text{S}}) = [\exp (f \theta_{\text{S}}) - 1] / (- \exp [-f (1 - \theta_{\text{S}})]) \quad (6)$$

Para H_2SO_4 0,5 M ($\text{pH} = 0$) y a potenciales próximos al potencial de equilibrio de desprendimiento de hidrógeno son estables el H, el S y HCN.

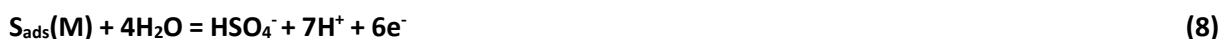
Por lo tanto, la oxidación del KSCN puede proceder de tal manera que la adsorción de azufre como resultado de la disociación del ion SCN^- según la reacción 1 se lleve a cabo en primer lugar y posteriormente el S_{ads} se oxide de acuerdo con las siguientes reacciones:



$$\Delta G^0_{\text{Reac}} (\text{Fe}) = 361,78 \text{ kJ}; \Delta G^0_{\text{Reac}} (\text{Ni}) = 380,78 \text{ kJ}; \Delta G^0_{\text{Reac}} (\text{Cr}) = 409,78 \text{ kJ}$$

$$E^{0,25^\circ\text{C}}(\text{Fe}) = -0,62 \text{ V}_{\text{SHE}}; E^{0,25^\circ\text{C}}(\text{Ni}) = -0,66 \text{ V}_{\text{SHE}}; E^{0,25^\circ\text{C}}(\text{Cr}) = -0,71 \text{ V}_{\text{SHE}}$$

o



$$\Delta G^0_{\text{Reac}} (\text{Fe}) = 350,43 \text{ kJ}; \Delta G^0_{\text{Reac}} (\text{Ni}) = 369,43 \text{ kJ}; \Delta G^0_{\text{Reac}} (\text{Cr}) = 398,43 \text{ kJ}$$

$$E^{0,25^\circ\text{C}}(\text{Fe}) = -0,60 \text{ V}_{\text{SHE}}; E^{0,25^\circ\text{C}}(\text{Ni}) = -0,64 \text{ V}_{\text{SHE}}; E^{0,25^\circ\text{C}}(\text{Cr}) = -0,69 \text{ V}_{\text{SHE}}$$

Este mecanismo es consistente con los resultados reportados en varios trabajos [18–20] según los cuales los iones SCN^- son oxidados a SO_4^{2-} y CN^- .

Los electrones generados en las reacciones 7 y 8 puede ayudar a la depasivación o reducción de la película pasiva sobre la superficie metálica, particularmente para aquella formada en la región de borde de grano empobrecida en cromo. Al ser el potencial de reactivación del ensayo DL-EPR mayor que el potencial reversible de las reacciones 7 y 8, $E_r = 0,054 \text{ V}_{\text{SHE}} > E^{0,25^\circ\text{C}}(\text{Fe}), E^{0,25^\circ\text{C}}(\text{Ni}), E^{0,25^\circ\text{C}}(\text{Cr})$, dichas reacciones son termodinámicamente posibles en la zona del pico en el barrido de reversa.

En una solución ácida, la reducción del azufre adsorbido también puede ser posible de acuerdo con la siguiente reacción:



$$\Delta G^0_{\text{Reac}}(\text{Fe}) = 128,13 \text{ kJ}; \Delta G^0_{\text{Reac}}(\text{Ni}) = 147,13 \text{ kJ}; \Delta G^0_{\text{Reac}}(\text{Cr}) = 176,13 \text{ kJ}$$

$$E^{0,25^\circ\text{C}}(\text{Fe}) = -0,66 \text{ V}_{\text{SHE}}; E^{0,25^\circ\text{C}}(\text{Ni}) = -0,76 \text{ V}_{\text{SHE}}; E^{0,25^\circ\text{C}}(\text{Cr}) = -0,91 \text{ V}_{\text{SHE}}$$

La depasivación de las zonas empobrecidas en cromo puede ser promovida por la presencia de H_2S . Sin embargo, al ser el potencial en la zona del pico de reactivación mayor que el reversible bajo condiciones estándar, se concluye que en condiciones estándar la especie estable es S_{ads} a ese potencial.

Sin embargo, a altas concentraciones de KSCN toda la superficie metálica puede estar cubierta por SCN^- quimiadsorbido. Bajo estas circunstancias, una especie agresiva como H^+ será bloqueada desde la superficie por una capa de película adsorbida. La reacción subsiguiente de oxidación o reducción asociada con el azufre puede ser así terminada. Como resultado, el papel del KSCN como activador de los bordes de grano empobrecidos en cromo se reduce, incluso se invierte, cuando su concentración en soluciones de H_2SO_4 se incrementa por encima de un valor óptimo [21].

Esto explica el complejo rol del tiocianato de potasio en el proceso de reactivación del ensayo DL-EPR.

4.3 SELECCIÓN DE $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ ÓPTIMA

La Figura 4.7 muestra el efecto de la concentración de ácido sulfúrico en la respuesta electroquímica en el ensayo DL-EPR a 30°C con KSCN $0,0001 \text{ M}$, para la muestra envejecida por 5 h a 716°C . Como se puede ver claramente con las micrografías ópticas que se acompañan, Figura 4.8, la solución con H_2SO_4 $0,5 \text{ M}$ arrojó los mejores resultados, tanto en términos de sensibilidad (la más alta relación I_r/I_a) como selectividad. Los bordes de grano no fueron atacados en la solución con H_2SO_4 $0,01 \text{ M}$, más bien, pequeñas picaduras se distribuyeron homogéneamente en la superficie (Fig. 4.8 [b]). Algunos GBs no fueron atacados en la solución con H_2SO_4 1 M (Fig. 4.8 [c]), y dio una relación I_r/I_a inferior. Un aumento

adicional de la concentración de H_2SO_4 a 2 M dio lugar a un ataque selectivo en ciertos bordes de grano (Fig. 4.8 [d]), y un DOS más bajo que para H_2SO_4 0,5 M. Mayores concentraciones de H_2SO_4 (2,5 y 3 M) tienen un comportamiento similar a la 2 M.

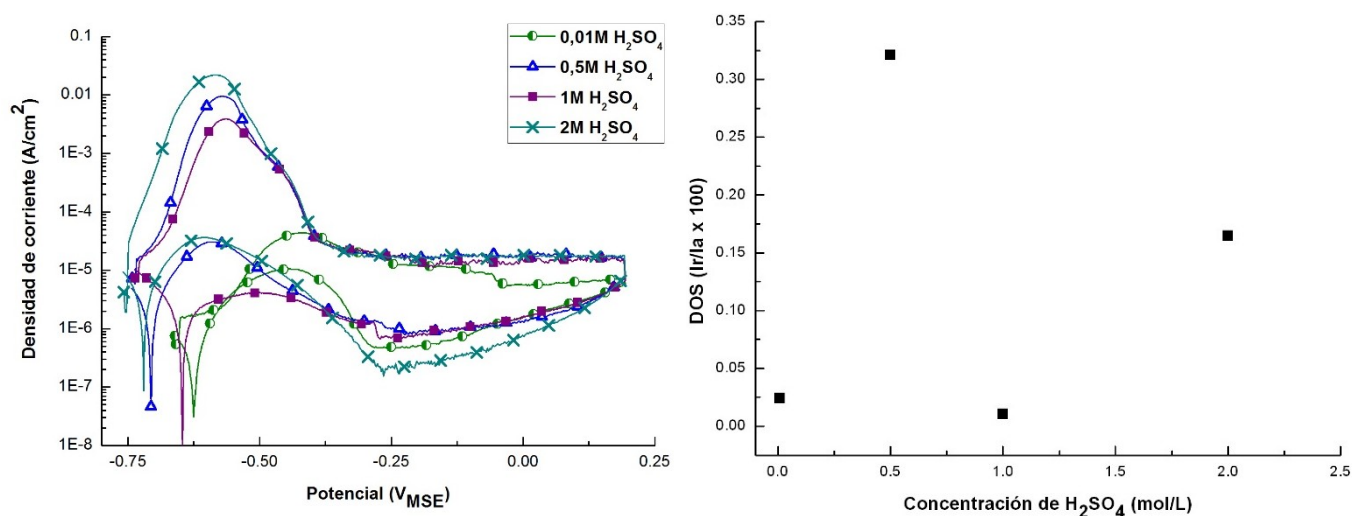


Figura 4.7: Efecto de H_2SO_4 en la respuesta electroquímica en el ensayo DL-EPR a 30°C con KSCN 0,0001 M, para la muestra de aleación 690 envejecida 5 h a 716°C.

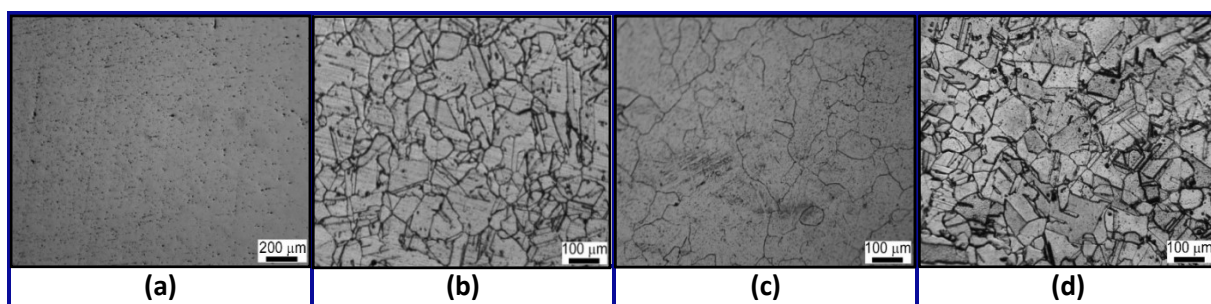


Figura 4.8: Micrografías de aleación 690 envejecida a 716°C por 5 h después del ensayo DL-EPR a 30°C con KSCN 0,0001 M en H_2SO_4 , a) 0,01 M, b) 0,5 M, c) 1 M y d) 2 M.

Las Figuras 4.9 y 4.10 muestran el efecto de la concentración de H_2SO_4 en la respuesta electroquímica y el ataque resultante, respectivamente, de la muestra envejecida por 5 h a 716°C cuando la concentración de KSCN se fijó en 0,001 M. El análisis de micrografías ópticas sugiere que los mejores resultados fueron también obtenidos para H_2SO_4 0,5 M. En H_2SO_4 1 M, las muestras exhibieron una gran densidad de picaduras y algunos bordes de grano no estuvieron bien atacados (Fig. 4.10 [b]). En H_2SO_4 2 M, se observó un ataque preferencial en ciertos bordes de grano (Fig. 4.10 [c]). Basado en la selectividad del ataque, se seleccionó H_2SO_4 0,5 M.

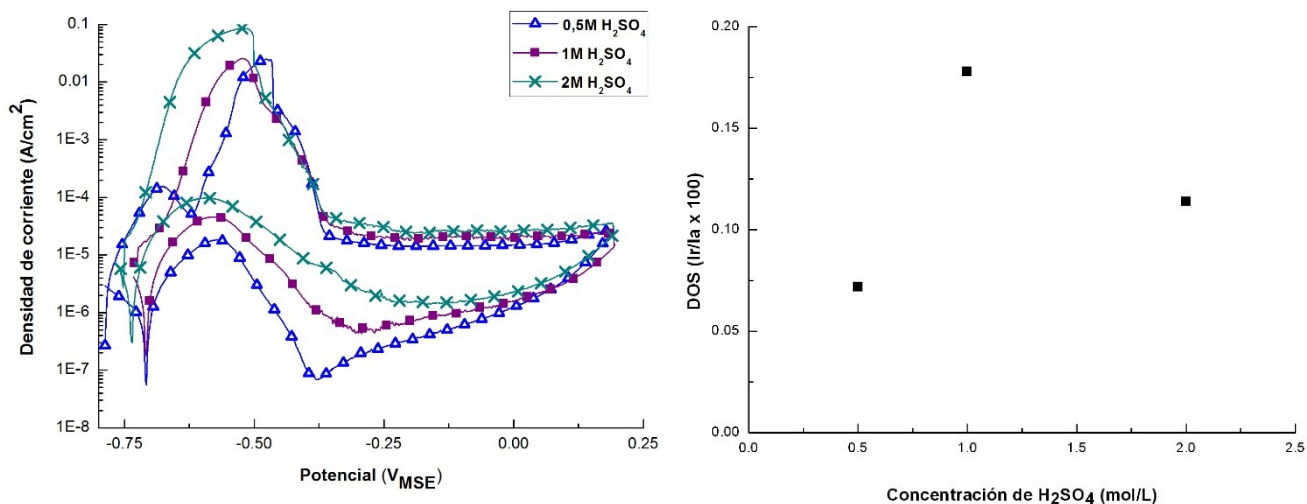


Figura 4.9: Efecto de H₂SO₄ en la respuesta electroquímica en el ensayo DL-EPR a 30°C con KSCN 0,001 M, para la muestra de aleación 690 envejecida 5 h a 716°C.

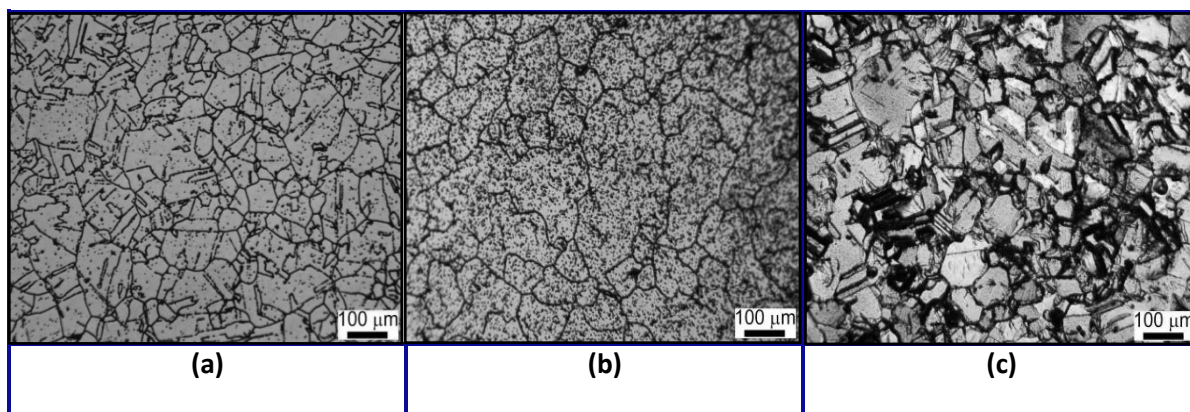


Figura 4.10: Micrografías de aleación 690 envejecida a 716°C por 5 h después del ensayo DL-EPR a 30°C con KSCN 0,001 M en H₂SO₄ a) 0,5 M, b) 1 M y c) 2 M.

4.4 SELECCIÓN DE LA TEMPERATURA ÓPTIMA

La Figura 4.11 muestra el efecto de la temperatura en la respuesta electroquímica de la muestra envejecida por 5 h a 716°C en el ensayo DL-EPR en H₂SO₄ 0,5 M + KSCN 0,0001 M. Con un incremento en la temperatura desde 30 a 50°C, la altura de los picos en el barrido de avance y retroceso y la densidad de corriente pasiva aumentaron, con un modesto aumento en la relación I_r/I_a , Figura 4.11. Las micrografías ópticas insertas en Figura 4.11 sugieren que los bordes de grano fueron más atacados a temperatura más baja. Similar comportamiento se presentó para la muestra envejecida por 10 h a 716°C ensayada bajo las mismas condiciones experimentales, Figura 4.13. Cuando la concentración de KSCN se incrementó a 0,001 M, un aumento de la temperatura para las muestras envejecidas a 716°C por 5 h y 10 h provocó un incremento significativo de la relación I_r/I_a , dado que la altura del pico de reactivación se desplazó hacia valores de densidades de corriente del orden de 10^{-3} A/cm² para el

especimen envejecido por 5 h y de $0,01 \text{ A/cm}^2$ para la muestra con un tiempo de envejecimiento de 10 h, Figuras 4.12 y 4.14 respectivamente. Sin embargo, como se aprecia en las micrografías ópticas (Figuras 4.12 y 4.14) el modo de ataque presente en la superficie del material no fue solo intergranular, sino que se evidenció corrosión generalizada. Este hecho explica la mayor magnitud del DOS, por lo que la prueba DL-EPR a 50°C en estas condiciones experimentales no resulta selectiva. Por lo tanto, $T = 30^\circ\text{C}$ fue preferida basado en la selectividad del ataque.

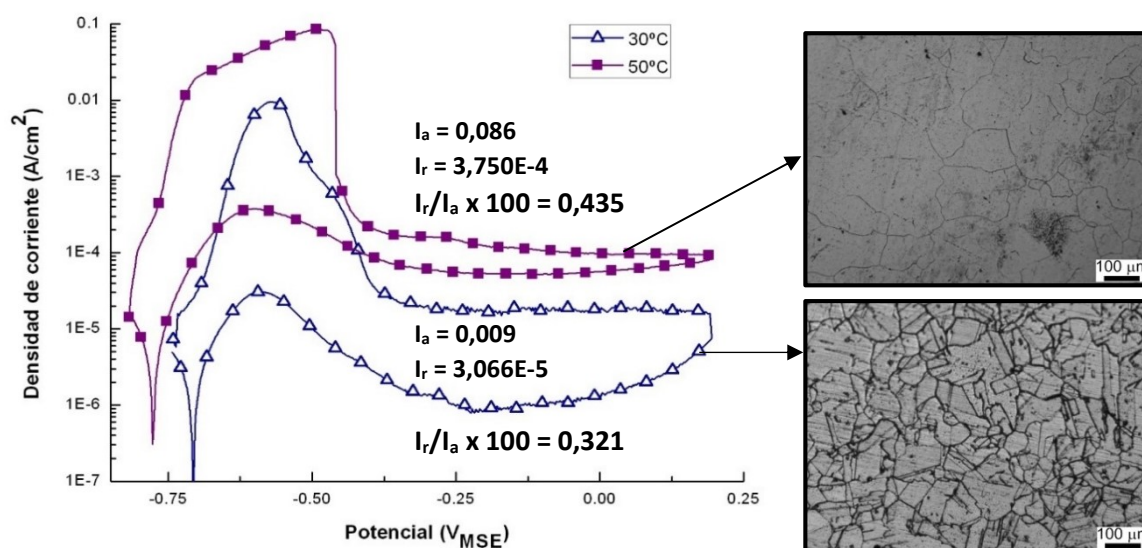


Figura 4.11: Efecto de la temperatura en la respuesta electroquímica en el ensayo DL-EPR en H_2SO_4 0,5 M con KSCN 0,0001 M, para una muestra de aleación envejecida 5 h a 716°C .

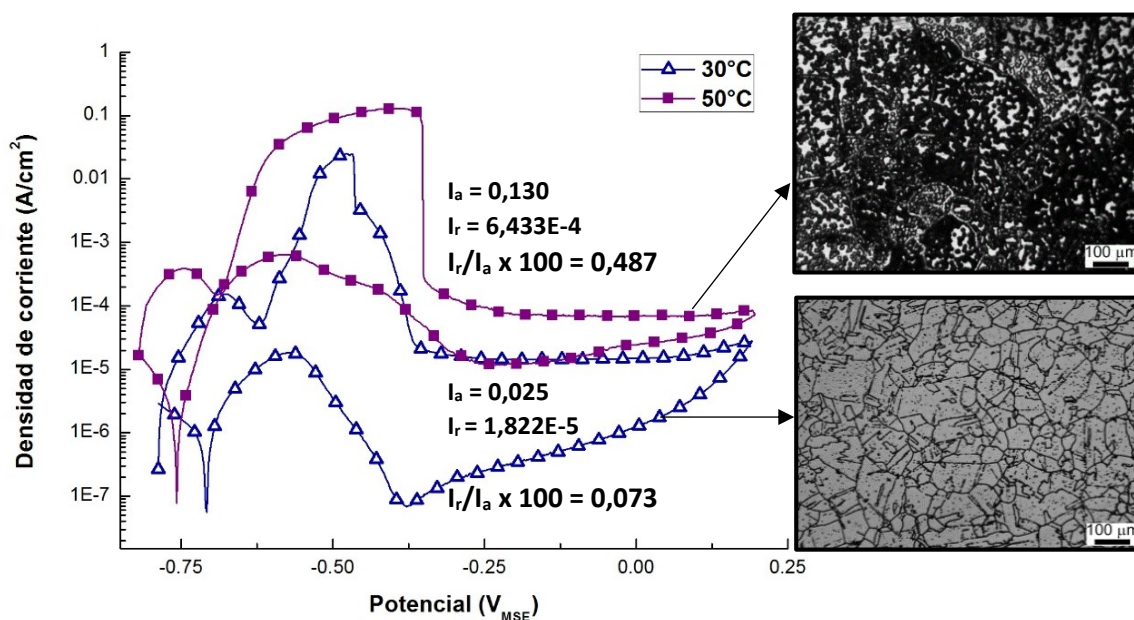


Figura 4.12: Efecto de la temperatura en la respuesta electroquímica en el ensayo DL-EPR en H_2SO_4 0,5 M con KSCN 0,001 M, para una muestra de aleación envejecida 5 h a 716°C .

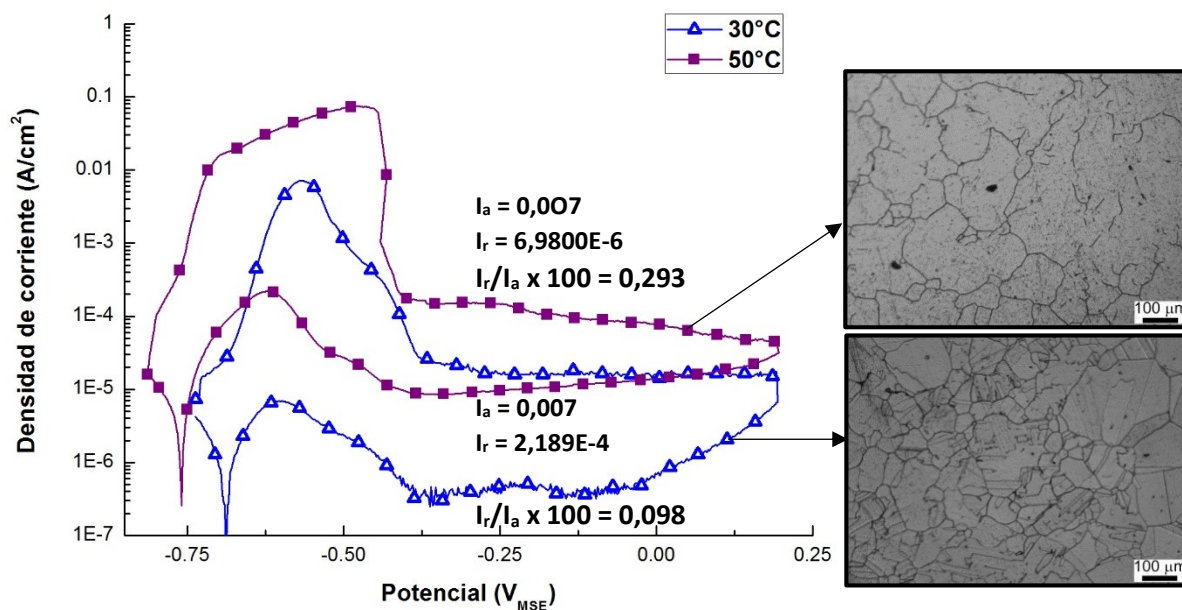


Figura 4.13: Efecto de la temperatura en la respuesta electroquímica en el ensayo DL-EPR en H_2SO_4 0,5 M con KSCN 0,0001 M, para una muestra de aleación envejecida 10 h a 716°C .

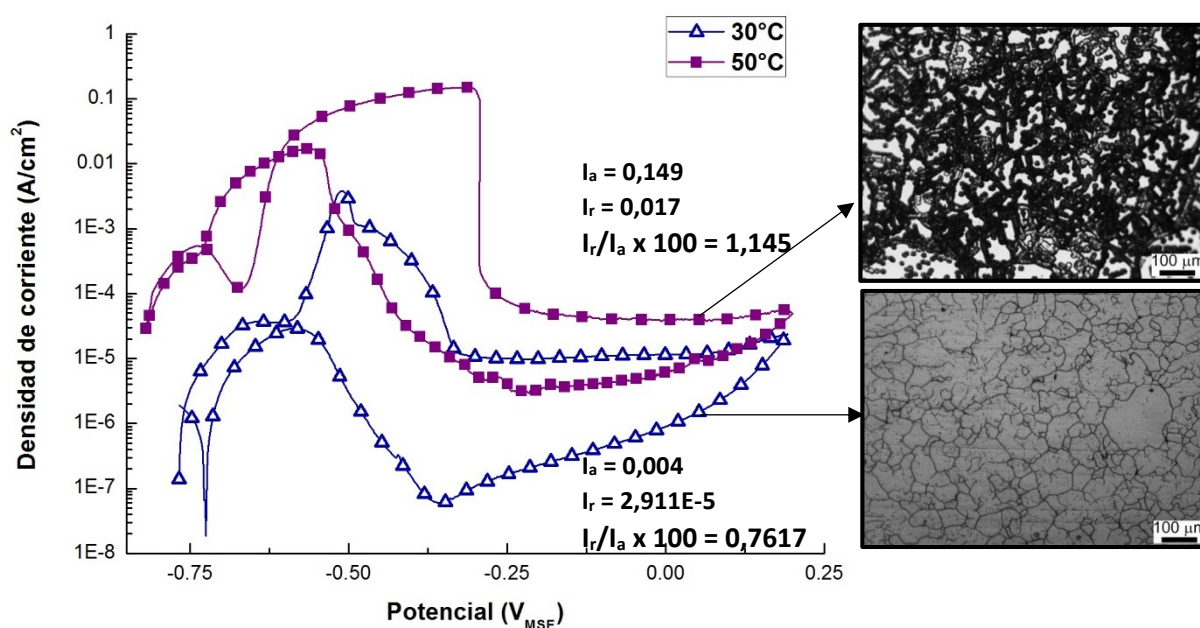


Figura 4.14: Efecto de la temperatura en la respuesta electroquímica en el ensayo DL-EPR en H_2SO_4 0,5 M con KSCN 0,001 M, para una muestra de aleación envejecida 10 h a 716°C .

4.5 COMPARACIÓN CON RESULTADOS DE DUTTA ET AL. [4]

Con fines de comparación se llevaron a cabo ensayos en la condición sugerida por Dutta et al. [4], Tabla 1.2. La Figura 4.15 muestra ensayos DL-EPR bajo estas condiciones para muestras envejecidas por 5 y 10 h a 716°C . A diferencia de los resultados presentados por Dutta et al. [4], se puede observar un pico de reactivación para ambas condiciones. Sin embargo, las micrografías ópticas de las muestras después

de la realización de este ensayo mostraron que los bordes de grano no fueron atacados; solo se observaron pequeñas picaduras (Fig. 4.15). Los ensayos bajo las condiciones experimentales sugeridas por Dutta et al [4] no fueron reproducibles.

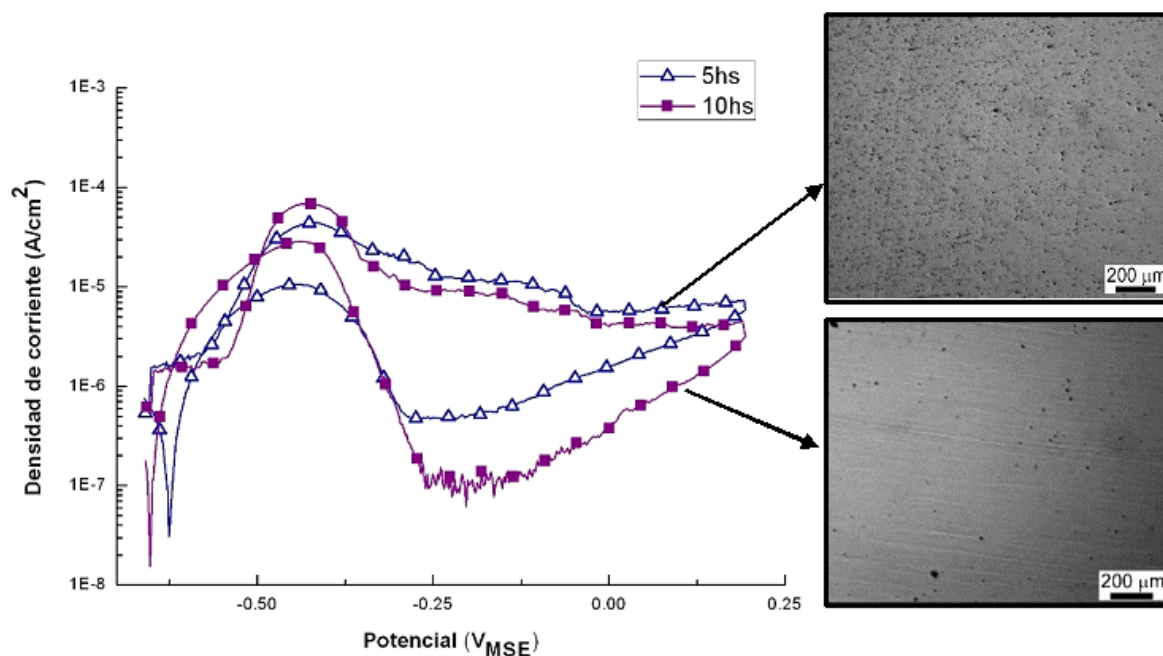


Figura 4.15: Ensayo DL-EPR en H_2SO_4 0,01 M con KSCN 0,0001 M, para las muestras de aleación 690 envejecidas 5 h o 10 h a 716°C .

Tabla 4.2. Comparación del DOS con el índice propuesto por Dutta [4]

Muestra	H_2SO_4 0,5 M + KSCN 0,0001 M		H_2SO_4 0,5 M + KSCN 0,001 M	
	DOS ($I_r/I_a \times 100$)	(I_a/I_f)	DOS ($I_r/I_a \times 100$)	(I_a/I_f)
0	0	1621	0	5
5	0,32	506	0,073	1355
10	0,098	452	0,762	281
24	0	280	0,04	448

Ante la ausencia de un pico de reactivación en las curvas de polarización cíclicas de los ensayos llevados a cabo por Dutta et al. [4], los autores proponen un nuevo parámetro de correlación con el grado de sensibilización del material analizado. Definen el cociente I_a/I_f , siendo I_a la densidad de corriente del pico activo e I_f la densidad de corriente del rango pasivo en el barrido anódico. De acuerdo a los autores, I_a depende de la fracción de volumen de los precipitados de carburos de cromo mientras que I_f depende de la extensión del empobrecimiento de Cr. En su trabajo, Dutta et al. [4] verifican un incremento del parámetro I_a/I_f con el aumento del tiempo de envejecimiento de la aleación 690. En la presente tesis se ha calculado dicho parámetro para todos los ensayos realizados bajo las diferentes condiciones experimentales no evidenciándose una correlación entre este parámetro y el

empobrecimiento de cromo (Tabla 4.2), por lo tanto, no es conveniente adoptarlo como una medida del grado de sensibilización de la aleación.

4.6 SELECCIÓN DE [KSCN] ÓPTIMA

Siguiendo el procedimiento de optimización, se evaluó la respuesta electroquímica de las muestras con diferentes tratamientos térmicos en H₂SO₄ 0,5 M, ya sea con KSCN 0,001 M o 0,0001 M, a 30°C, Figura 4.16. Las curvas de polarización cíclica muestran un barrido de activación seguido de un rango pasivo en todas las condiciones. Cuando el pico de activación estuvo ausente en el barrido de reversa se asignó un valor de 0 a I_r/I_a . Esta situación se produjo para la muestra con tratamiento térmico de solubilizado total, en ambas condiciones experimentales, y para la muestra envejecida a 24 h a 716°C evaluada en solución con KSCN 0,0001 M, Tabla 4.3.

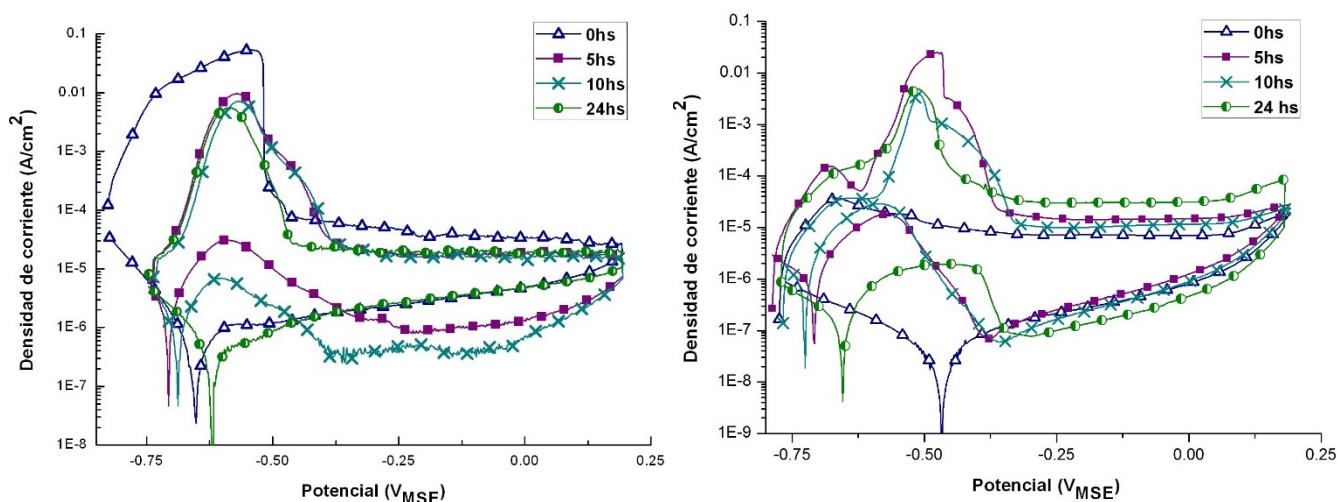


Figura 4.16: Efecto del tiempo de tratamiento térmico a 716°C en la respuesta electroquímica en el ensayo DL-EPR, en una solución H₂SO₄ 0,5 M con KSCN a) 0,0001 M y b) 0,001 M.

Tabla 4.3: Resumen de los parámetros obtenidos del ensayo DL-EPR para KSCN 0,0001 y 0,001 M

Muestra	H ₂ SO ₄ 0,5 M + KSCN 0,0001 M			H ₂ SO ₄ 0,5 M + KSCN 0,001 M		
	I_r (A/cm ²)	I_a (A/cm ²)	$(I_r/I_a) \times 100$	I_r (A/cm ²)	I_a (A/cm ²)	$(I_r/I_a) \times 100$
0 h	-	5,31 E-2	0	-	3,7E-5	0
5 h	3,06E-5	9,55E-3	0,32	1,82E-5	2,5E-2	0,073
10 h	6,98E-6	7,14E-3	0,098	2,91E-5	3,82E-3	0,762
24 h	-	5,5E-3	0	1,94E-6	4,87E-3	0,04

La Figura 4.17 presenta un gráfico de I_r/I_a para todas las muestras estudiadas bajo ambas condiciones electroquímicas. El pico en I_r/I_a ocurrió para 5 o 10 h de envejecido a 716°C, cuando la concentración de KSCN fue 0,0001 M o 0,001 M, respectivamente. Los resultados obtenidos del ensayo de pérdida de peso de Huey modificado [22] con adiciones de Cr (VI) fueron utilizados para calcular la velocidad

de corrosión media durante dicho ensayo y adicionados a la Figura 4.17 para comparación. La pérdida de peso en este ensayo alcanzó un máximo a 10 h de envejecimiento. Las Figuras 4.18, 4.19 y 4.20 muestran micrografías ópticas y de SEM respectivamente, de las muestras después de conducidos los ensayos DL-EPR. Los bordes de grano solamente fueron atacados en muestras envejecidas; las muestras en la condición solubilizada total exhibieron solo pequeñas picaduras.

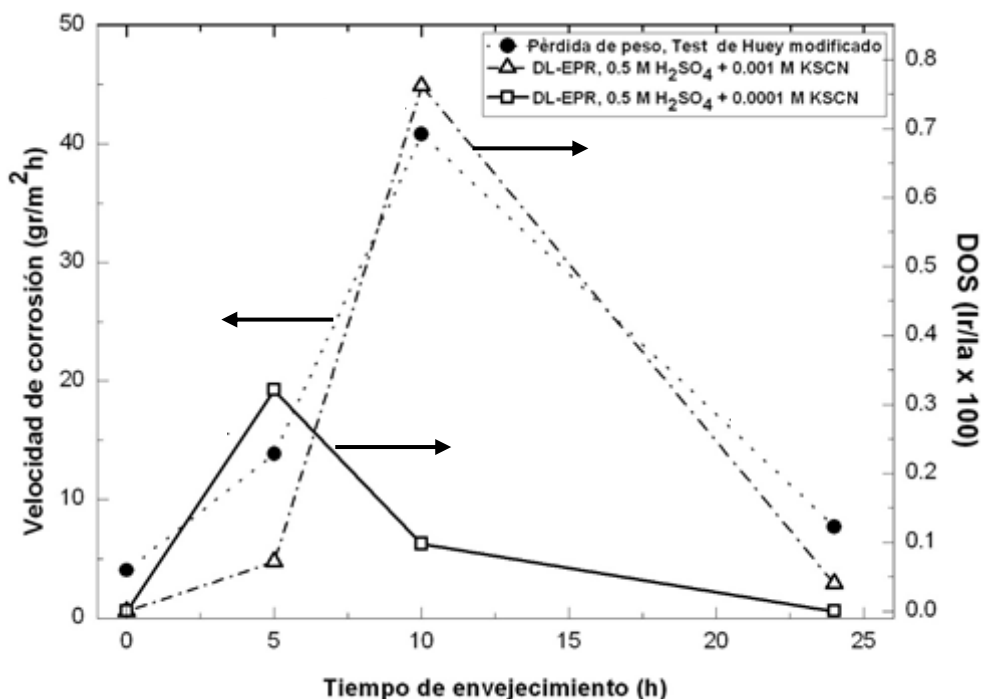


Figura 4.17: Efecto del tratamiento térmico a 716°C en la I_r/I_a medida en el ensayo DL-EPR, comparado con el ensayo de pérdida de peso de Huey modificado [22]. Las líneas se añadieron como ayuda visual.

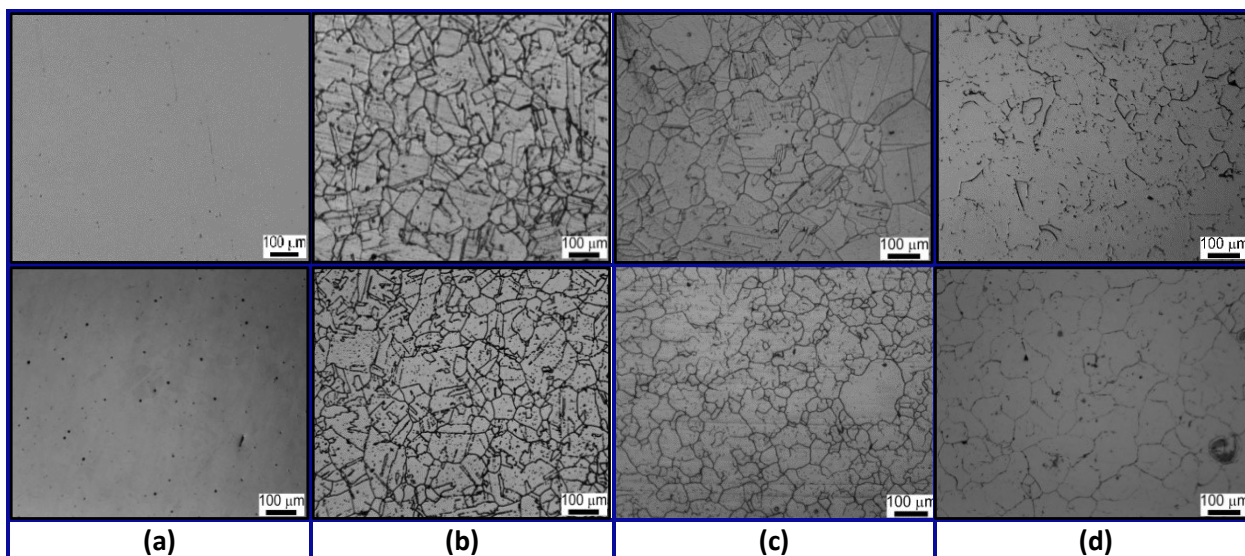


Figura 4.18: Micrografías ópticas mostrando el efecto del tratamiento térmico en el ataque observado después del ensayo DL-EPR, para muestras ensayados en solución H₂SO₄ 0,5 M a 30°C con KSCN 0,0001 M (fila superior) y 0,001 M (fila inferior) a) solubilizado total, envejecida por b) 5 h, c) 10 h y d) 24 h a 716°C.

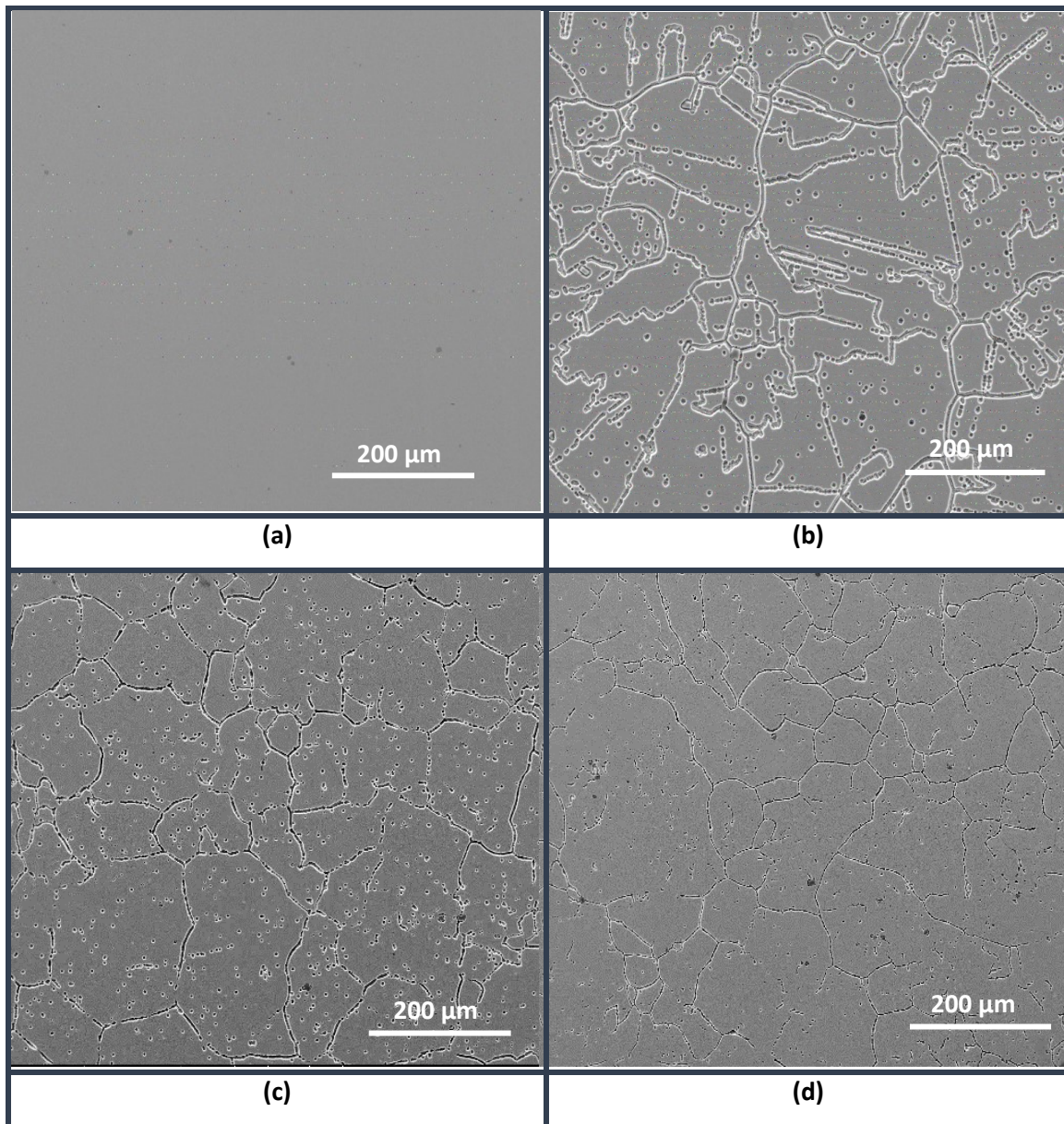


Figura 4.19: Micrografías SEM mostrando el efecto del tratamiento térmico en el ataque observado después del ensayo DL-EPR, para muestras ensayados en solución H_2SO_4 0,5 M a 30°C con KSCN 0,001 M a) solubilizado total, envejecida por b) 5 h, c) 10 h y d) 24 h a 716°C .

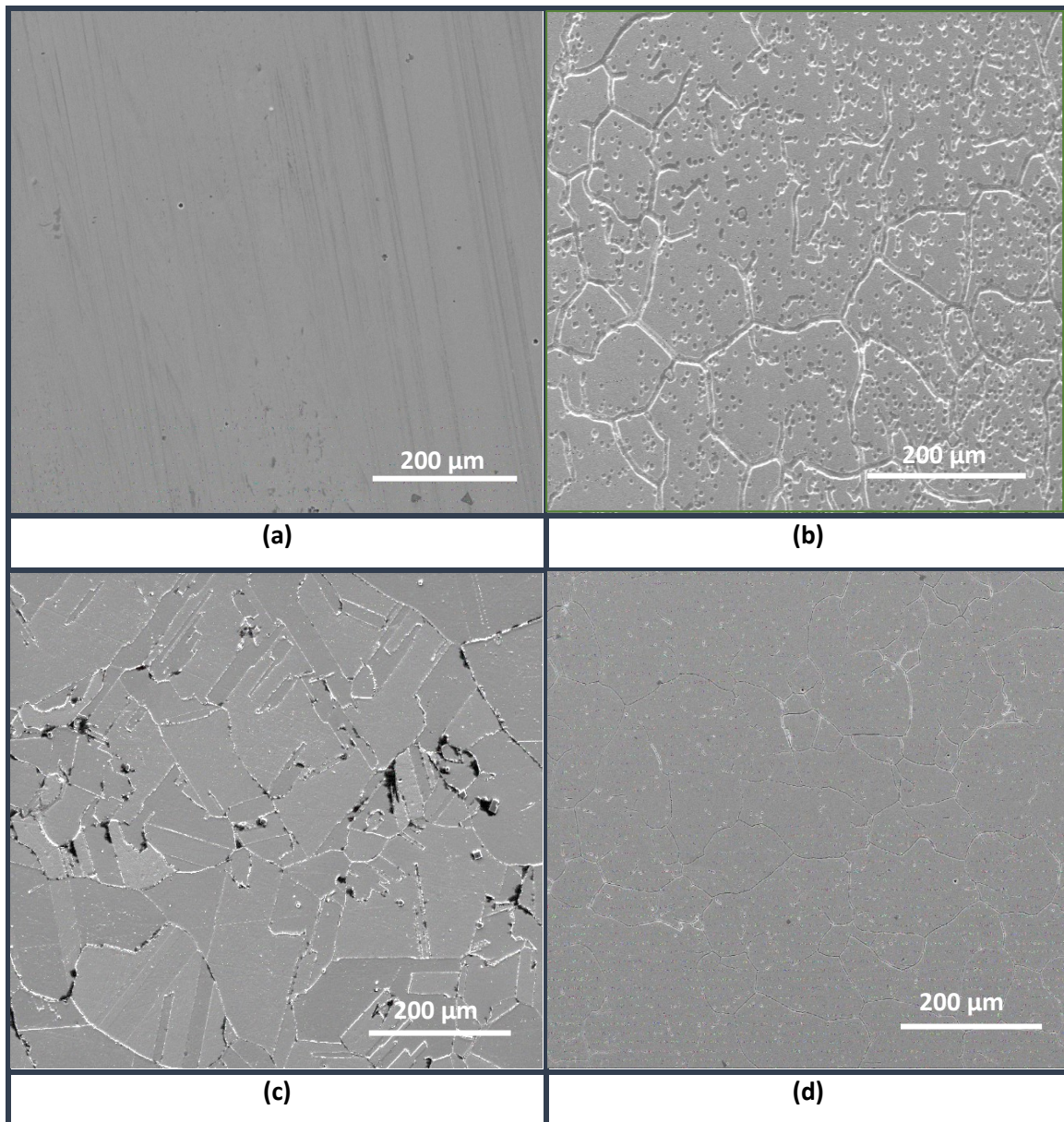


Figura 4.20: Micrografías SEM mostrando el efecto del tratamiento térmico en el ataque observado después del ensayo DL-EPR, para muestras ensayados en solución H_2SO_4 0,5 M a 30°C con KSCN 0,0001 M a) solubilizado total, envejecida por b) 5 h, c) 10 h y d) 24 h a 716°C .

Los bordes de grano fueron claramente atacados en el ensayo de Huey modificado, y se pudo observar el desprendimiento de algunos granos en las muestras envejecidas a 5 h y 10 h a 716°C , Figura 4.21. Los límites de maclas atacados sugieren que los carburos precipitaron también en esos defectos. La comparación de estas imágenes con las presentadas por Casales et al. [23] para la aleación 690 después de la ebullición por 24 h en H_2SO_4 25% con CuSO_4 sugiere que la solución utilizada en este trabajo condujo a condiciones más agresivas, debido a que las líneas de pulido mecánico todavía se pueden resolver en las imágenes presentadas por Casales et al, Figura 4.22 [23].

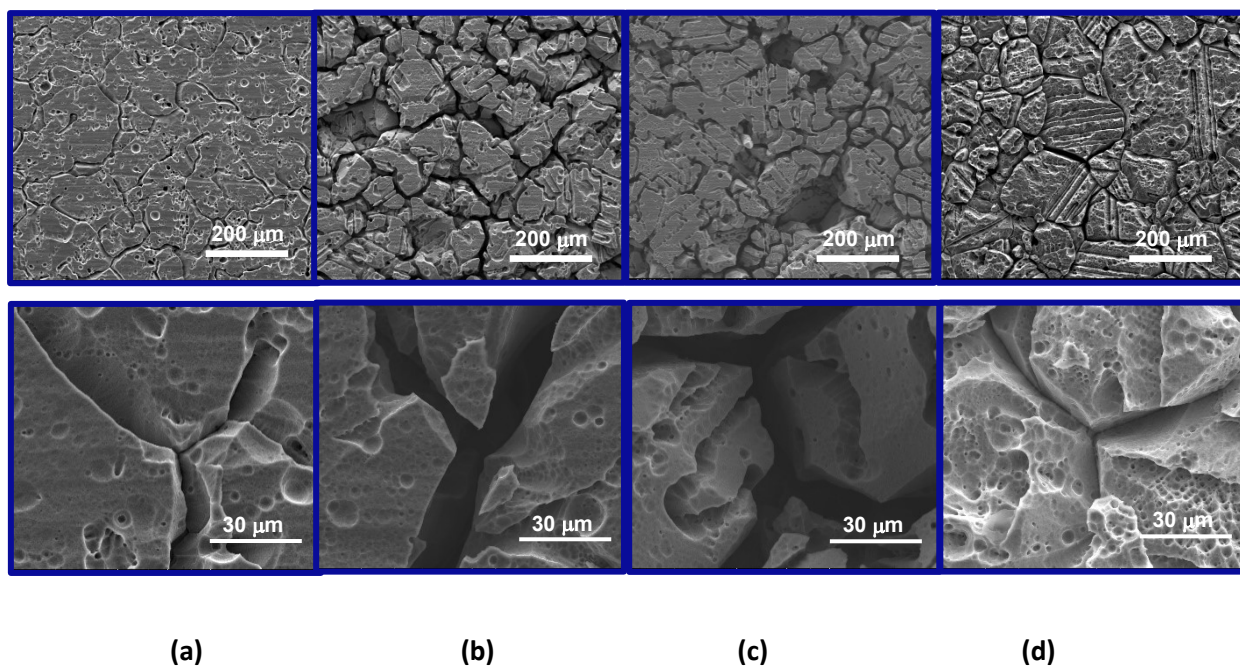


Figura 4.21: Efecto del tratamiento térmico en el ataque observado después de ebullición por 24 h en HNO_3 con 0,2 g/l de iones Cr (VI). a) solubilizada total, envejecida por b) 5 h, c) 10 h y d) 24 h a 716°C .

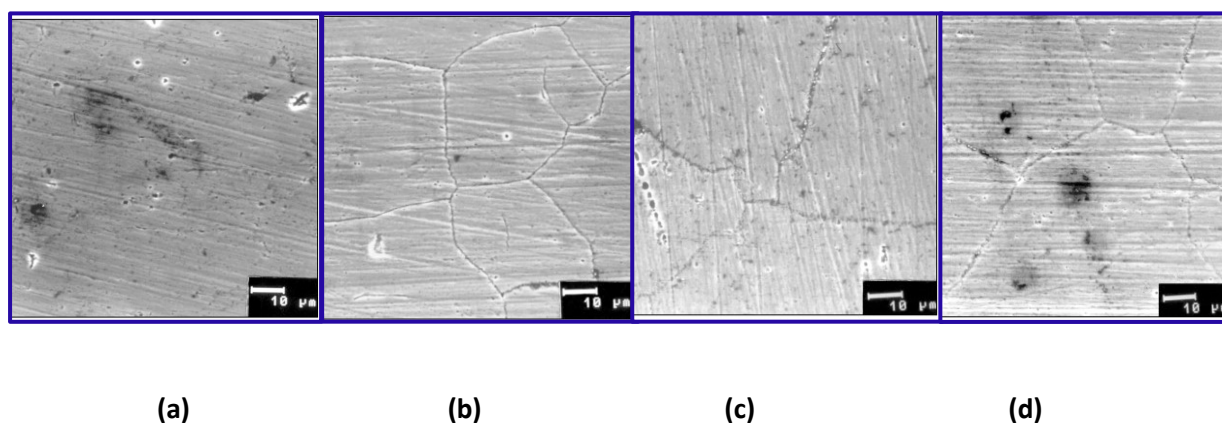


Figura 4.22. Efecto del tratamiento térmico observado después de la ebullición por 24 h en $\text{H}_2\text{SO}_4.25\%$ con 120 g CuSO_4 . a) solubilizada total (1100°C por 30 minutos seguido de temple en agua), envejecido a 700°C por b) 5 h, c) 48 h y d) 72 h. [23].

Los resultados de pérdida de peso no pueden ser comparados cuantitativamente con los presentados por Casales et al. [23], debido a que los autores reportaron pérdida de peso normalizada con respecto al peso inicial previo al ensayo, sin mención al área expuesta ni el peso inicial de los cupones, haciendo imposible convertir la relación de pérdida de peso a velocidades de corrosión. Sin embargo, otros autores [22] estudiando aleaciones Ni-Cr-Fe en ensayos de ebullición en $\text{CuSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ concluyeron que no se puede detectar sensibilización cuando el contenido en volumen de Cr nominal está cerca de 30% peso. Las tasas de pérdida de peso reportadas en esta solución fueron dos órdenes de magnitud menores que las reportadas en el mismo trabajo por los autores en el ensayo de Huey modificado con

Cr (VI) [22]. Finalmente, las tasas de pérdida de peso reportadas por esos autores [22] son del mismo orden de magnitud que las reportadas aquí para la aleación 690 en el ensayo de Huey modificado con Cr (VI).

La pérdida de peso obtenida del ensayo de Huey modificado [22] exhibió un máximo cuando el tiempo de envejecimiento fue de 10 h, en concordancia con el máximo I_r/I_a medido en solución con KSCN 0,001 M (Fig. 4.17). Los modelos basados en precipitación y difusión [2] junto con las mediciones del perfil de concentración de Cr en borde de grano descriptas en el capítulo anterior sugieren que el mínimo en la concentración de cromo en borde de grano debería estar cerca de 10 h cuando una muestra es envejecida a 716°C.

En consecuencia, las condiciones óptimas del ensayo DL-EPR para detectar sensitización de aleación 690 fueron de H_2SO_4 0,5 M + KSCN 0,001 M a 30°C.

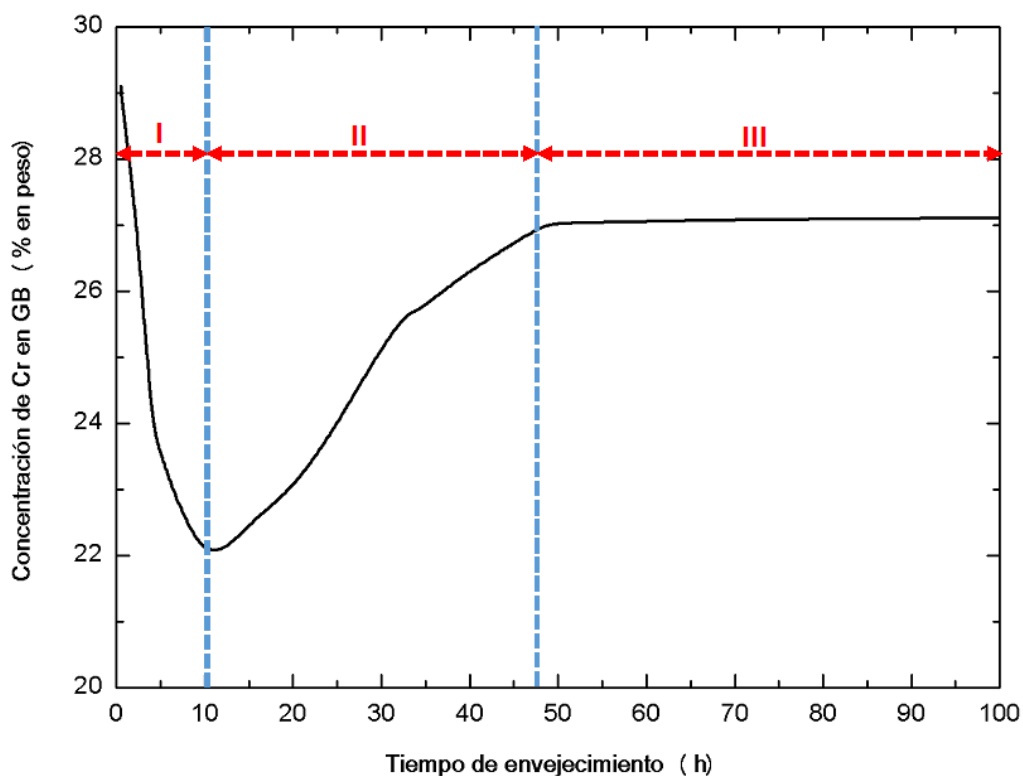


Figura 4.23. Variación de la concentración de Cr en borde de grano en función del tiempo de envejecimiento a 716°C, calculado por el modelo cinético termodinámico.

Bajo estas condiciones óptimas, las fluctuaciones en la concentración de Cr en borde de grano con respecto al tiempo de envejecimiento que se muestran en la Figura 4.23 se pueden atribuir a una competencia continua entre el proceso de sensibilización y desensibilización, que dependen de la formación de carburos de cromo en borde de grano, y la difusión de los átomos de cromo desde el interior de los granos hacia el borde de grano. Se pueden distinguir tres regiones: región I (domina la

sensibilización), II (domina la desensibilización) y III (de equilibrio). En la región I la concentración de Cr disminuye con el tiempo de envejecimiento, los carburos ricos en cromo precipitan continuamente a medida que incrementa la duración del tratamiento térmico. Esto conduce al severo fenómeno de empobrecimiento de cromo y deteriora la resistencia de la aleación a IGA.

En la región II la concentración de Cr incrementa con un aumento adicional del tiempo de envejecimiento, la desensibilización domina respecto a la sensibilización. Posteriormente a la formación de carburos y el empobrecimiento de cromo, los átomos de cromo difunden desde la matriz a la interfase carburo-matriz; esta difusión puede homogeneizar los gradientes de concentración. La cinética de difusión del cromo se acelera considerablemente, provocando una mayor movilidad de átomos de cromo desde el interior de la matriz austenítica, en consecuencia las regiones empobrecidas tienen la oportunidad de recuperar su contenido de cromo.

Después de un tratamiento de envejecimiento prolongado (superior a 48 h) en la región III, la concentración aumenta hasta una meseta, se alcanza el equilibrio dinámico entre sensibilización y desensibilización. La resistencia a IGA consigue cierto grado de restauración y puede mantenerse.

Se debe notar, sin embargo, que incluso en el pico de sensibilización y en la solución bajo concentraciones óptimas de los reactivos, el DOS alcanzó valores modestos, por debajo del 1%. Esto contrasta con los resultados en aceros inoxidable AISI 304 con 18% en peso Cr [25] o en aleación 600 con 16% en peso Cr [6], donde en la microestructura sensibilizada este parámetro alcanza valores de 20 o 25% respectivamente.

Los bajos niveles del índice DOS medidos para la aleación 690 están en concordancia con la inmunidad a la corrosión intergranular de esta aleación en solución de ácido nítrico en ebullición [1,6,22] y solución de ácido sulfúrico con sulfato férrico en ebullición [22]. Esta inmunidad también está relacionada con la alta concentración de Cr en la zona de borde de grano incluso en la microestructura sensibilizada. Basado en la adaptación del modelo propuesto por Jiao et al. [2] realizada para la aleación estudiada en este trabajo, se predice una concentración de 21,7% en peso en borde de grano para aleación 690 tratada térmicamente después de 10 h de envejecimiento a 716°C. Los perfiles de empobrecimiento medidos con la técnica EDS en un microscopio electrónico de transmisión confirmaron que la concentración mínima de cromo (22,1 % en peso) fue alcanzada para la muestra envejecida por 10 h, en concordancia con la predicción del modelo cinético termodinámico. Esto permite concluir que I_r/I_a se correlaciona con la concentración de cromo en borde de grano al utilizar las condiciones de ensayo optimizadas del método DL-EPR.

Was y Rajan [26] estudiaron la relación entre el ensayo SL-EPR (reactivación electroquímica potenciodinámica de simple lazo), la sensibilización y la susceptibilidad a IGSCC en aleación 600. Los

resultados de su estudio demostraron que en el ensayo SL-EPR la densidad de carga de reactivación, Q , se correlaciona no con la concentración de Cr en el borde de grano sino con el ancho de la zona empobrecida en Cr. Sin embargo, la corrosión bajo tensiones intergranular en $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ 0,017 M fue más severa en condiciones con baja concentración intergranular de Cr. Aparentemente, tanto el ensayo SL-EPR como la corrosión bajo tensiones intergranular son sensibles al empobrecimiento de cromo, pero se correlacionan con diferentes características de la zona empobrecida. Para verificarlo los autores llevaron a cabo el ensayo SL-EPR en ácido sulfúrico utilizando como despasivante tiocianato de potasio y tetratiónato de sodio. Encontraron que con tetratiónato es la profundidad de la zona empobrecida la que controla la velocidad de disolución, Figura 4.24b. Lo contrario ocurre con la solución de KSCN, la profundidad de la zona empobrecida tiene menor importancia que el ancho, Figura 4.24. Pequeños grados de empobrecimiento de cromo son susceptibles al ataque en esta solución, pero la velocidad de disolución no depende fuertemente de la concentración de cromo en el borde de grano.

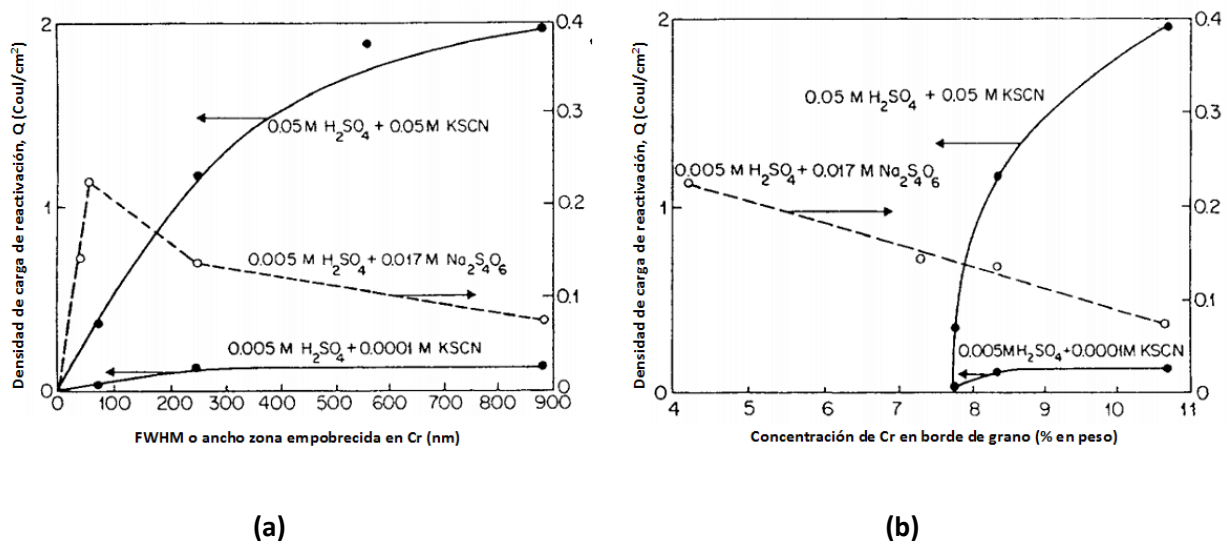


Figura 4.24. Densidad de carga de reactivación, Q , para muestras de aleación 600 ensayadas en dos soluciones conteniendo una KSCN y la otra $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ en función de: a) ancho total a la mitad del máximo de la zona empobrecida en cromo y b) concentración de cromo en borde de grano [26].

En el caso analizado en esta tesis, tanto la mínima concentración de cromo en borde de grano como el máximo ancho de la zona empobrecida en cromo se obtuvieron a 10 h de envejecimiento, por lo que el DOS medido en la condición optimizada se correlaciona con ambos parámetros, Figura 4.25.

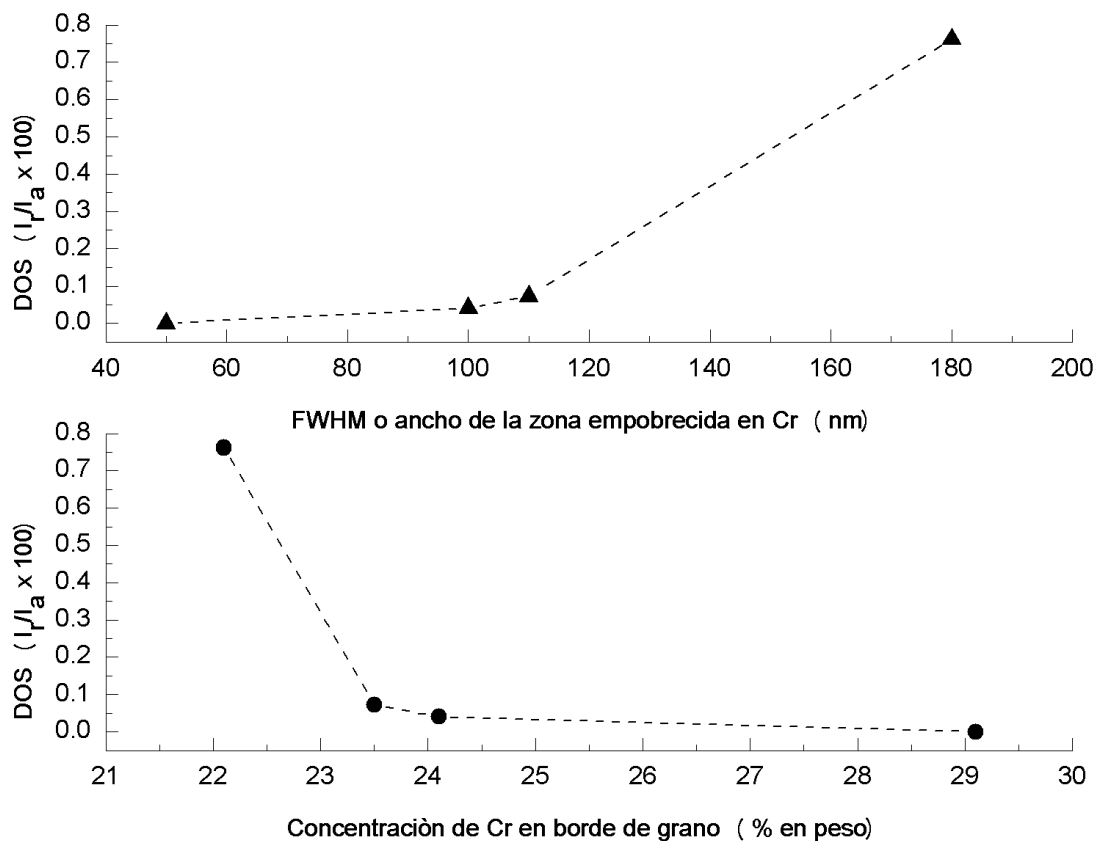


Figura 4.25: DOS en función de a) ancho total a la mitad del máximo de la zona empobrecida en cromo (FWHM) y b) concentración de cromo en borde de grano, para la aleación 690 estudiada en esta tesis.

4.7 PRUEBAS DE REPRODUCIBILIDAD CON LA CONDICIÓN OPTIMIZADA

Se evaluó la reproducibilidad del método bajo las condiciones optimizadas, repitiendo el ensayo DL-EPR en las muestras bajo las cuatro condiciones metalúrgicas estudiadas. Se utilizaron las mismas muestras para llevar a cabo las repeticiones. Previamente a realizar los experimentos, las muestras se pulieron hasta obtener una superficie brillante sin rastros de productos de corrosión y se siguió el procedimiento de armado de probetas de corrosión explicado en el Capítulo 2.

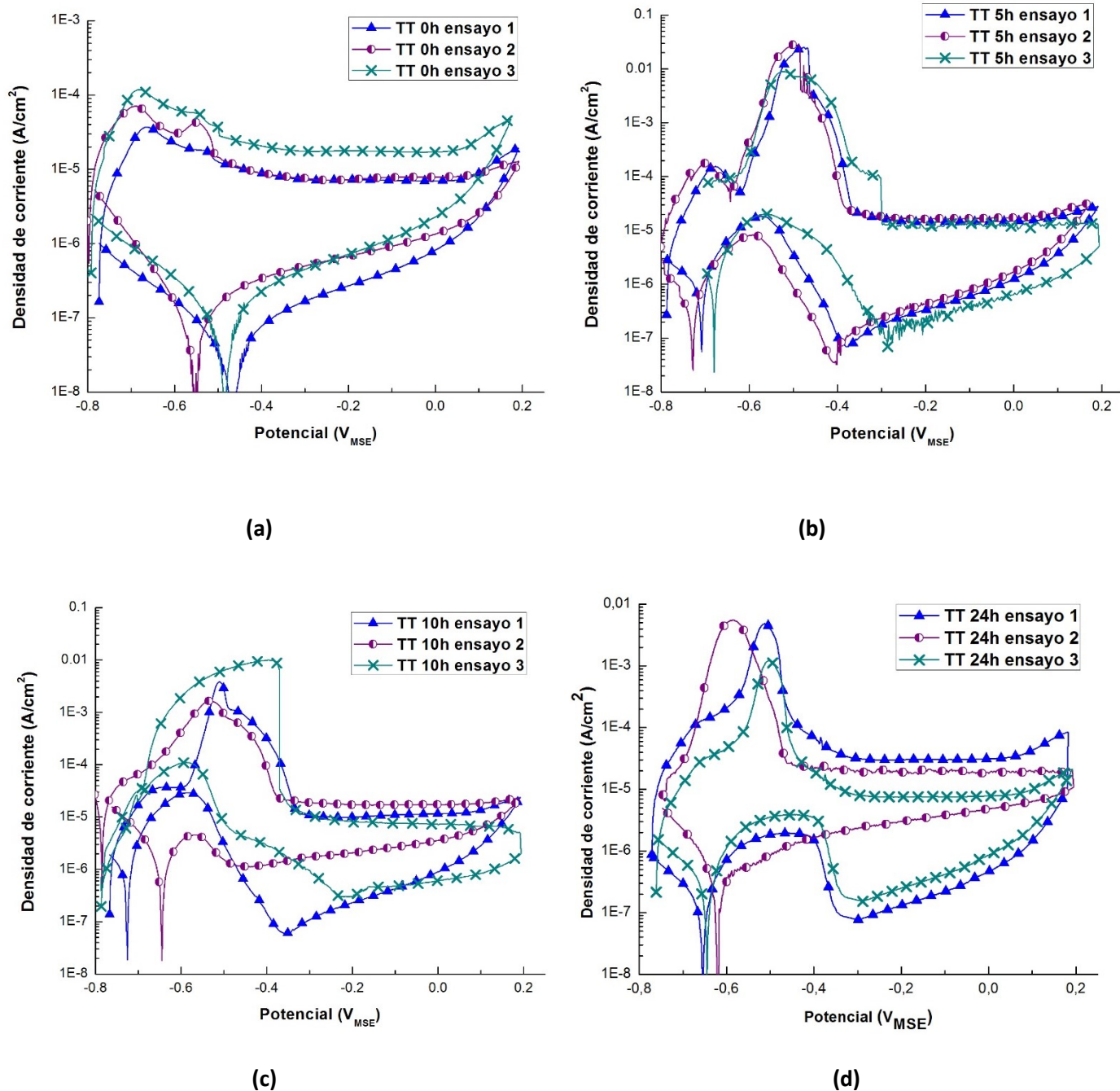


Figura 4.26: Repeticiones del ensayo DL-EPR en H_2SO_4 0,5 M con KSCN 0,001 M a 30°C con una velocidad de barrido de $1,667 \text{ mV/s}$ y un E_{pas} a partir del cual se revierte el barrido de $0,192 \text{ V}_{\text{MSE}}$, para las muestras de aleación 690: a) solubilizada total; b) envejecida 5 h; c) envejecida 10 h y d) envejecida 24 h.

El análisis de las Figuras 4.26 y 4.27 permite corroborar una aceptable reproducibilidad del método optimizado para aleación 690. La altura de los picos de activación y reactivación para todas las condiciones ensayadas son similares en sus respectivas reproducciones. El máximo error (calculado como la desviación estándar) se verifica para la muestra envejecida a 716°C por 10 h, la cual presenta el mayor grado de sensibilización, sin embargo, dicho error es menor que la diferencia con los grados

de sensibilización medidos a 5 y 24 h, permitiendo la discriminación del estado metalúrgico de la probeta.

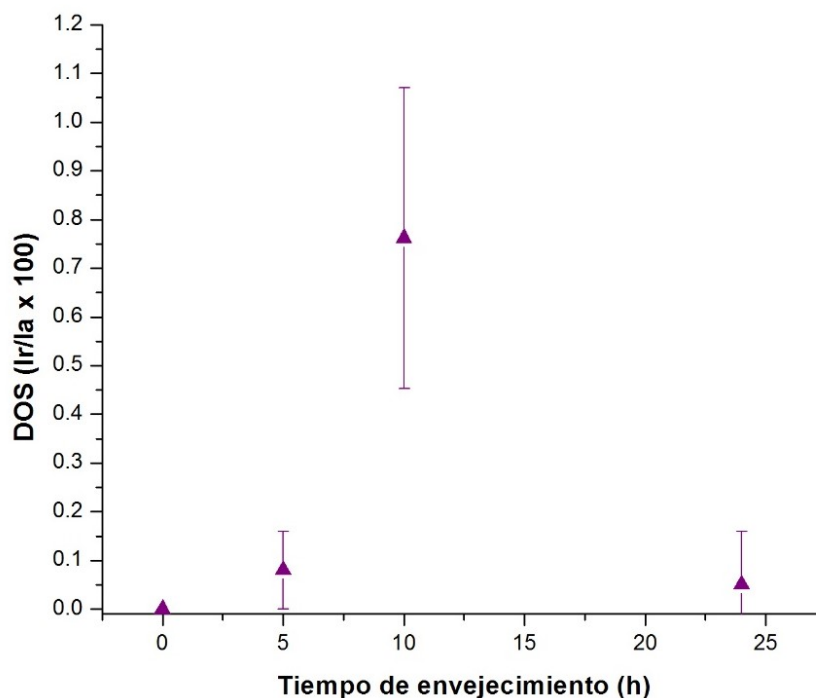


Figura 4.27: DOS en función del tratamiento térmico efectuado, para muestras ensayadas en H_2SO_4 0,5 M con KSCN 0,001 M a 30°C. Se grafican las correspondientes barras de error.

4.8 ENSAYO DL-EPR OPTIMIZADO APLICADO A UN TUBO DE INCONEL 690

Una vez optimizados los parámetros del ensayo DL-EPR para su empleo en la evaluación del grado de sensibilización de aleación 690 se procedió a aplicar la técnica en un tubo de aleación 690 provisto por la empresa FAE (Fabricación de Aleaciones Especiales S.A.).

Tabla 4.4. Composición química del tubo, provista por FAE S.A.

Ni	Cr	Fe	C	Si	Mn	Co	S	P	N	Al	B	Ti	Mo	Nb
58	29	8,95	0,022	0,02	0,01	0,03	<0,001	<0,005	0,017	0,23	<0,001	0,28	0,05	0,08

En la Tabla 4.5 se presenta la geometría nominal de los tubos.

Tabla 4.5. Datos geométricos del tubo

Material del tubo	Diámetro externo (mm)	Espesor de pared (mm)
Aleación 690	15,98	0,97

El tubo ensayado fue provisto en estado recocido seguido de un tratamiento térmico de precipitación de carburos, evidenciándose una precipitación completa de carburos en borde de grano. Las

propiedades mecánicas mínimas (Tabla 4.6) y el proceso de fabricación verifican los requerimientos establecidos en la norma ASME SB-163 y las recomendaciones del EPRI [28] para TGVs de esta aleación.

Tabla 4.6. Propiedades mecánicas del tubo, provista por FAE S.A.

Tensión de rotura (UTS, <i>ultimate tensile strength</i>) (MPa)	727
Límite elástico (YS, <i>yield strength</i>) (MPa)	290
Elongación (%)	43
Tensión de fluencia luego del enderezado Δ YS (MPa)	32

Para la fabricación de estos tubos, se parte de la extrusión en caliente de un lingote fundido. Este producto semielaborado es posteriormente laminado en frío por el método de paso peregrino con recocidos intermedios que promueven la recristalización y la disolución de carburos. El porcentaje de reducción ronda entre 70 y 80%, y se alcanza luego de tres etapas de laminación. Luego de la última reducción se aplica un recocido final de recristalización y se realiza el tratamiento térmico de precipitación de carburos en borde de grano. Para cumplir con estos objetivos normas del EPRI recomienda que el recocido final debe realizarse a una temperatura de 1070°C o más durante un tiempo mínimo de dos minutos mientras que el tratamiento térmico de precipitación de carburos se tiene que llevar a cabo a 716°C (+22, 0) °C por diez horas como mínimo. [28] Luego del tratamiento térmico se procede al enderezado mediante rodillos, proceso que introduce deformación plástica en frío y aumenta levemente la resistencia del material. Posteriormente se les practica un pulido abrasivo que imparte tensiones residuales superficiales. En algunos casos, los tubos son granallados para introducir tensiones residuales de compresión en ambas superficies, que resultan favorables para evitar la fisuración por corrosión bajo tensión. Los últimos pasos de la fabricación consisten en la inspección no destructiva mediante ultrasonido y corrientes parásitas, junto con las operaciones de limpieza final. Antes de su aplicación, la mayoría de los tubos deben ser curvados a configuraciones en U o de otro tipo, dependiendo del diseño particular del generador de vapor. En estos casos, aquellas porciones de tubo conformado con los radios de curvatura por debajo de diez veces el diámetro externo son sometidas a tratamientos térmicos de alivio de tensiones de la curva durante un tiempo mínimo de 2 horas a 716° (+22, 0)°C [28].

El tamaño de grano de la aleación 690 del tubo suministrado es ASTM 5, cumpliendo las especificaciones establecidas por el EPRI [28]. El ensayo DL-EPR se llevó a cabo bajo las condiciones experimentales optimizadas, utilizando una solución deaerada de H₂SO₄ 0,5 M con adición de KSCN

0,001 M a una temperatura de 30°C, con una velocidad de barrido de 1,667 mV/s y revirtiendo el escaneo a un potencial de 192 mV frente al electrodo de sulfato mercurioso saturado.

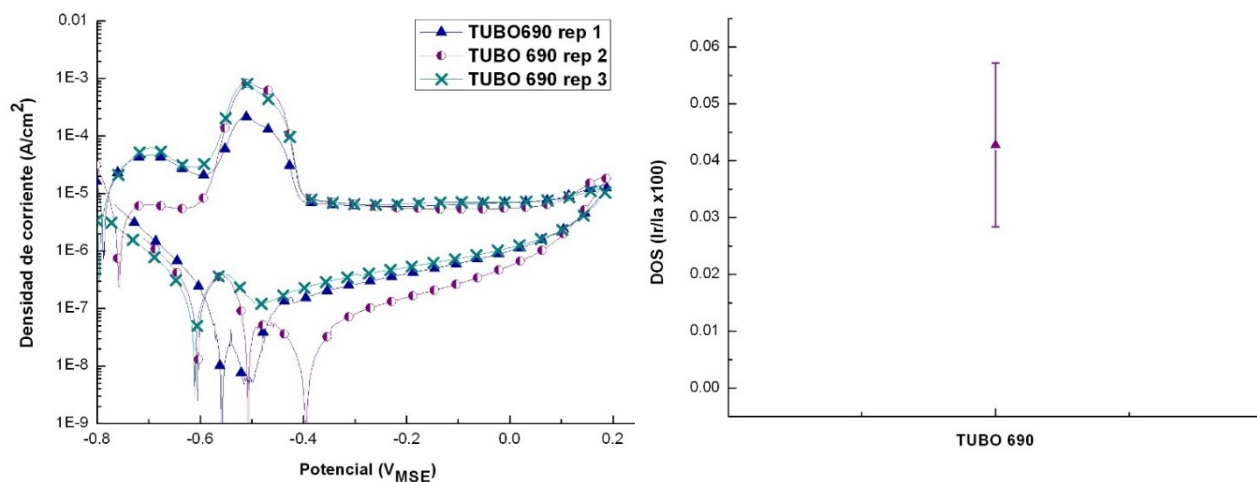


Figura 4.28. Ensayo DL-EPR en 0,5 M H_2SO_4 con 0,001 M KSCN a 30°C, para la muestra de tubo de aleación 690, ensayos 1,2 y 3.

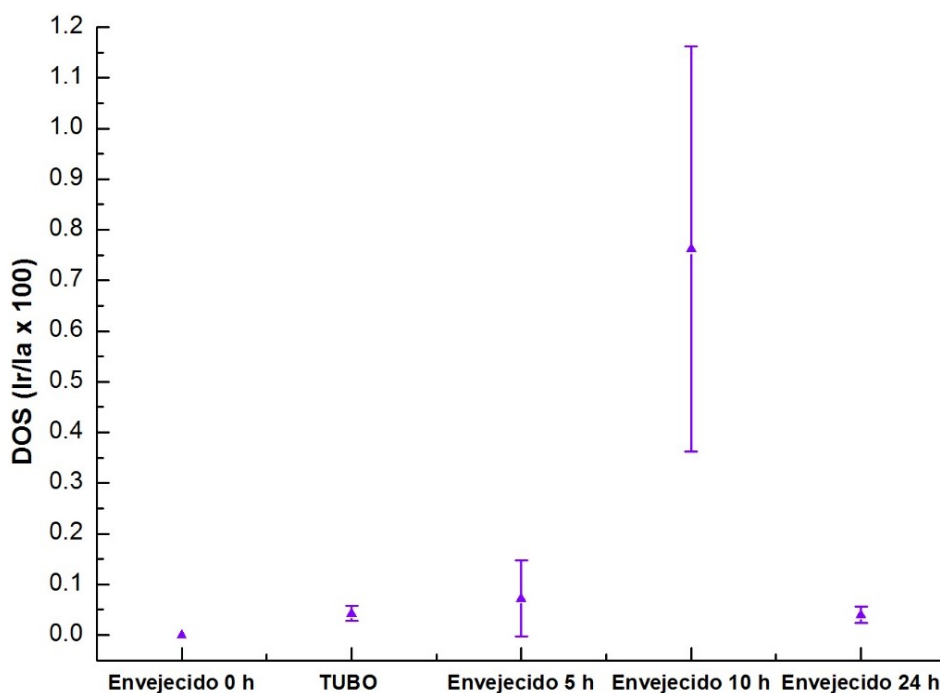


Figura 4.29. DOS en función del tratamiento térmico efectuado para muestras de aleación 690 y el tubo de aleación 690 ensayados en 0,5 M H_2SO_4 con 0,001 M KSCN a 30°C.

En las curvas de polarización cíclica obtenidas del ensayo DL-EPR en el tubo de aleación 690 se presenta un pico de reactivación de pequeña altura, con densidades de corriente menores a $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, Figura 4.28. Los valores obtenidos de la relación I_r/I_a son menores a 0,06 %, lo que implica una muestra no

sensibilizada que presenta buena resistencia a la corrosión intergranular, lo cual era lo esperable según las especificaciones técnicas del tubo proporcionadas por el fabricante.

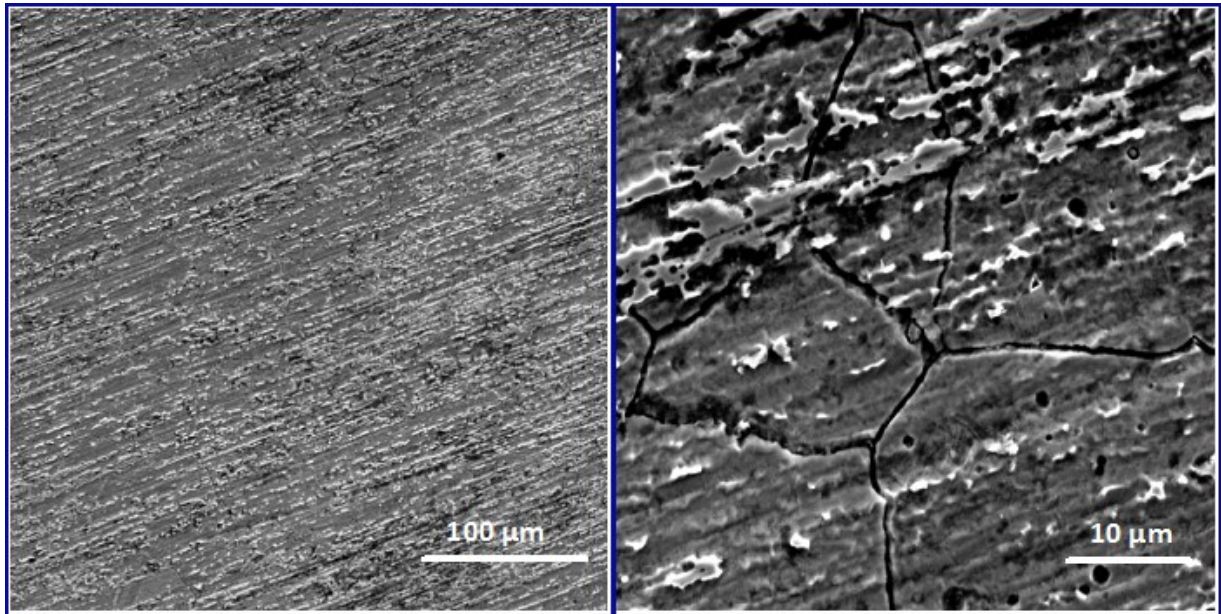


Figura 4.30: Micrografías de Tubo de aleación 690 después del ensayo DL-EPR a 30°C con KSCN 0,001 M en H₂SO₄ 0,5 M.

El DOS medido es similar al obtenido para la muestra solubilizada y envejecida por 24 h, Figura 4.29. Se observa en la micrografía SEM de la Figura 4.30 bordes de grano atacados, aunque al observarse la cara curva del tubo, las micrografías son de inferior calidad a las presentadas previamente por dificultades en la preparación metalográfica.

4.9 REFERENCIAS

- [1] J.J. Kai, G.P. Yu, C.H. Tsai, M.N. Liu, S.C. Yao, The effects of heat treatment on the chromium depletion, precipitate evolution, and corrosion resistance of INCONEL alloy 690, *Metall. Trans. A*. 20 (1989) 2057–2067. doi:10.1007/BF02650292.
- [2] S.Y. Jiao, M.C. Zhang, L. Zheng, J.X. Dong, Investigation of carbide precipitation process and chromium depletion during thermal treatment of alloy 690, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 41 (2010) 26–42. doi:10.1007/s11661-009-0082-0.
- [3] J.J. Kai, C.H. Tsai, G.P. Yu, The IGSCC, sensitization, and microstructure study of Alloys 600 and 690, *Nucl. Eng. Des.* 144 (1993) 449–457. doi:10.1016/0029-5493(93)90040-G.
- [4] R.S. Dutta, R. Tewari, P.K. De, Effects of heat-treatment on the extent of chromium depletion and caustic corrosion resistance of Alloy 690, *Corros. Sci.* 49 (2007) 303–318. doi:10.1016/j.corsci.2006.05.043.
- [5] D.L. Reichert, G.E. Stoner, A Modified Double Loop EPR Technique for Detection of Sensitization

- in Cast Stainless Steel, *Electrochem. Soc.* 137 (1990) 411–413.
- [6] M.K. Ahn, H.S. Kwon, J.H. Lee, Predicting susceptibility of alloy 600 to intergranular stress corrosion cracking using a modified electrochemical potentiokinetic reactivation test, *Corrosion*. 51 (1995) 441–449. doi:10.5006/1.3293610.
- [7] H. Du, Y. Cheng, L. Hou, Y. Li, Y. Wei, Evolution of intergranular corrosion resistance for HR3C heat-resistant austenitic stainless steel at elevated temperature, *Corros. Eng. Sci. Technol.* 2782 (2017) 1–6. doi:10.1080/1478422X.2017.1291119.
- [8] T.F. Wu, T.P. Cheng, W.T. Tsai, Effect of electrolyte composition on the electrochemical potentiokinetic reactivation behavior of Alloy 600, *J. Nucl. Mater.* 295 (2001) 233–243. doi:10.1016/S0022-3115(01)00558-X.
- [9] A.P. Majidi, M.A. Streicher, Double Loop Reactivation Method for Detecting Sensitization in Aisi 304 Stainless Steels., *Corrosion*. 40 (1984) 584–593. doi:10.5006/1.3581921.
- [10] T. Loucka, P. Janos, Adsorption and oxidation of thiocyanate on a platinum electrode, *J. Electrochem. Soc.* 114 (1967) 904–909. doi:10.1149/1.2426775.
- [11] R.C. Newman, H.S. Isaacs, B. Alman, Effects of Sulfur Compounds on the Pitting Behavior of Type 304 Stainless Steel in Near-Neutral Chloride Solutions., *Corrosion*. 38 (1982) 261–265. doi:10.5006/1.3577348.
- [12] R.C. Newman, W.P. Wong, H. Ezuber, A. Garner, Pitting of stainless steels by thiosulfate ions, *Corrosion*. 45 (1989) 282–287. doi:10.5006/1.3577855.
- [13] P. Marcus, E. Protopopoff, Potential-pH Diagrams for Adsorbed Species, *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 2709. doi:10.1149/1.2087025.
- [14] P. Marcus, E. Protopopoff, Potential pH Diagrams for Sulfur and Oxygen Adsorbed on Nickel in Water at 25 and 300°C, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 1571. doi:10.1149/1.2221604.
- [15] P. Marcus, Potential-pH Diagrams for Sulfur and Oxygen Adsorbed on Chromium in Water, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 1586. doi:10.1149/1.1837645.
- [16] P. Marcus, E. Protopopoff, Introduction of adsorbed species in equilibrium potential-pH diagrams-application to the SADS-PT-H₂O system at 25°C, *COMPTEs RENDUS L Acad. DES Sci. Ser. II.* 308 (1989) 1686. [17] W.M. Latimer, *The Oxidation States of the Elements and their Potentials in Aqueous Solutions*, 2nd ed., 1952, New Jersey, n.d.
- [18] D.A. Holtzen, A.S. Allen, Kinetic preparations for the anodic oxidation of thiocyanate at the GCE, *Anal. Chim. Acta.* 69 (1974) 153–160.
- [19] R. Gauguin, Oxydation électrochimique de l'ion thiocyanique application aux dosages et a l'étude des réactions, *Anal. Chim. Acta.* 5 (1951).
- [20] M.M. Nicholson, Voltammetry of Thiocyanate Ion at the Stationary Platinum Electrode, *Anal. Chem.* 31 (1959) 128–132. doi:doi:10.1021/ac60145a029.

- [21] T.F. Wu, W.T. Tsai, Effect of KSCN and its concentration on the reactivation behavior of sensitized alloy 600 in sulfuric acid solution, *Corros. Sci.* 45 (2003) 267–280. doi:10.1016/S0010-938X(02)00100-2.
- [22] K. Yamanaka, T. Minami, K. Tokimasa, H. Nagano, Intergranular Corrosion Test Method for Nickel-based Alloy 690, *J. Japan Inst. Met.* 49 (1985) 125–133.
- [23] M. Casales, M.A. Espinoza-Medina, A. Martinez-Villafañe, V.M. Salinas-Bravo, J.G. Gonzalez-Rodriguez, Predicting Susceptibility to Intergranular Stress Corrosion Cracking of Alloy 690, *Corrosion*. 56 (2000) 1133–1139. doi:http://dx.doi.org/10.5006/1.3294398.
- [24] P. Chung, S. Szklarska-Smialowska, The Effect of Heat Treatment on the Degree of Sensitization of Type 304 Stainless Steel, *Corrosion*. 37 (1981) 39–50. doi:10.5006/1.3593836.
- [25] A.P. Majidi, M.A. Streicher, Potentiodynamic Reactivation Method for Detecting Sensitization in AISI 304 and 304L Stainless Steels, *Corrosion*. 40 (1984) 393–408. doi:10.5006/1.3593944.
- [26] G.S. Was, V.B. Rajan, The mechanism of intergranular cracking of Ni-Cr-Fe alloys in sodium tetrathionate, *Metall. Trans. A.* 18 (1987) 1313–1323. doi:10.1007/BF02647201.
- [27] G.S. Was, V.B. Rajan, on the Relationship Between the Epr Test, Sensitization, and Igscc Susceptibility., *Corrosion*. 43 (1987) 576–579. doi:10.5006/1.3583904.
- [28] EPRI, Guidelines for PWR Steam Generator Tubing Specifications and Repair. Volumen 2, Revision 1, Technical Report TR-016743-V2R1, 2006. <http://www.epri.com/abstracts/Pages/ProductAbstract.aspx?ProductId=NP-6743-LV3>.

CAPITULO 5. COMPARACIÓN ENSAYO DL-EPR CON ENSAYO EIS A OCP

5.1 INTRODUCCIÓN

Además del ensayo DL-EPR que constituye el foco principal de esta tesis, existen otras técnicas electroquímicas para determinar el grado de sensibilización de aleaciones. Parvathavarthini y Mudali [1] realizan una revisión de las mismas aplicadas en aceros inoxidable austeníticos. Entre ellas la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) a potencial de circuito abierto (OCP) aparece como alternativa para evaluar la sensibilización. La técnica EIS es muy útil para el estudio de varios procesos que tienen lugar en el sistema metal-electrolito y se basa en la medición de la respuesta en corriente del sistema frente a una perturbación periódica del potencial, de frecuencia variable. Esta técnica se ha utilizado para estudiar los mecanismos de corrosión electroquímica de metales y aleaciones. Los datos de impedancia adquiridos pueden ser utilizados para establecer un modelo de circuito equivalente relacionando los elementos del circuito a propiedades de las interfaces metal-película y película-solución [2]. La interpretación de los resultados experimentales es relativamente fácil para corrosión generalizada pero se dificulta en el caso de corrosión localizada, tal como sucede para el ataque por corrosión intergranular (IGC) que tiene lugar debido a la sensibilización y la disolución preferencial de zonas empobrecidas en cromo. Por lo tanto, solo unos pocos estudios están disponibles para determinar el grado de sensibilización (DOS) mediante la técnica EIS [3–10].

Las técnicas EIS, EIS local (LEIS) y EIS dinámica se han utilizado para estimar el DOS en la zona afectada por el calor (HAZ) de soldaduras y componentes fabricados [3–10].

En LEIS, a diferencia de EIS, una pequeña sonda es colocada cerca de la superficie del material en estudio. La sonda puede ser de dos electrodos (contiene tanto al electrodo de referencia como al contraelectrodo en su interior) o se utiliza un alambre vibratorio (un único microelectrodo se hace vibrar en una o dos direcciones a través de la superficie de la muestra, posibilitando que el gradiente de potencial se mida con precisión con un amplificador de bloqueo referenciado a la frecuencia de vibración de la sonda) para permitir la medición del potencial en dos posiciones. Bajo la suposición que la conductividad del electrolito entre dos puntos de potencial medidos es uniforme, la densidad de corriente en la sonda puede ser estimada por la diferencia de potencial medida (ΔV_{sonda}) calculada con la ecuación, $i_{\text{sonda}} = \Delta V_{\text{sonda}} * (\chi/d)$, donde d es la distancia entre las sondas de detección de potencial y χ es la conductividad del electrolito [2]. El ensayo LEIS puede ser operado en dos modos. El primer modo es el mapeo de impedancia local hecho a un tamaño de paso determinado (por ejemplo, 50 μm)

en las direcciones X e Y, y a una distancia superficial de la punta del electrodo de 300 μm . El segundo modo es LEIS, donde la sonda se pone en posición y los microelectrodos están directamente por encima de la región electroquímica de interés y la impedancia puede registrarse en un intervalo de frecuencias. A modo de ejemplo, Lima-Neto et al. [6] han evaluado el grado de sensibilización de soldaduras de acero inoxidable AISI 304 mediante esta técnica. En la Figura 5.1 se muestra un esquema del procedimiento seguido. En este caso se utiliza una sonda de dos electrodos a la cual se le adicionó un O-ring para mantener la solución en la celda exponiendo un área de 1 mm^2 .

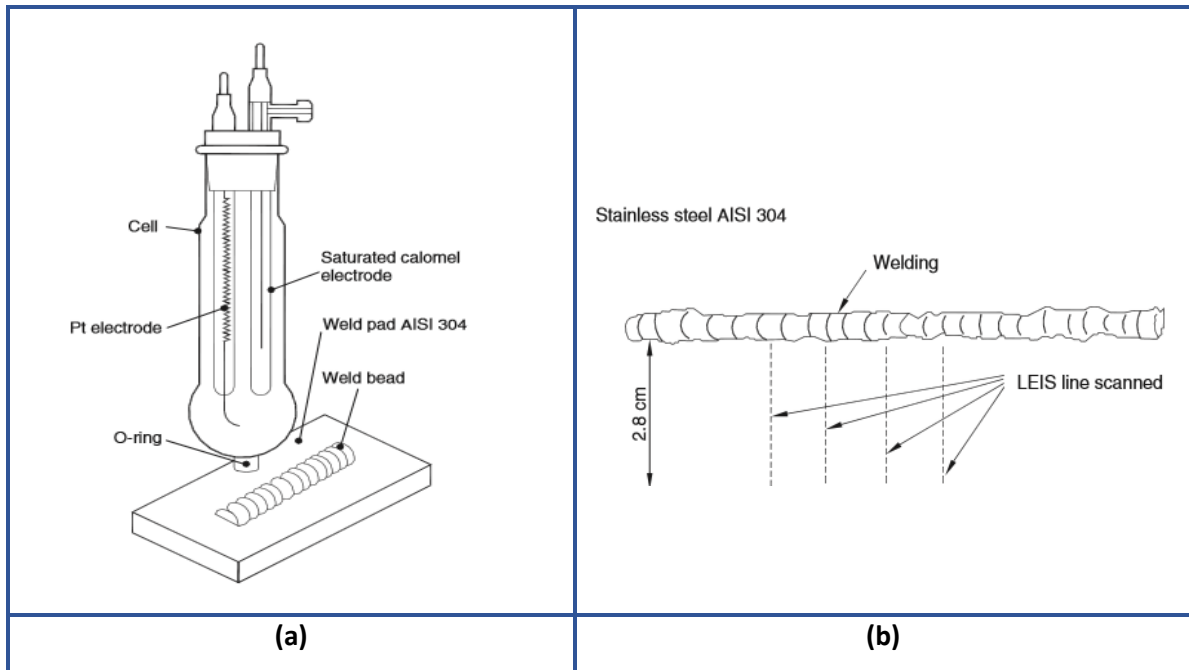


Figura 5.1. (a) Celda electroquímica usada para el ensayo LEIS, (b) Representación esquemática de la placa soldada mostrando las zonas donde se realizaron las mediciones [6].

El EIS clásico proporciona información sobre el ataque intergranular cuando el sistema está en un estado estable, es decir solo antes y después del proceso de corrosión. Por lo tanto, no puede proporcionar características detalladas de los procesos de corrosión en curso. Cuando el ataque intergranular está teniendo lugar, es aconsejable la aplicación de la técnica EIS dinámica (DEIS); debido a su procedimiento conjunto de tiempo-frecuencia permite investigar el proceso de corrosión en el tiempo y obtener características detalladas del sistema examinado. La técnica DEIS utiliza un paquete de sinusoides múltiples generadas simultáneamente en un amplio rango de frecuencias y que actúan como una señal de excitación. El DEIS se puede combinar con mediciones DC tales como cronovoltametría, lo que permite el análisis directo de los cambios de los parámetros eléctricos resultantes de la excitación [11]. Arutunow et al. [7] han usado DEIS para medir el grado de sensibilización en acero inoxidable AISI 304 en condición no sensibilizada y sensibilizado a 675°C por

24 y 36 h. Las medidas de DEIS las llevaron a cabo en concordancia con el procedimiento especificado en ASTM G 108-94 para garantizar condiciones equivalentes al ensayo DL-EPR. Debido a su procedimiento conjunto de tiempo-frecuencia, DEIS permite investigar el proceso de corrosión en curso en el tiempo y, por lo tanto, obtener características muy detalladas del sistema examinado [11].

Aunque se proponen varios circuitos equivalentes para ajustar los datos experimentales de impedancia, el mejor ajuste para los casos estudiados de corrosión generalizada de aceros inoxidables austeníticos se obtuvo con el circuito de Randles simplificado que consiste en R_{Ω} en serie con R_p y CPE en paralelo, $[R_{\Omega} (R_p \parallel CPE)]$, donde R_p es la resistencia de polarización, R_{Ω} es la resistencia de la solución y CPE es el elemento de fase constante. La suma de impedancias de los elementos de Randles puede ser representada como $Z = [R_{\Omega} + R_p] / [1 + QR_p(j\omega^{\alpha})]$, donde Q y α son el factor preexponencial y el exponente del CPE, respectivamente y $\omega = 2\pi f$ es la frecuencia angular [2]. CPE es utilizado en lugar de un capacitor para un mejor modelado del comportamiento capacitivo no ideal del electrodo. R_p está inversamente relacionado con la corriente o velocidad de corrosión. Similarmente, en trabajos que estudian el DOS de aceros inoxidables mediante EIS, se ha hallado que un valor alto de capacitancia indica que la pasividad es comparativamente inferior [3–5]. Cuando un material es sensibilizado debido a la precipitación de carburos de cromo y el consecuente empobrecimiento de cromo en borde de grano, la película pasiva se debilita. A medida que el DOS incrementa, el área despasivada del electrodo aumenta, mostrando un correspondiente incremento en la capacitancia. Por lo tanto, el aumento en la capacitancia y la disminución de la R_p se pueden tomar como una medida del DOS [1].

Mukherjee et al. [3] han usado la técnica EIS para determinar el DOS de acero inoxidable 304, el cual fue expuesto a 550°C por 4 y 6 h. Debido a que el DOS aumenta con el incremento del tiempo de envejecimiento, los parámetros electroquímicos determinados con esta técnica muestran una tendencia correspondiente. Estos autores han informado que a medida que el DOS aumenta, R_p disminuye, por lo que proponen que la tasa de caída de R_p puede ser utilizada para evaluar el DOS con una mejor precisión.

Ren et al. [10] llevaron a cabo estudios EIS para evaluar la susceptibilidad a la corrosión intergranular de acero inoxidable 304H. Las mediciones de impedancia electroquímica se realizaron en un rango de frecuencia de 0,01 Hz a 100 kHz a OCP en solución de H_2SO_4 0,5 M + KSCN 0,01 M a temperatura ambiente. Encontraron que la resistencia de transferencia de carga decrece con el incremento del tiempo de envejecimiento, evidenciando un incremento de la susceptibilidad a la corrosión intergranular para acero inoxidable 304H con la extensión del tiempo de sensibilizado. Con el incremento del grado de sensibilización el empobrecimiento de cromo en borde de grano aumenta; consecuentemente, los valores de R_p decrecen. Adicionalmente una cupla microgalvánica formada

debido a la diferencia de potencial entre el borde de grano empobrecido en cromo y el interior del grano acelera la corrosión de la aleación. Los autores proponen, entonces, que EIS puede ser otra herramienta efectiva para evaluar la susceptibilidad a la corrosión intergranular de aceros inoxidables.

Srivastava [4] ha tratado térmicamente acero inoxidable 316LN a 700°C durante varios rangos de duración que van desde 24 hasta 2000 h. El DOS fue estimado por la técnica de DL-EPR. Pudo observar que el DOS incrementa hasta 200 h y un envejecimiento adicional da lugar a una disminución del DOS debido a la homogeneización de la zona empobrecida en cromo. El autor llevó a cabo estudios de EIS en solución de H₂SO₄ 0,5 M a OCP aplicando una señal AC de 10 mV en el rango de frecuencia de 10⁶ a 10⁻² Hz, y obtuvo que el modelo de Randles simplificado se ajusta muy bien a los datos correspondientes a todas las muestras tratadas térmicamente. Los valores de R_p calculados a partir de datos de EIS mostraron una correlación con el DOS determinado con el ensayo DL-EPR.

Santillán et al [5] utilizaron la técnica EIS para determinar el DOS en distintas zonas de soldadura del acero inoxidable. La impedancia fue medida en agua de mar sintética en el rango de frecuencias de 1 mHz a 100 kHz con un potencial aplicado de 0,1 V. Los autores calcularon R_p y la capacitancia para diversas zonas de la soldadura que presentan diferente microestructura: el metal de soldadura, el metal base y la zona afectada por el calor. Estos autores informan que la técnica es muy útil para demostrar que el DOS es máximo en la zona afectada por el calor de la soldadura.

No se han reportado en la literatura estudios de EIS para aleación 690 correlacionando los valores de los elementos del circuito equivalente con el grado de sensibilización. Por lo que en la presente tesis se tuvo como objetivo realizar un análisis preliminar que permita corroborar la existencia de una correlación entre los estudios EIS y el ensayo DL-EPR optimizado para aleación 690, tal como se ha podido verificar para aceros inoxidables austeníticos [3–5].

5.2 RESULTADOS DE EIS

Se llevaron a cabo los ensayos de EIS en las muestras bajo las cuatro condiciones metalúrgicas estudiadas, en una solución deareada de H₂SO₄ 0,5 M con KSCN 0,001 M a 30°C, que corresponden a los parámetros que optimizan el método DL-EPR para aleación 690, tal como se detalla en el Capítulo 4. A diferencia de lo informado en la literatura para el estudio EIS en aceros inoxidables austeníticos [3,5,10], en este trabajo se utilizó la misma solución que en el método DL-EPR a los efectos de garantizar condiciones equivalentes en ambos ensayos, tal como se ha informado para la técnica DEIS. [7].

Las Figuras 5.2 y 5.3 muestran los diagramas de Nyquist, para las dos series de ensayos de EIS llevados a cabo en muestras de aleación 690 envejecidas por 0, 5, 10 y 24 h en la solución optimizada para el método DL-EPR. Los diagramas de Bode correspondientes se muestran en el Anexo I.

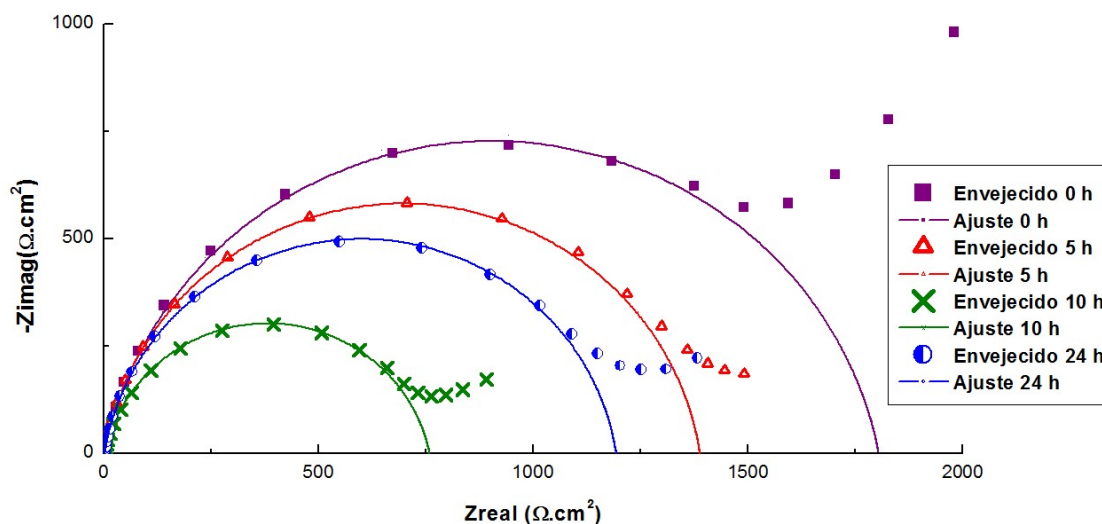


Figura 5.2. Diagramas de Nyquist (primer serie de ensayos) en solución H_2SO_4 0,5 M + KSCN 0,001 M para aleación 690 tratada térmicamente a 716°C por 0, 5, 10 y 24 h.

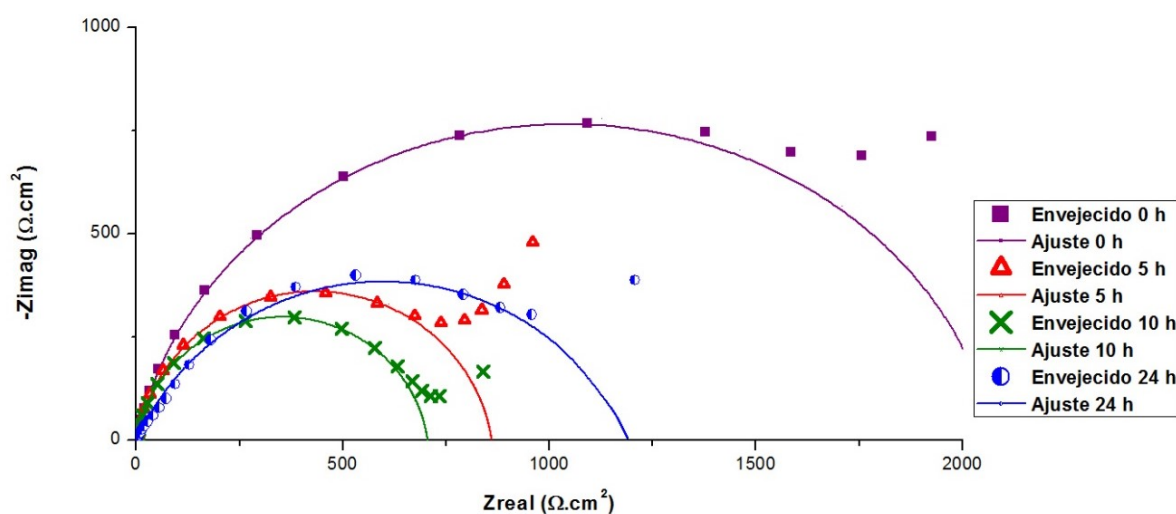


Figura 5.3. Diagramas de Nyquist (segunda serie de ensayos) en solución H_2SO_4 0,5 M + KSCN 0,001 M para aleación 690 tratada térmicamente a 716°C por 0, 5, 10 y 24 h.

Bajo estas condiciones experimentales, el diagrama de Nyquist mostró un semicírculo achatado en el rango de altas frecuencias (100 kHz-1 Hz), el cual se atribuye al control por activación, y una cola que podría atribuirse a procesos de difusión en el rango de bajas frecuencias (1 Hz-1 mHz), para todos los tratamientos térmicos realizados en la aleación 690. En la literatura, se han correlacionado los parámetros de la constante de tiempo de altas frecuencias con el DOS de aceros inoxidables [3–5]. Por

lo tanto, en este análisis preliminar no se tuvieron en cuenta los datos de EIS correspondientes a bajas frecuencias. Estos datos de bajas frecuencias también se descartaron porque no fueron reproducibles considerando los dos ensayos realizados para cada condición.

El circuito de Randles simplificado con una constante de tiempo se ajusta a los datos observados en la región de alta frecuencia. La respuesta de impedancia no ideal como semicírculo achatado se atribuye en la literatura al transporte de masa, a la porosidad de la película, a la rugosidad de la superficie y a la película pasiva no homogénea debido a la sensibilización [12,13]. El buen ajuste de este circuito equivalente a los datos EIS significa que los datos son confiables [11]. Los ajustes se realizaron con el software Gamry Echem Analyst. Los errores reportados para los parámetros de ajuste son los obtenidos con la herramienta de ajuste del software. El circuito equivalente utilizado para ajustar los resultados experimentales de EIS se muestra en la Figura 5.4. La resistencia óhmica (R_{Ω}) entre el electrodo de trabajo y el de referencia engloba la resistencia del electrolito, la de posibles películas superficiales y la resistencia de los conductores empleados para conectar la celda al sistema de medida. Por otra parte, la reacción global de corrosión se representa mediante la resistencia de transferencia de carga que usualmente se denomina resistencia de polarización (R_p). Asociado en paralelo con R_p se encuentra el elemento CPE, que es una medida de la capacidad de la doble capa electroquímica que se forma en la interfase electrodo/electrolito. En caso de que se forme una película pasiva sobre el electrodo, el elemento CPE da cuenta de la combinación en serie de las capacitancias de la doble capa electroquímica y de la película pasiva [14].

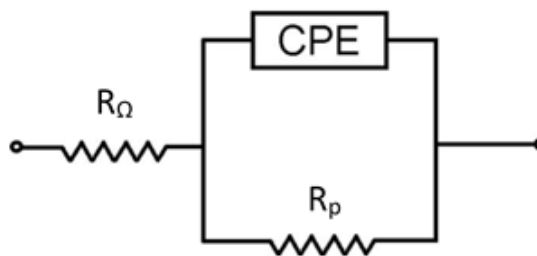


Figura 5.4. Circuito equivalente $R_{\Omega} - (R_p//CPE)$ utilizado para el ajuste de los espectros EIS. R_{Ω} es la resistencia óhmica o de la solución, R_p es la resistencia de polarización o de la película y CPE representa una capacitancia no ideal.

El CPE se incluye en el circuito para dar cuenta de la dispersión en frecuencia de la capacitancia del electrodo [11]. La Ecuación 5.1 fue usada para calcular la capacitancia (C) del electrodo [15].

El tema de la conversión de CPE a C se ha discutido en la literatura [14,16,17].

Ecuación 5.1,
$$C = Q^{1/\alpha} \left(\frac{1}{R_{\Omega}} + \frac{1}{R_p} \right)^{\left(\frac{\alpha-1}{\alpha} \right)}$$

Los valores de R_p y capacitancia calculados a partir del ajuste del circuito equivalente de la Figura 5.6 se presentan colectivamente en la Tabla 5.1. Además, se agrega la desviación estándar de los parámetros medidos y la bondad de ajuste del modelo propuesto, es decir, la medida de la discrepancia entre los valores observados y los valores esperados en el modelo de estudio que brinda el software de ajuste utilizado.

Tabla 5.1. Resumen de resultados obtenidos en el ensayo DL-EPR y los estudios EIS en H_2SO_4 0,5 M con adición de KSCN 0,001 M a OCP

Tiempo envejecimiento (horas)	Ensayo DL-EPR	Ensayo EIS			
	DOS ($I_r/I_a \times 100$)	OCP (V_{MSE})	R_p ($\Omega \cdot cm^2$)	C ($\mu F/cm^2$)	Bondad de ajuste
0	0	-0,713	1803 \pm 23	33,2	0,0006389
		-0,698	2047 \pm 33	26,6	0,0006787
5	0,07 \pm 0,08	-0,773	1386 \pm 18	44,3	0,0008012
		-0,758	859 \pm 12	37,5	0,0006579
10	0,76 \pm 0,31	-0,764	744 \pm 9	48,4	0,0004415
		-0,769	703 \pm 9	42,5	0,0005678
24	0,040 \pm 0,17	-0,767	1191 \pm 14	37,7	0,0005365
		-0,736	1190 \pm 17	32,0	0,0007236

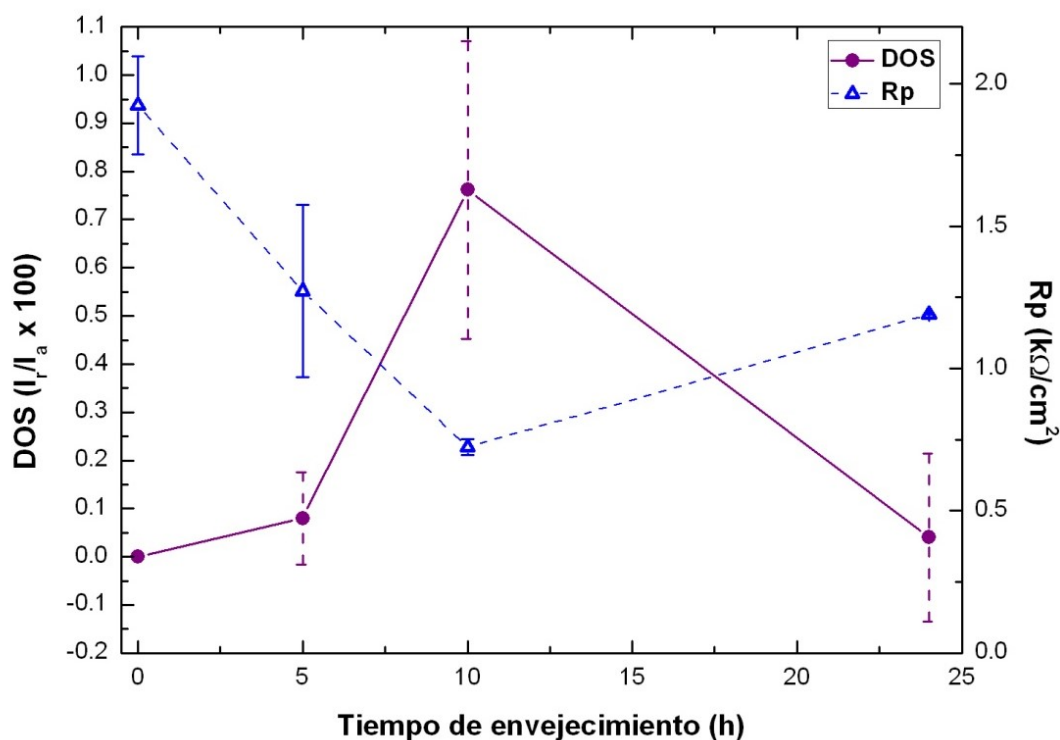


Figura 5.5. Variación de DOS y R_p en función del tiempo de envejecimiento. Las líneas de añaden como ayuda visual.

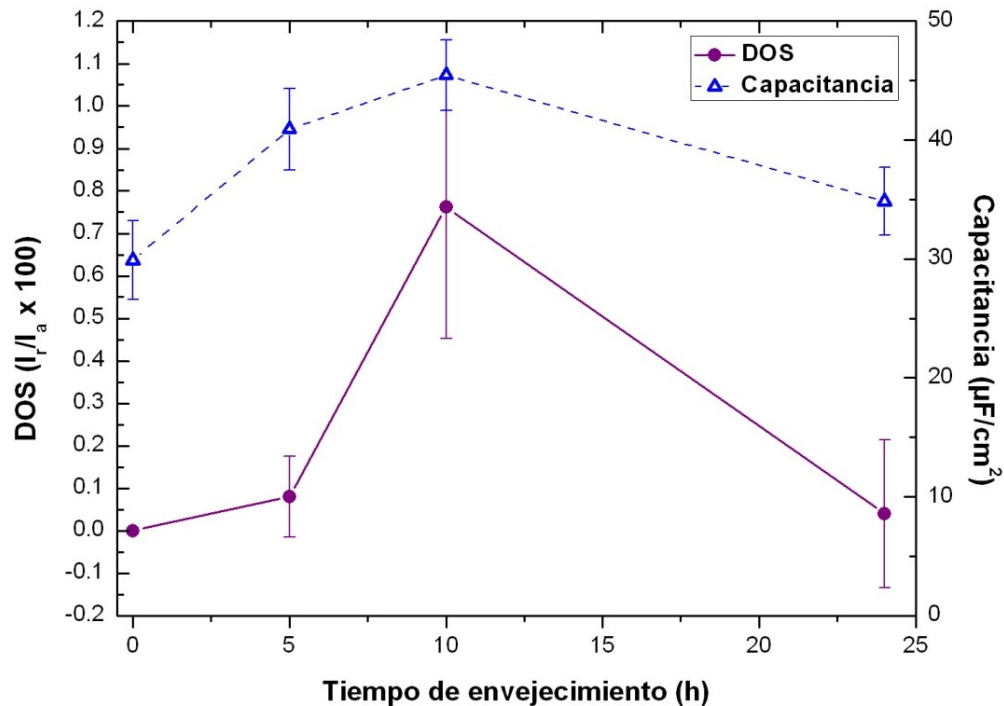


Figura 5.6. Variación de DOS y capacitancia en función del tiempo de envejecimiento. Las líneas se añaden como ayuda visual.

La Figura 5.5 muestra como al incrementar el DOS decrece R_p . A medida que el DOS aumenta, las zonas empobrecidas en cromo presentan una mayor velocidad de disolución (en estado activo) que las ricas en cromo, lo que da como resultado una mayor capacitancia, Figura 5.6.

Como se aprecia en las Figuras 5.5 y 5.6, R_p alcanzó un valor mínimo y la capacitancia un valor máximo para el tiempo de envejecimiento de 10 h, en concordancia con el máximo del DOS para el ensayo DL-EPR.

La capacidad de discriminación entre varios grados de sensibilización del método DL-EPR para aleación 690 fue mejorada mediante una apropiada selección de la temperatura, velocidad de barrido, composición de la solución y potencial de pasivación, para más detalles ver Capítulo 4. En este estudio preliminar, se ha demostrado que los parámetros R_p y C obtenidos de los ensayos de EIS a OCP pueden ser correlacionados con el DOS. Por lo tanto, la técnica EIS resulta muy promisorio para la determinación del DOS de la aleación 690 en el futuro.

5.3 REFERENCIAS

- [1] N. Parvatharthini, U.K. Mudali, Electrochemical techniques for estimating the degree of sensitization in austenitic stainless steels, *Corros. Rev.* 32 (2014) 183–225. doi:10.1515/correv-2014-0029.
- [2] M.E. Orazem, B. Tribollet, *Electrochemical impedance spectroscopy*, Wiley, 2008.

- [3] D. Mukherjee, S. Muralidharan, G.T. Parthiban, D. Jayaperumal, S.P. Manoharan, K. Balakrishnan, Characterization of sensitized surfaces and weldments of the unstabilized 304 stainless steel, *Anti-Corrosion Methods Mater.* 43 (1996) 4–10. doi:10.1108/eb007404.
- [4] P. Srivastava, Influence of thermal ageing at 973K on the microstructure of imported and indigenous AISI 316 L (N) SS – a study using electrochemical potentiokinetic reactivation, electrochemical impedance spectroscopy and electrochemical noise techniques, M.Tech Thesis, Visvesvaraya Natl. Inst. Technol. (2006). doi:10.1016/j.electacta.2013.05.081.
- [5] N. Santillán, B. Valdez, M. Schorr, M. Carrillo, A. Martinez, S. Colton, Influence of Stainless Steel Weld Microstructure on its Seawater Corrosion Performance, *J. Mater. Sciece Ans Eng.* 5 (2011) 65–70.
- [6] P. de Lima-Neto, J.P. Farias, L.F.G. Herculano, H.C. de Miranda, W.S. Araújo, J.-B. Jorcín, N. Pébère, Determination of the sensitized zone extension in welded AISI 304 stainless steel using non-destructive electrochemical techniques, *Corros. Sci.* 50 (2008) 1149–1155. doi:10.1016/j.corsci.2007.07.014.
- [7] A. Arutunow, K. Darowicki, DEIS assessment of AISI 304 stainless steel dissolution process in conditions of intergranular corrosion, *Electrochim. Acta.* 53 (2008) 4387–4395. doi:10.1016/j.electacta.2008.01.063.
- [8] J. Huang, X. Wu, E.H. Han, Electrochemical properties and growth mechanism of passive films on Alloy 690 in high-temperature alkaline environments, *Corros. Sci.* 52 (2010) 3444–3452. doi:10.1016/j.corsci.2010.06.016.
- [9] R.V. Taiwade, A.V. Ingle, R.K. Khatirkar, Assessment of inter-granular corrosion susceptibility of 304L stainless steel using non-destructive electrochemical techniques, *ISIJ Int.* 54 (2014) 1898–1905. doi:10.2355/isijinternational.54.1898.
- [10] Y.J. Ren, Y.Q. Chen, J. Chen, W. Li, C.L. Zhang, Electrochemical impedance studies for intergranular corrosion of super 304H stainless steel, *Mater. Perform.* 55 (2016) 60–63.
- [11] E. Barsoukov, J.R. Macdonald, *Impedance spectroscopy : theory, experiment, and applications*, 2005.
- [12] D.C. Silverman, Rapid Corrosion Screening in Poorly Defined Systems by Electrochemical Impedance Technique, *CORROSION.* 46 (1990) 589–598. doi:10.5006/1.3585153.
- [13] M.G.S. Ferreira, J.L. Dawson, Electrochemical Studies of the Passive Film on 316 Stainless Steel in Chloride Media, *J. Electrochem. Soc.* 132 (1985) 760. doi:10.1149/1.2113954.
- [14] M.A. Rodríguez, R.M. Carranza, Properties of the Passive Film on Alloy 22 in Chloride Solutions Obtained by Electrochemical Impedance, *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) C221. doi:10.1149/1.3581034.
- [15] G.J. Brug, A.L.G. van den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, J.H. Sluyters, The analysis of electrode

- impedances complicated by the presence of a constant phase element, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 176 (1984) 275–295. doi:10.1016/S0022-0728(84)80324-1.
- [16] S.P. Harrington, T.M. Devine, Relation Between the Semiconducting Properties of a Passive Film and Reduction Reaction Rates, *J. Electrochem. Soc.* 156 (2009) C154. doi:10.1149/1.3077576.
- [17] B. Hirschorn, M.E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, I. Frateur, M. Musiani, Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters, *Electrochim. Acta.* 55 (2010) 6218–6227. doi:10.1016/j.electacta.2009.10.065.

CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES

6.1 CONCLUSIONES GENERALES

Las discusiones de los resultados se hicieron en los capítulos correspondientes, por lo que en esta sección se presentan solamente las conclusiones generales y las sugerencias para trabajos futuros.

Caracterización microestructural

La microestructura de la aleación 690 consistió en granos maclados equiaxiales con:

- **Muestra solubilizada total:** ausencia de carburos en borde de grano.
- **Muestra envejecida por 5 h:** dispersión continua de carburos nanométricos de cromo en borde de grano.
- **Muestra envejecida por 10 h:** dispersión semicontinua de carburos de cromo en borde de grano.
- **Muestra envejecida por 24 h:** precipitación discreta de carburos a lo largo del borde de grano.

También se observaron partículas micrométricas facetadas ricas en Ti, tanto intergranulares como en el interior de los granos.

Perfiles de empobrecimiento de cromo

Los perfiles de empobrecimiento de cromo calculados mediante el modelo cinético termodinámico y medidos por TEM-EDS para las condiciones metalúrgicas estudiadas (envejecido a 716°C por 0, 5, 10 y 24 hs) de aleación 690 mostraron que la mínima concentración de cromo en borde de grano decrece primero y luego incrementa con el aumento del tiempo de envejecimiento. La comparación entre los perfiles de cromo medidos y los resultados calculados con el modelo cinético-termodinámico permitió corroborar que existe una concordancia razonable entre ambos, lo que indica que la variación de cromo en la región de borde de grano se puede predecir con este modelo. La concentración mínima en borde de grano fue alcanzada para la muestra envejecida por 10 h, asimismo el máximo ancho de la zona empobrecida en Cr se verificó también para esta muestra.

Ensayo DL-EPR

La exploración sistemática llevada a cabo en esta tesis sobre el efecto de cada una de las diferentes variables (concentración de ácido, concentración de tiocianato de potasio, temperatura) en la respuesta electroquímica y el tipo de ataque al final del ensayo DL-EPR, permitió concluir que las condiciones óptimas del ensayo DL-EPR para detectar sensibilización de aleación 690 son H₂SO₄ 0,5 M

+ KSCN 0,001 M a 30°C, usando una velocidad de barrido de potencial de 1,667 mV/s e invirtiendo el barrido a 192 mV_{MSE}.

Las micrografías ópticas confirmaron un ataque de tipo intergranular bajo condiciones envejecidas en la condición optimizada. La relación del pico de reactivación al pico de activación (I_r/I_a) puede ser correlacionada con la pérdida de peso en solución de ácido nítrico con adición de iones Cr (VI) en ebullición (Ensayo de Huey modificado). La pérdida de peso alcanzó un máximo a 10 h de envejecimiento, en correspondencia con el máximo del pico I_r/I_a para el ensayo DL-EPR bajo las condiciones optimizadas.

Estas condiciones maximizan la sensibilidad, selectividad y capacidad de discriminación del ensayo DL-EPR para detectar el empobrecimiento de cromo en bordes de grano en aleación 690. Las repeticiones de los ensayos realizadas con la condición optimizada permitieron corroborar una adecuada reproducibilidad del método para la aleación estudiada.

Sobre la base de los perfiles de cromo medidos, los modelos disponibles en la literatura y la microestructura de la aleación tratada térmicamente estudiada en este trabajo se concluyó que I_r/I_a se correlaciona con la concentración de cromo en borde de grano al utilizar las condiciones de ensayo optimizadas del método DL-EPR.

Comparación ensayo DL-EPR con ensayo EIS

La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) a potencial de circuito abierto constituye una alternativa promisoría para determinar el grado de sensibilización de aleación 690. Las series de ensayos llevados a cabo revelaron que al incrementar el DOS decrece la resistencia de polarización (R_p), mientras que la capacitancia (C) varía en forma inversamente proporcional al DOS. R_p alcanzó un valor mínimo y la capacitancia un valor máximo para el tiempo de envejecimiento de 10 h, en concordancia con el máximo del DOS para el ensayo DL-EPR. Este estudio preliminar permitió demostrar que los parámetros R_p y C obtenidos de los ensayos de EIS a OCP pueden ser correlacionados con el DOS, resultando la técnica EIS muy promisoría para la determinación del DOS de la aleación 690 en el futuro.

Se cumplió el objetivo principal de esta tesis, permitiendo la capacidad de discriminación entre varios grados de sensibilización de la aleación 690 mediante una apropiada selección de la temperatura, velocidad de barrido, composición de la solución y potencial de pasivación utilizados en el método DL-EPR.

6.2 TRABAJOS A FUTURO

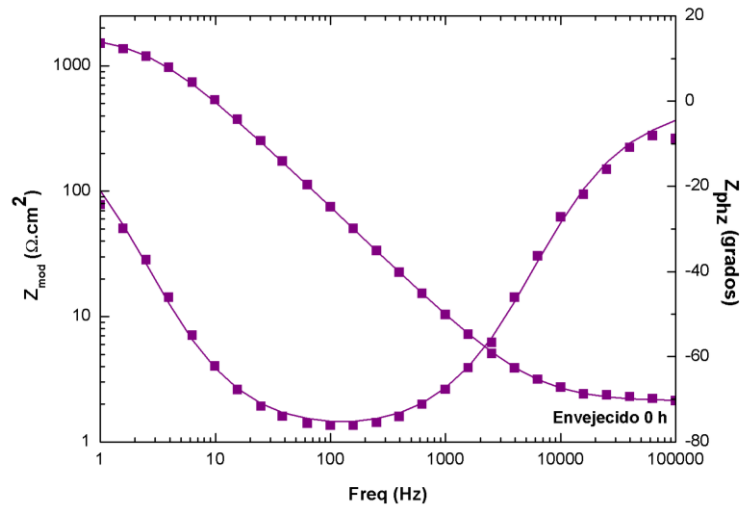
En relación a la información obtenida en esta tesis algunas líneas de trabajo futuras podrían incluir: Continuar con la investigación de la técnica EIS para poder determinar fehacientemente su posibilidad de aplicación en la detección de sensibilización en aleación 690.

- Una alternativa sería aplicar la técnica EIS a un potencial transpasivo a muestras de aleación 690 con distintos tiempos de envejecimiento a 716°C. Al realizar mediciones de impedancia en el centro de la región transpasiva, se producirá la disolución anódica de las zonas empobrecidas en cromo. Por lo tanto, la resistencia de transferencia de carga y la capacitancia de la doble capa eléctrica se podrían correlacionar con el DOS. Está bien establecido que el trabajado en frío acelera la precipitación de $M_{23}C_6$ y la cinética de sensibilización en diversos aceros inoxidable. La cinética de desensibilización es también más rápida en el material deformado. Esto se debe a que la deformación proporciona una difusión de cromo mejorada a través de la creación de pines de dislocación y de otros defectos, tales como bandas de microentrecruzamiento que proporcionan sitios de nucleación de precipitación energéticamente favorables. El gran número de partículas de carburos resulta en una corta distancia de difusión para el cromo, que puede eliminar la región empobrecida en cromo en un tiempo más corto a temperaturas de sensibilización. Esto se pone de manifiesto claramente en los estudios EIS a potencial transpasivo [1].
- Otra posibilidad es considerar el ensayo EIS dinámico. Estudios llevados a cabo en aceros inoxidable [2] revelaron una disminución poco significativa de la capacitancia eléctrica de la doble capa (C_{dl}) con potencial de reactivación para las muestras no sensibilizadas, mientras que un incremento de aproximadamente un orden de magnitud de C_{dl} se evidenció en especímenes sensibilizados. Este aumento significativo resulta de una disminución de las propiedades protectoras de la película pasiva en la región de borde de grano debido a la precipitación de carburos y la formación simultánea de zonas empobrecidas en cromo.

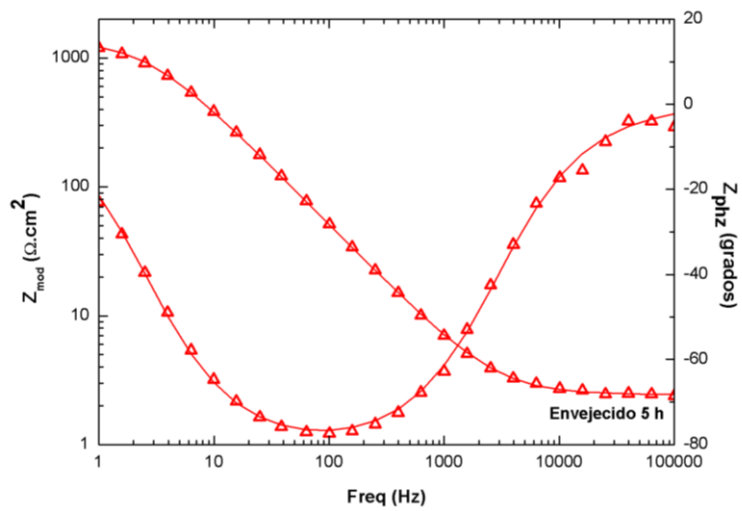
6.3 REFERENCIAS

- [1] C.A. Huang, Y.Z. Chang, S.C. Chen, The electrochemical behavior of austenitic stainless steel with different degrees of sensitization in the transpassive potential region in 1 M H_2SO_4 containing chloride, *Corros. Sci.* 46 (2004) 1501–1513. doi:10.1016/j.corsci.2003.09.020.
- [2] A. Arutunow, K. Darowicki, DEIS assessment of AISI 304 stainless steel dissolution process in conditions of intergranular corrosion, *Electrochim. Acta.* 53 (2008) 4387–4395. doi:10.1016/j.electacta.2008.01.063.

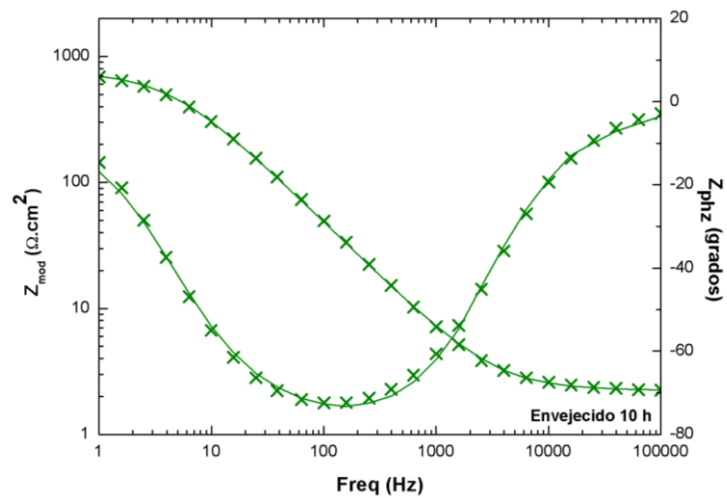
ANEXO I



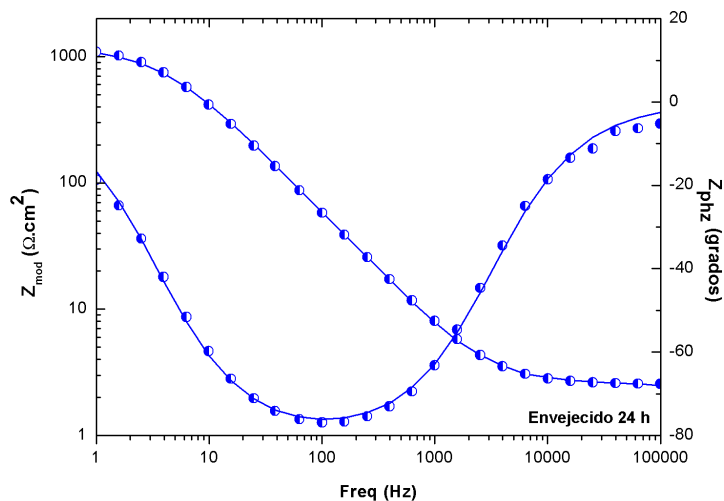
(a)



(b)

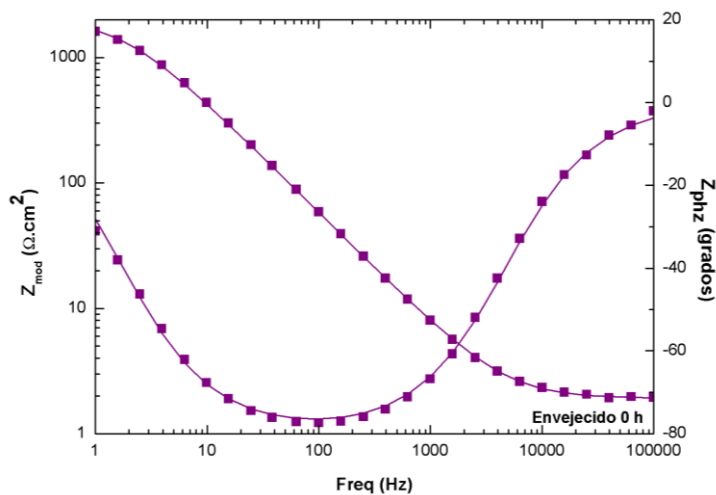


(c)

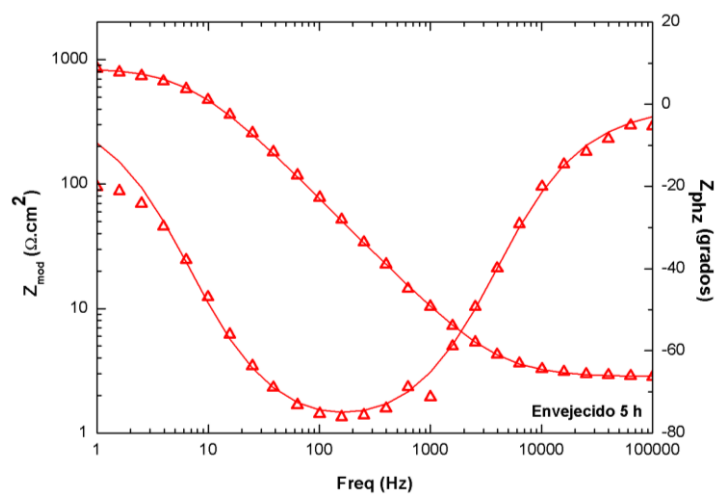


(d)

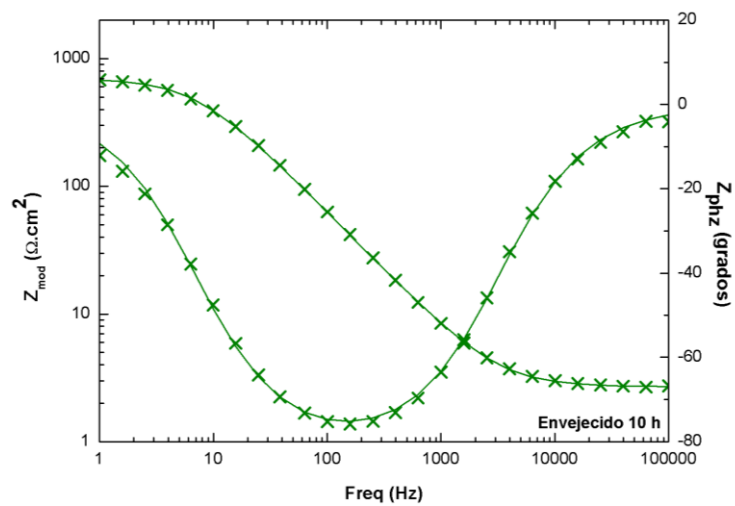
Figura I.1. Diagramas de Bode (primer serie de ensayos) en solución H_2SO_4 0,5 M + KSCN 0,001 M para aleación 690 tratada térmicamente a 716°C por: (a) 0, (b) 5, (c) 10 y (d) 24 h.



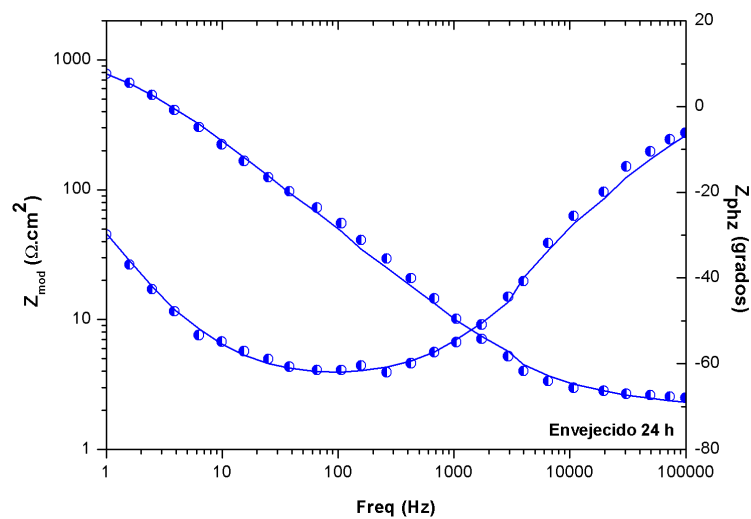
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura I.2. Diagramas de Bode (segunda serie de ensayos) en solución H_2SO_4 0,5 M + $KSCN$ 0,001 M para aleación 690 tratada térmicamente a $716^\circ C$ por: (a) 0, (b) 5, (c) 10 y (d) 24 h.