



**INSTITUTO DE
TECNOLOGIA**

PROF. JORGE A. SABATO

**UNIVERSIDAD NACIONAL
DE GENERAL SAN MARTIN
COMISION NACIONAL
DE ENERGIA ATOMICA**

**MAESTRIA EN
CIENCIA Y
TECNOLOGIA
DE MATERIALES**

ESTUDIO DE LA CORROSION BAJO TENSION DEL ACERO 17-4 PH EN MEDIOS ACUOSOS USANDO TECNICAS ELECTROQUIMICAS

Angeles del Consuelo Díaz Sánchez

UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTIN

INSTITUTO DE TECNOLOGIA
"Prof. Jorge A. Sabato"

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA CENTRO DE INFORMACION C A C

**Estudio de la corrosión bajo tensión del acero
17-4PH en medios acuosos usando
técnicas electroquímicas^(*)**

por la Ing. Angeles del C. Díaz Sánchez

Director

Dr. Gonzalo González
Dr. Eligio Orozco

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

República Argentina

1997

JURADO ASIGNADO

Dra. Marta Graciela Alvarez
Dr. Gustavo Duffó
Dr. José Ovejero García

Sitio donde se desarrolló el tema :

Instituto de Investigaciones Eléctricas (IIE)

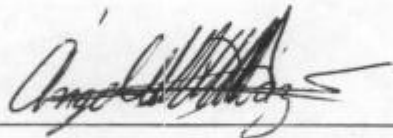
Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ)



Dr. Gonzalo González
Asesor del Tema (IIE)



Dr. Eligio Orozco
Asesor Interno (ININ)



Angeles del C. Díaz Sánchez
Sustentante

Nuevamente a tí mi Señor,
por todas las bendiciones que a diario disfruto,
por la vida misma que aún me conservas,
por todo lo bueno que percibo en el aire
y por la entrega orgullosa
de este nuevo peldaño,
a la esencia misma de tu gran amor....
mi pequeña DANIELA

Agradecimientos

Con toda mi admiración y respeto profesional a:

Dr. Jorge Uruchurtu
Dr. Eligio Orozco
Dr. Gonzalo González
Dr. Jorge Benítez
M en C Carlos Arganis
Dra. Alicia Sarce

A las instituciones que permitieron el desarrollo de este estudio de investigación:

Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares
Instituto de Investigaciones Eléctricas
Instituto de Tecnología "Prof. Jorge A. Sabato"

A la solidaridad y apoyo de mis compañeros de trabajo

Al apoyo y entusiasmo de toda mi hermosa familia

A mi esposo por su amor y compañía

INDICE

Introducción	1
Capítulo I	
Generalidades	5
1.1. El acero 17-4PH	5
1.1.2. Aceros inoxidables endurecidos por precipitación	5
1.2. Agrietamiento asistido por el ambiente	8
1.2.1. Corrosión bajo esfuerzo	8
1.2.2. Iniciación y propagación de corrosión bajo esfuerzo	9
1.2.3. Proceso de iniciación de grietas	10
1.2.4. Proceso de propagación de grietas	11
1.2.5. Termodinámica de la corrosión bajo esfuerzo	13
1.2.6. Aplicación de Diagramas de Pourbaix	14
1.2.7. Cinética de la corrosión bajo esfuerzo	15
1.2.8. Aplicación de los conceptos de mecánica de fractura a la corrosión bajo esfuerzo	16
1.2.8.1. Mecánica de fractura lineal elástica	17
1.2.9. Características químicas y metalúrgicas	18
1.2.10. Mecanismos de propagación de grietas durante la corrosión bajo esfuerzo	19
1.2.10.1. Modelos de disolución	20
1.2.10.2. Modelos por fractura mecánica	23
1.2.10.3. Otros modelos	27
CAPITULO II	
Métodos de evaluación de corrosión bajo esfuerzo	29
2.1. Técnicas mecánicas	29
2.1.1. Especímenes no preagrietados con carga estática	29
2.1.1.1. Deformación constante intervalo elástico	30
2.1.1.2. Deformación constante intervalo plástico	31
2.1.1.3. Carga constante	31
2.1.2. Especímenes preagrietados con carga estática	32
2.1.2.1. Desplazamiento constante	33
2.1.2.2. Carga constante	33
2.1.3. Especímenes no preagrietados con carga dinámica	33
2.2. Métodos electroquímicos	36
2.2.1. Polarización anódica a dos velocidades de barrido diferentes	36
2.2.2. Ruido electroquímico	37
2.2.2.1. Clasificación de ruido	37
2.2.2.2. Ruido de voltaje	39
2.2.2.3. Ruido de corriente	39
2.2.2.4. Técnicas de análisis	40
2.2.2.4.1. Análisis estadístico	40
2.2.2.4.2. Transformación al dominio de frecuencias	43
2.2.2.5. Comparación con técnicas electroquímicas convencionales	45
CAPITULO III	
Desarrollo experimental	47
3.1. Técnica de velocidad de deformación lenta o SSRT	47
3.1.1. Pruebas de SSRT a potencial libre de corrosión	47
3.1.2. Pruebas de SSRT polaridad catódica y anódicamente	49
3.2. Evaluación electroquímica	49
3.2.1. Método de doble polarización anódica	49
3.2.2. Ruido electroquímico en voltaje	50

CAPITULO IV

Análisis y discusión de resultados	51
4.1. Curvas de polarización anódica	51
4.1.1. Influencia de la concentración de cloruros en el comportamiento electroquímico del sistema	51
4.1.2. Influencia de la concentración de hidróxidos en el comportamiento electroquímico del sistema	54
4.1.3. Influencia de la concentración de sulfatos en el comportamiento electroquímico del sistema	54
4.1.4. Curvas de polarización anódica a dos velocidades de barrido diferentes	55
4.2. Ensayos a velocidad de deformación lenta o SSRT	55
4.2.1. Ensayos en NaCl	58
4.2.2. Ensayos en NaOH	58
4.2.3. Ensayos de Na_2SO_4	58
4.3. Ruido electroquímico	59
4.3.1. Soluciones con NaCl	59
4.3.2. Soluciones con hidróxidos	60
4.3.3. Soluciones con sulfatos	61
4.3.4. La corrosión bajo esfuerzo a partir de los registros en voltaje	62
4.3.5. Análisis de las series de tiempo en térmicos de la densidad espectral de potencia	62

CAPITULO V

Figuras, Tablas y Fotografías	65
--------------------------------------	-----------

CAPITULO VI

Conclusiones	120
---------------------	------------

CAPITULO VII

Referencias bibliográficas	123
-----------------------------------	------------

INTRODUCCION

INTRODUCCION

Una turbina de vapor es el sistema más simple y eficiente, para convertir energía calorífica en energía mecánica y/o eléctrica. Su funcionamiento se basa en extraer el calor a partir de vapor de agua y convertirlo en trabajo; posteriormente el calor rechazado es removido por un refrigerante. (Fig.1)

Los problemas relacionados con corrosión son la principal causa de paros en turbogeneradores de plantas generadoras de electricidad⁽¹⁾. De acuerdo a datos publicados en Marzo del 80⁽²⁾, en los Estados Unidos el paro por reparación de turbogeneradores implicaba gastos de hasta 500,000 dólares por día; mientras que un remplazo completo elevaba la cifra a cantidades que fluctuaban entre los 2 y 6 millones de dólares.

El primer reporte alarmante de Corrosión Bajo Esfuerzo (CBE) en un disco de Turbina de baja presión (Low Presion "LP"), fue la ruptura catastrófica en 1969 de la abrazadera de un disco 3Cr-1/2Mo en una planta nuclear en Inglaterra. La ruptura ocurrió durante una prueba rutinaria de sobrevelocidad después de cuatro años de servicio. La inspección de otros discos en la planta revelaron agrietamiento en dos discos más. Se consideró que la CBE ocurrió por una combinación de baja tenacidad a la fractura promovida por la fragilización generada durante el lento enfriamiento después de un tratamiento térmico, y por la concentración de NaOH presente en el sistema⁽³⁾. El problema de corrosión en materiales de componentes de turbinas de vapor no es exclusivo de plantas nucleares, también incluye a aquellas utilizadas en plantas convencionales; la principal diferencia entre ambos sistemas es que mientras las turbinas de vapor de baja presión en plantas nucleares operan a una temperatura de 260° y una presión de aproximadamente 1.4 MPa, las que utilizan combustible orgánico lo hacen en intervalos de 510 a 565°C y 10 a 24 MPa.

Programas de investigación patrocinados por organismos internacionales como EPRI (Electrical Power Research Institute), han sido conducidos para determinar la susceptibilidad de los aceros usados en turbinas de baja presión al agrietamiento asistido por el medio, evidenciando principalmente mecanismos como el de CBE y Corrosión Fatiga (CF). Las estadísticas demuestran que la ocurrencia de fallas en discos y anillos retenedores, no sólo han obligado el paro o salida de servicio de los equipos, sino también han provocado eventos catastróficos asociados con la muerte y lesiones del personal involucrado.

Las impurezas arrastradas por el vapor a los componentes de la turbina ha sido identificada como la causa principal del problema, y pueden provenir de diferentes fuentes, por ejemplo: pérdidas en el condensador, rompimiento de los sistemas desmineralizadores, y un inadecuado tratamiento químico del agua. El nivel normal de contaminantes en el vapor no es significativo para propiciar corrosión, (usualmente del orden de ppb), el problema verdadero es el efecto de la concentración localizada de impurezas que eleva los bajos niveles a altas concentraciones que pueden resultar perjudiciales.

Cuando el vapor se expande, la solubilidad de las impurezas decrece, de tal forma que la concentración de los depósitos puede rebasar la solubilidad en la fase vapor, y gotas con una alta concentración de impurezas pueden precipitar y depositarse⁽³⁾,

Jonas⁽⁴⁾ ha estudiado 812 depósitos tomados de aproximadamente 70 turbinas en operación, y ha identificado más de 60 especies químicas diferentes entre las que destacan: Cobre, sodio, hidróxidos, cloruros, sulfatos, sulfitos, fosfatos, y ácidos orgánicos e inorgánicos.

De acuerdo a la Westinghouse⁽⁵⁾ dos sustancias pueden ser consideradas como propias del diseño de la turbina: el hidróxido de sodio (NaOH) y el cloruro de sodio (NaCl). La sosa es una impureza producto de una inadecuada regeneración del condensado, un trastorno químico por el tratamiento con fosfato de la caldera o una pobre separación en los tambores que son tratados intencionalmente con bajos niveles de NaOH. La sosa posee un elevado punto de fusión, esto le permite existir en grandes concentraciones en la región de vapor supercalentado. La figura 2 presenta los intervalos de solubilidad del compuesto dependiendo de la presión y temperatura, dicha solubilidad decrece cuando disminuyen éstos parámetros. Considerando la temperatura y presión típica de operación de una turbina de baja presión, la solubilidad de la sosa excede las 100 ppb; sin embargo, cuando el vapor se expande la solubilidad del NaOH decrece en el vapor.

El NaCl también puede precipitar y depositarse a partir del vapor supercalentado, pero a diferencia del NaOH el cloruro de sodio está presente sólo en un intervalo estrecho de las condiciones de vapor debido a que su punto de fusión es menor.

Otro tipo de mecanismo de concentración de impurezas, puede ocurrir a partir de la evaporación de agua desde soluciones

diluidas. Durante algún enfriamiento, el vapor puede condensar en superficies metálicas que usualmente se encuentran a temperaturas menores que las del vapor. Cuando la parte metálica se calienta la mezcla se evapora y prácticamente las impurezas permanecen⁽¹⁾.

Considerando que la pureza del vapor depende intrínsecamente de la calidad del agua de alimentación que entra al sistema de generación. Un cuidadoso control en el monitoreo de la química del agua es fundamental para evitar el problema de CBE asociado con condiciones anormales de la química del agua; por lo tanto, es necesario verificar constantemente la pureza del vapor y tomar las acciones correctivas oportunamente.

Corrosión en Alabes

Las fallas generadas en alabes de turbinas de baja presión, se constituyen como una de las principales causas de paros forzados en plantas generadoras de electricidad; Se estima que del total de estas salidas forzadas un 25% es a consecuencia de los propios alabes, y de aquí una tercera parte involucra problemas de BE y CF. La principal localización de estas fallas está considerada en la Fila de álabes que preceden la última fila en las turbinas de vapor de baja presión, conocida como la línea de Wilson, y es justamente aquí donde el ambiente tiende a ser más agresivo debido a que en esta línea (L-1) es en donde inicia la condensación desde el vapor supercalentado. La condensación inicial contiene muchas de las impurezas totales del vapor (Los álabes que operan con vapor húmedo son menos susceptibles a la corrosión debido al efecto de lavado). De aquí que los condensados iniciales serán los de más elevada concentración, y estarán sujetos a un continuo proceso de mojado y secado que dependerá de los cambios de carga de la turbina (carga completa y carga parcial). Así, los depósitos en la fila L-1 llegan a ser altamente concentrados en el punto de saturación y pueden llegar a ser depósitos sólidos.

Syrett y colaboradores⁽⁶⁾, encontraron que en casi todos los álabes que han sufrido falla prematura por corrosión bajo esfuerzo o corrosión fatiga, se muestran señales de picaduras que también en muchos de los casos parecen ser los sitios activos de nucleación de grietas. Lindinger y Curran⁽³⁾ adjudican el proceso de picadura a la acción nociva del cloro.

La composición de los depósitos dependerá de las impurezas específicas presentes en el vapor y de su relación temperatura-solubilidad.

En las turbinas generadoras el pH de los depósitos húmedos varían desde pH's básicos a ácidos cuando el vapor se expande desde altas presiones hasta la zona de baja presión. Según equipos de trabajo de la EPRI⁽¹⁾, el efecto de corrosión es más nocivo cuando el pH es bajo y cuando existe oxígeno disuelto en solución.

Comunmente los aceros utilizados para la construcción de álabes son aceros martensíticos del tipo 17-4PH, 403 y aquellos identificados como NiCrMoV. Como fue mencionado anteriormente los depósitos de cloruros y sulfatos son los causantes de las picaduras en la superficie de los álabes. Estos ambientes corrosivos caracterizados por soluciones de sales sobresaturadas tienen un efecto drástico en el detrimento de la resistencia a la fatiga del acero 13%Cr, particularmente a pH's ácidos y con la presencia de oxígeno disuelto.

Para el caso de estos aceros la CBE es fuertemente dependiente del potencial electroquímico. Estudios publicados en abril de 1981⁽⁷⁾ evidenciaron la existencia de un potencial por arriba del cual se presenta el fenómeno de CBE en aceros del tipo NiCrMoV en solución de sosa al 40% a 100°C. La adición de ciertas impurezas como NaCl elevan el potencial por arriba del valor crítico, desencadenando la presencia del agrietamiento asistido por el medio. Por otro lado, estudios como los realizados por Fred y Lyle⁽⁸⁾ han mostrado la dependencia de la susceptibilidad a la CBE con respecto al potencial electroquímico, la temperatura de la solución y la concentración de especies. De acuerdo a este estudio la concentración mínima de NaOH necesaria para la promoción de CBE en un acero 3.5NiCrMoV disminuye con el aumento de la temperatura.

El presente estudio tiene como objetivo principal evaluar el comportamiento del acero 17-4 PH a la corrosión bajo esfuerzo, en ambientes contaminados de manera similar a los de operación de álabes de turbina de vapor, utilizando la Prueba de Velocidad de Deformación Lenta identificada por sus siglas en inglés como SSRT (Slow Strain Rate Test), así como las técnicas electroquímicas de ruido electroquímico y la de generación de curvas de polarización anódica convencional a dos velocidades de barrido diferente.

CAPITULO I GENERALIDADES

CAPITULO I GENERALIDADES

1.1 El Acero 17-4PH

Los aceros inoxidable son aleaciones que como su nombre lo indica, presentan una mayor resistencia al fenómeno de oxidación en ambientes típicamente corrosivos conservando sus buenas propiedades tanto mecánicas como físicas en un amplio intervalo de temperaturas. Su resistencia a la corrosión se debe fundamentalmente a la adición de cromo en por lo menos un 11%⁽¹⁴⁾ del total de la composición de la aleación, garantizando la formación espontánea de una película de óxido de cromo lo suficientemente adherente, delgada y resistente como para proteger el resto del material. El contenido de carbono es normalmente del 0.2% o menos, dependiendo de la dureza necesitada y de las particularidades de cada aleación. No es extraña la adición de otros elementos como el cobre, níquel, molibdeno, titanio, aluminio, selenio y niobio que también promueven propiedades especiales, propiedades que dependen no sólo de la composición química de la aleación, sino también del tipo de microestructura estable a temperatura ambiente.

Una manera muy sencilla de clasificar este grupo de aceros, es de acuerdo a la microestructura dominante de la aleación, teniéndose básicamente cuatro clases principales⁽¹¹⁾.

Austeníticos
ferríticos
Martensíticos
Endurecidos por Precipitación

siendo el acero empleado en el presente estudio de los que corresponden a esta última clase.

1.1.2 Aceros inoxidable endurecidos por precipitación ^{(11), (17)}

Aunque los primeros aceros inoxidable endurecidos por precipitación fueron conocidos hasta 1930, el primer material comercial de este tipo fue desarrollado en 1940 por la United States Steel Corporation y fue conocido como Acero W.; desde entonces existen tres clases de aceros inoxidable endurecidos por precipitación que han sido desarrollados para cubrir las exigencias y necesidades de las industrias aeronáutica y aeroespacial: austeníticos, martensíticos y semiausteníticos.

La elevada resistencia de los aceros inoxidable puede ser desarrollada a partir de tratamientos térmicos convencionales en las estructuras martensíticas, y por trabajado en frío de las austeníticas, pero estos mecanismos de endurecimiento llevan con sí mismos la desventaja de reducir la ductilidad del material.

El endurecimiento por precipitación ofrece una alternativa para la obtención de alta resistencia con un tratamiento térmico de baja temperatura, que puede ser aplicado después de la fabricación. Este mecanismo de endurecimiento involucra la formación de partículas de una segunda fase a partir de una solución sólida supersaturada, la cual induce deformación y por ende endurecimiento de la red cristalina⁽¹²⁾. Durante el inicio del fenómeno los precipitados tienden a acumularse en conglomerados continuos o coherentes con la matriz. La máxima deformación y resistencia ocurren durante este periodo. Cuando los conglomerados crecen y alcanzan un tamaño crítico la superficie o límite generado entre las dos fases hacen que se pierda la coherencia reduciéndose entonces la deformación en la red, produciéndose el fenómeno conocido como sobreenviejecimiento. El proceso es dependiente del tiempo y la temperatura. El tipo de composición química de estos aceros durante el proceso de endurecimiento permite la formación de intermetálicos muy finos por ej. Fases de Laves $Ni_3(Al, Ti)$, carburos y fosfuros; los cuales impiden el movimiento de las dislocaciones durante la deformación, elevando su resistencia.

Los tratamientos de envejecimiento están diseñados para adecuar una aceptable ductilidad con una alta resistencia y una buena tenacidad. Desafortunadamente el endurecimiento de una aleación por efecto del fenómeno de precipitación promueve una disminución en la resistencia a la corrosión y eleva la susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno⁽⁹⁾.

Para los aceros austeníticos endurecidos por precipitación, el contenido de níquel es lo suficientemente alto para asegurar austenita estable a temperatura ambiente. En estos aceros la precipitación de finos compuestos intermetálicos es activada por el calentamiento de la austenita a temperaturas similares a los $\approx 750^\circ\text{C}$.

En aceros semiausteníticos (AISI 631, 632, 633, y 634) también se realiza un temple desde elevada temperatura que retiene la estructura austenítica. Sin embargo se requiere un paso intermedio para lograr la transformación de la austenita metaestable a martensita antes del tratamiento de envejecimiento. La formación de martensita se logra por uno o dos mecanismos. El primero involucra

el enfriamiento a una temperatura subzero a la cual la martensita puede formarse (M_s). La segunda involucra un tratamiento térmico de remoción de carbono desde la solución en forma de carburos, dando como resultado que la temperatura de inicio de transformación martensítica M_s se eleve a temperaturas inclusive mayores que la ambiente. La composición de esta clase de aceros son ajustadas para obtener una determinada M_s . Existen algunas propuestas para establecer la dependencia de la temperatura M_s en función de la composición; John Sedriks⁽¹⁵⁾ en su tratado acerca de la corrosión de aceros inoxidables presenta la siguiente ecuación de dependencia basada en el contenido de cromo, níquel, carbono y nitrógeno, obteniendo una temperatura en grados Farenghin ($^{\circ}\text{F}$):

$$M_s(^{\circ}\text{F}) = 2160 - 66(\% \text{Cr}) - 102(\% \text{Ni}) - 2620(\% \text{C} + \% \text{N})$$

Esta fórmula fue establecida usando aceros con contenidos de cromo en el intervalo de 10 a 18%, níquel en el rango de 5-12.5%, y carbono más nitrógeno entre 0.035-0.16%. Como en el caso de los aceros austeníticos, el endurecimiento por precipitación es activado por la elevación de la temperatura a la cual los compuestos intermetálicos pueden precipitar. El trabajado mecánico que también eleva la temperatura M_s puede ser implementado como acelerador de la transformación de la austenita a martensita.

Los aceros martensíticos endurecidos por precipitación basan su estructura en un balance de composición química tal que a temperatura ambiente después de un tratamiento de solubilización, posean siempre la condición martensítica para posteriormente inducir la precipitación por medio de tratamientos de envejecimiento a temperaturas entre los 420°C y 675°C , dependiendo de la propiedades mecánicas deseadas.

Entre los integrantes más viejos de esta familia se encuentra el acero 17-4PH, con una estructura bifásica de cordones de ferrita (generalmente menor al 10%) en una matriz martensítica. Este tipo de aceros permite obtener mayor resistencia a la cedencia que la obtenida en grados martensíticos convencionales; por otro lado una baja temperatura de envejecimiento promueve una mayor resistencia y dureza pero menor tenacidad; mientras que mayores temperaturas de envejecimiento decremantan la resistencia pero aumentan la tenacidad. El contenido de cromo es mayor con respecto a los aceros martensíticos convencionales, por ello su resistencia a la corrosión es superior. Los aceros martensíticos endurecidos por precipitación, encuentran su mayor aplicación en formas planas roladas por ej. álabes de turbina de vapor.

1.2 Agrietamiento asistido por el medio

A mediados de siglo el fenómeno de corrosión se definió como el proceso mediante el cual un metal regresa a su estado estable o natural en forma de sulfuros, óxidos u otras combinaciones. En nuestros días el concepto de corrosión va más allá de la formación del herrumbre característico del hierro al oxidarse, o de la simple destrucción o deterioro del material, ya que existen claras evidencias de que aun sin la formación de los compuestos típicos, existen alteraciones en las propiedades de algunos metales debido a su interacción con el medio.

El concepto de agrietamiento generado por la exposición de metales en ciertos ambientes poco a poco ha sido introducido como una forma más compleja de corrosión. Este agrietamiento puede ser lento con extensiones de grieta estables o como en muchos casos, fallas que llevan a la fractura catastrófica del material.

El agrietamiento inducido por el ambiente es un término que incluye todos los tipos de corrosión que presentan agrietamiento como resultado de la exposición del material a un determinado ambiente agresivo; dentro de esta categoría se encuentran los fenómenos conocidos como: Corrosión Bajo Esfuerzo (CBE), Corrosión por Fatiga (CF), Daño por Hidrógeno (también referido como fragilización por hidrógeno), Fragilización por Metal Líquido y Fragilización Inducida por Metal Sólido. En general estos fenómenos presentan similitudes como su dependencia al esfuerzo de cedencia y a la aplicación de esfuerzos existentes en el sistema.

Hasta ahora no se ha desarrollado una teoría satisfactoria que explique totalmente el comportamiento para cualquiera de estos procesos; sin embargo, existen teorías específicas para ciertas combinaciones material-ambiente que han permitido la comprensión de algunos aspectos particulares del fenómeno.

1.2.1 Corrosión Bajo Esfuerzo (CBE)

La Corrosión Bajo Esfuerzo es un término generalmente utilizado para describir las fallas en materiales metálicos sometidos a esfuerzos que se manifiesta por la ocurrencia y propagación de grietas en ambientes corrosivos. La CBE tiene la apariencia de una fractura frágil, y puede presentarse en materiales normalmente dúctiles. Los requisitos para que el fenómeno pueda manifestarse son:

- a) Presencia de esfuerzos tensiles en el material (ya sean residuales aplicados o ambos).
- b) Medio corrosivo específico (Temperatura, pH, presión, etc.)
- c) Susceptibilidad del material

Las grietas se forman y propagan de manera general en la dirección normal al esfuerzo tensil aplicado a niveles de esfuerzo mucho menores que aquellos requeridos para la fractura del material en aire⁽²⁰⁾.

Según R.H.Jones⁽¹⁹⁾, la propagación de una grieta por CBE es el resultado de la interacción sinérgica entre el esfuerzo mecánico y las reacciones de corrosión, ya que el proceso de propagación de grieta exige la acción simultánea de las fuerzas mecánicas y químicas, las que actuando alternada o independientemente nunca generarían el mismo efecto. La CBE solo ocurre en ciertos rangos de potencial electroquímico para una cierta combinación metal-ambiente, y mientras que una aleación puede ser susceptible al fenómeno en un medio determinado, otra similar podrá no serlo⁽¹⁹⁾. Con el paso del tiempo y gracias a las contribuciones de múltiples investigadores, se han logrado identificar algunos sistemas material-ambiente en los que el fenómeno se presenta (ver Tabla 1).

1.2.2 Iniciación y propagación de corrosión bajo esfuerzo

El fenómeno de CBE es frecuentemente discutido en términos de la iniciación y propagación de grieta⁽²⁰⁾. Sin embargo, hasta el momento no existe un modelo que logre establecer claramente la transición entre estos dos estadios.

Básicamente existen dos reacciones de corrosión que pueden presentarse: la anódica y la catódica; la propagación de la grieta puede ser asociada a cualquiera de ellas; mientras que las condiciones ambientales como pH, potencial electroquímico, composición química, presencia de hidrógeno, temperatura, etc. determinan cual de las dos es predominante en el proceso.

El mecanismo basado en una reacción anódica involucra la disolución activa y la remoción del material en la punta de la grieta provocando el avance de la misma; mientras que si la reacción predominante es la catódica, el sistema se caracteriza por la evolución de hidrógeno, que puede depositarse en los sitios catódicos de la superficie metálica incluyendo las paredes de la propia grieta, posteriormente su absorción y difusión dentro de la red metálica dando lugar a la fragilización de la misma⁽²⁷⁾.

1.2.3 Proceso de iniciación de grietas

No es extraño que el fenómeno de CBE frecuentemente inicie en imperfecciones superficiales (muescas, traslapes, hendiduras, etc.) que pueden ser producto del mismo proceso de fabricación o haberse generado durante el servicio.

Las picaduras por ejemplo, pueden generarse cuando el potencial electroquímico excede el potencial de picado, existen evidencias experimentales como por ejemplo la encontrada por Parkins⁽¹¹⁾, en la cual el potencial de picado es idéntico al potencial de CBE en un sistema acero - nitrito.

La transición entre el picado y el agrietamiento dependerá de las condiciones del sistema que promuevan o no la iniciación de una grieta, es decir el picado no es invariablemente precursor del agrietamiento^{(11),(12)}, pero es un hecho innegable que las picaduras pueden elevar el nivel de concentración de esfuerzos que pueden producir la grieta.

La geometría de la picadura es importante para determinar el estado de esfuerzos y la velocidad de deformación en la base de la picadura. Generalmente la relación entre los valores de velocidad de penetración y corrosión lateral de una picadura debe de ser mayor que 10 (diez) para que esta pueda actuar como un sitio de iniciación de grieta⁽¹¹⁾. Una relación considerando la penetración entre la corrosión lateral de 1 implica Corrosión Uniforme, mientras que una relación de aproximadamente 1000 es identificada como propulsora de crecimiento de grieta. Para que la relación exceda por lo menos el valor de 1, las paredes deben exhibir alguna pasivación provocada por la protección de alguna capa pasivante.

Las picaduras pueden actuar como celdas que ocuyen de manera similar al fenómeno de crevice, modificando las condiciones de la zona anexa a las mismas con respecto al resto del material, de aquí que la iniciación de CBE a partir de picaduras es un indicativo de un ambiente local diferente al del resto de la solución⁽¹¹⁾. Por otro lado, aun sin la presencia de defectos superficiales tales como las picaduras, existen cambios significativos bien localizados provocados por las heterogeneidades físicas y químicas del mismo material como lo son los límites de grano, la segregación de impurezas, la presencia de segundas fases, inclusiones, concentración de esfuerzos y otras.

Utilizando los principios de la Mecánica de Fractura Lineal Elástica (LEFM), que presupone la existencia de defectos en el

material y considerando un defecto y/o picadura superficial en forma semielíptica, la dimensión crítica de la misma antes de propagarse catastróficamente está dada por la siguiente relación^(m):

$$a_0 = 1/\Pi (\Delta K_{th}/F\Delta\sigma)^2 \dots (1)$$

donde:

ΔK_{th} Umbral de corrosión fatiga

F Constante

$\Delta\sigma$ Esfuerzo superficial

1.2.4 Proceso de propagación de grietas

Como se mencionó anteriormente los procesos de iniciación y propagación están íntimamente relacionados, sin embargo por definición, la propagación es el fenómeno por el cual la grieta ya iniciada avanza al interior del material.

Una grieta puede existir en superficies planas cuando las condiciones mecánicas, electroquímicas y metalúrgicas son apropiadas. Pueden existir sistemas en los que la iniciación dependa de una disolución anódica preferencial, mientras que la propagación sea inducida por la absorción y difusión de hidrógeno al interior de la matriz metálica; por otro lado para que la propagación de CBE ocurra en un sistema cuya reacción dominante sea la anódica, se requerirá una reacción disolución activa en la punta de la grieta, a una velocidad mayor que cualquier proceso de disolución que pueda ocurrir en cualquier superficie del material, incluyendo las paredes de la misma grieta, que usualmente están protegidas por la formación de una película pasivante.

Todos los mecanismos propuestos para explicar el fenómeno de propagación de grietas involucran en si mismos, ciertos eventos o procesos que ocurren en secuencia para sustentar el crecimiento de la falla; la magnitud de la velocidad de dicha propagación dependerá de factores como:

- * Transporte de masa
- * Reacciones químicas de la solución en las cercanías de la grieta
- * Adsorción superficial en o cerca de la punta de la grieta
- * Difusión superficial
- * Reacciones de superficie
- * Difusión en la zona plástica delante del avance de la grieta
- * La velocidad de ruptura en la unión interatómica

Modificaciones en el ambiente tales como temperatura, presión, presencia de ciertas especies, concentración, pH, potencial electroquímico, viscosidad, velocidad de mezclado etc. pueden alterar cualquiera de estos pasos determinísticos, resultando una dramática influencia en la velocidad de propagación de la grieta ya sea incrementándola o disminuyéndola inclusive hasta su arresto.

Es bien conocido que las condiciones en la punta de la grieta pueden ser diferentes a las del resto del sistema ^(19,20,10,21,24); si una alteración en el resto de la solución permite la formación de un ambiente crítico en la punta de la grieta entonces ésta puede propagar, si por el contrario el resto de la solución no puede mantener la criticidad de condiciones locales, entonces la propagación se detendrá. De tal forma que cambios pequeños pueden causar modificaciones catastróficas. De manera general la CBE está influenciada por:

- * La magnitud del esfuerzo aplicado o Factor de Intensidad de Esfuerzos K
- * El estado de esfuerzos
- * El modo de carga en la punta de la grieta
- * Composición química de la aleación (tanto la nominal, como la exacta en los constituyentes)
- * Condición metalúrgica (inclusiones, existencia de segundas fases tanto en la matriz como en los límites de grano, tamaño de grano, segregación de impurezas en borde de grano, existencia de esfuerzos residuales)
- * Geometría de la grieta (longitud, ancho, ángulo de abertura)

La CBE puede iniciar y propagarse sin evidencia de corrosión, ya sea que las grietas hayan iniciado en defectos preexistentes, o formados durante el servicio del componente. Las grietas pueden propagarse de manera frágil aun en aleaciones de gran ductilidad, pueden ser trans o intergranulares o una combinación de ambas. La abertura de la grieta y la deformación asociada pueden ser tan pequeñas que la grieta permanece virtualmente invisible (excepto por examinación especial) hasta que el daño es irreversible. De manera general conforme aumenta el factor de intensidad de esfuerzos K, aumenta la deformación plástica, y consecuentemente la apertura de la grieta.

1.2.5 Termodinámica de la CBE.

La condición termodinámica para que exista el fenómeno de CBE por disolución anódica, es que la disolución u oxidación del material en la solución sea posible, y que la película protectora ya sea en forma de óxido o de sal sea termodinámicamente estable. Sin oxidación el avance por disolución no puede presentarse; sin embargo, el total del avance de la grieta no es igual a la transferencia total de carga en la punta, ya que existen avances en los cuales la longitud total del agrietamiento es mayor que el total de Coulombs transferidos. La velocidad de propagación de la grieta será cero si la densidad de corriente anódica es cero y se incrementará si también la densidad de corriente aumenta, esto explica el avance de grietas frágiles por medio de saltos.

La fig.2 es un esquema que representa la exigencia termodinámica de la formación de una capa pasiva y resistente en las paredes de la grieta, mientras que existe una disolución activa en la punta^(m). La relación existente entre las velocidades de corrosión de las paredes con respecto a la punta, es un parámetro crítico que determina la existencia de la CBE. Esta relación debe de ser sustancialmente menor que 1 para que la grieta pueda propagar, de otra manera se entorpecerá su crecimiento o se saturará la solución en la punta. La iniciación del agrietamiento también está controlada por este parámetro, ya que una picadura con una velocidad de corrosión en las paredes mayor que su velocidad de penetración produce corrosión uniforme más que crecimiento de grieta. La mayor actividad de la punta con respecto a las paredes está determinada por la presencia de mayor deformación dinámica localizada.

Los requerimientos termodinámicos de formación estable de película pasiva simultáneamente a la disolución activa del material, han permitido establecer intervalos de potencial en los cuales se puede presentar la CBE.

Las zonas 1, 2 y 3 mostradas en la Fig. 3, son un ejemplo de estos intervalos críticos de potencial en los cuales la CBE puede generarse. La CBE transgranular puede ocurrir en regiones similares a la presentada en la Zona 2 de la figura, ya que en ella se manifiesta una transición de actividad a pasividad por formación de una película protectora, condición semejante al requisito termodinámico de estabilidad o semiestabilidad de las paredes de la grieta con respecto a una disolución activa en la punta de la misma. La zona 3 también presenta esta transición, sin embargo, en esta sección el potencial de actividad está por arriba del

potencial de picado, así que la grieta puede iniciarse a partir de una picadura.

La CBE de tipo intergranular no solo puede ocurrir en zonas de transición de actividad como las ya mencionadas; sino que además, la existencia de heterogeneidades dentro del material específicamente entre el grano y el límite de grano, pueden provocar condiciones electroquímicas locales diferentes a las del resto de la solución que pueden promover la generación del agrietamiento en intervalos de potencial más amplios.

1.2.6 Aplicación de Diagramas de Pourbaix

Ford y Andresen⁽²⁷⁾ han estudiado y mostrado como el potencial electroquímico, el pH y la actividad aniónica en la punta de la grieta, pueden afectar las reacciones de oxidación y reducción que promueven el crecimiento de la misma.

Los Diagramas tipo Pourbaix (pH-potencial) permiten la estimación de la presencia del fenómeno, ya que en ellos se muestran condiciones en las cuales es factible la formación de una película estable y resistente, conjuntamente a la oxidación metálica. En la Fig. 4 está representado un Diagrama para un acero en agua a 25°C y como puede apreciarse, un decremento en el pH de 9 a 6 a un potencial de -0.2V significa mover al hierro de una región estable a una de corrosión activa, el pH crítico que debe de ser esperado será de 7, con un decremento en la susceptibilidad a pHs mayores ya que aumenta la estabilidad de la película.

Para sistemas en los cuales la CBE es inducida por la adsorción y difusión de hidrógeno, el requisito termodinámico es la reducción del ión H^+ ya sea a hidrógeno atómico o hidrógeno molecular. La región señalada por debajo de la línea entrecortada (a) del sistema mostrado en la misma fig. 4, indica las combinaciones pH-potencial a las cuales ésta reducción puede ser factible bajo las condiciones señaladas.

Factores como el nivel de concentración de oxígeno, la composición de la solución y el incremento o aumento en la temperatura, provocan modificaciones substanciales en los diagramas, por eso su aplicación es limitada ya que no en todos los casos se puede disponer de los mismos para soluciones complejas a diferentes temperaturas, con diferentes concentraciones. Por otro lado, la medición de la química local y el potencial electroquímico en la punta de una grieta, está restringido por el propio tamaño de

la misma; así que su evaluación utilizando diagramas pH-potencial es sólo una aproximación generada a partir del resto de la solución.

1.2.7 Cinética de la CBE

El conocimiento de las condiciones termodinámicas bajo las cuales el fenómeno de CBE puede ocurrir no son suficientes, ya que la vida de un componente depende no solo de la factibilidad de formación de la grieta, sino también de la velocidad de crecimiento de la misma.

La velocidad de las reacciones en la punta de la grieta, así como la ocurrencia de los procesos que fijan la velocidad de crecimiento de la misma, son específicos para cada combinación aleación-ambiente, y están influenciados por parámetros como: temperatura, concentración de oxígeno, composición química, pH y nivel de esfuerzos.

Aunque la velocidad de crecimiento de grieta depende de los aspectos específicos de cada sistema, algunas consideraciones generales pueden tomarse en cuenta. Para el caso de crecimiento controlado por disolución anódica el avance total de la grieta es una función de la transferencia total de carga en la punta; mientras que la velocidad de agrietamiento es una función de la densidad de corriente en la misma punta. Para un crecimiento con fractura mecánica el avance total podrá exceder el total de carga transferida, mientras que la velocidad de avance puede ser controlada por la densidad de corriente en la punta de fisura. Una velocidad límite de avance de grieta por disolución anódica, puede ser establecida siguiendo la relación de la primer Ley de Faraday:

$$da/dt = iM/zF\rho \dots (2)$$

En donde:

i = Densidad de corriente anódica en la superficie del metal desnudo

M = Peso atómico

z = Valencia

F = Constante de Faraday

ρ = Densidad del material

da/dt = Velocidad de avance de grieta

Esta relación es aplicable a una amplia variedad de materiales, suponiendo que la punta de la fisura siempre se mantiene desnuda simultáneamente a la relativa inactividad de las paredes. Una situación de punta de grieta desnuda y activa con

paredes pasivas, se puede dar por diferencias entre las condiciones electroquímicas locales del mismo material, por ejemplo la sensibilización de la aleación; o la existencia de una velocidad de deformación lo suficientemente alta como para evitar la formación de una película protectora adecuada.

Ciertos factores pueden reducir la velocidad de agrietamiento, uno de los más importantes es el de formación de película pasivante en la punta de la grieta por algunos instantes, la velocidad de crecimiento dependerá entonces de la velocidad a la cual la capa protectora se rompa nuevamente dejando al descubierto metal libre para posteriormente pasivarse. La cantidad de corrosión que ocurre entre estos dos eventos usualmente es utilizada para describir la velocidad de crecimiento de grieta. Este periodo de tiempo está determinado por:

- a) La velocidad de deformación en la punta de la grieta.
- b) La deformación de fractura de la película
- c) La velocidad de repasivación de la superficie metálica
- d) La máxima velocidad de corrosión mientras el metal está desnudo
- e) La velocidad de decaimiento de corrosión durante la repasivación

Factores semejantes a la geometría o ancho de la grieta, reacciones y velocidades de corrosión a lo largo de las paredes, la velocidad de difusión de aniones y cationes, los límites de solubilidad de las sales metálicas, difusión de especies dentro y fuera de la grieta, la deflexión de la grieta a partir de el esfuerzo principal y los cambios en la química local del material contribuyen a la velocidad de agrietamiento.

1.2.8 Aplicación de los conceptos de mecánica de fractura a la CBE

Las condiciones operacionales de muchos sistemas, exigen la presencia de materiales con una alta resistencia mecánica; sin embargo, en muchas ocasiones la utilización de metales y aleaciones de muy altos límites elásticos y resistencia a la tracción no ha sido del todo satisfactoria; históricamente se pueden citar muchos ejemplos, caso concreto lo sucedido a los barcos soldados tipo "Liberty" construidos durante la Segunda Guerra Mundial que presentaron fallas catastróficas a partir de grietas con velocidades de propagación de aproximadamente un tercio de la velocidad de propagación del sonido⁽²⁶⁾.

El concepto general empleado en mecánica de fractura es el de establecer la relación entre las condiciones de carga aplicada a una estructura fisurada, con respecto a su resistencia al crecimiento de la grieta y su posterior fractura. La falla estructural ocurrirá si la resistencia del material a la fractura con la presencia de una fisura aguda, es menor que las condiciones tensión-deformación impuestas por las condiciones de carga y geometría de fisura, es decir:

Resistencia a la fractura del material < Fuerza impulsora de la fisura⁽¹⁰⁾

1.2.8.1 Mecánica de Fractura Lineal Elástica (LEFM).

La LEFM está basada en el análisis de tensiones elásticas en materiales relativamente frágiles que presentan fisuras infinitamente agudas. La intensidad del campo tensión-deformación localizado en la vecindad del extremo de la fisura está descrito en términos de un factor de intensidad de esfuerzos K (Ver Fig.5), que está definido en función de las cargas aplicadas externamente, la tensión nominal (σ), el tamaño de la fisura (a), y la geometría de la fisura en un sistema determinado (F).

$$K = f(\sigma \sqrt{a} F) \dots (3)$$

La magnitud de K puede calcularse para muchas geometrías, formas y tamaños de fisura, así como para el método de carga aplicado.

Cuando la tensión aplicada alcanza un valor crítico la fisura se hará inestable y frágil ocurriendo una fractura rápida. Este valor crítico de K se denomina K_{Ic} o tenacidad a la fractura (equivalente a la resistencia a la fractura específica del material), que es un valor típico para cada material bajo ciertas condiciones de temperatura, velocidad de carga y características metalúrgicas. La utilización del subíndice I indica el tipo o modo de carga al que el material fue sometido. De la misma manera existen los modos de carga II y III ejemplificados en la figura 6.

Existe un umbral de factor de intensidad de esfuerzos conocido por sus siglas en inglés como K_{ISCC} (Stress Corrosion Cracking) por arriba del cual comienza el fenómeno de CBE definido por un mínimo detectable de velocidad de crecimiento de grieta. En la Figura No.7, se presentan 3 estados de crecimiento identificados como región I, II y III. La región I se caracteriza por un rápido aumento en la velocidad de crecimiento de grieta con pequeños incrementos de K . Hasta el momento hay pocas explicaciones acerca de la dependencia de K en el régimen I, pero es lógico pensar en un

rápido incremento de la velocidad por efecto mecánico, o que el transporte de especies dentro y fuera de la grieta haya sido aumentado significativamente con el aumento de volumen de la grieta. El comportamiento en esta región puede ser representado por la siguiente ecuación:

$$da/dt = AK^m \dots (4)$$

En la 2da etapa la velocidad de crecimiento es esencialmente constante e independiente del K aplicado, de aquí que se pueda inferir el control del crecimiento de grieta por el proceso anódico más que por la participación mecánica Ec. (2).

En la región identificada como III, nuevamente se percibe un aumento en la velocidad de crecimiento de grieta con el incremento de K que está muy próximo al valor de K_{IC} , valor que promueve como ya antes se había mencionado la inestabilidad en la fisura ocurriendo entonces su fractura rápida.

Tanto el valor de K_{IC} como de K_{ISCC} pueden ser medidos con relativa facilidad en el laboratorio, permitiendo estimar los esfuerzos de diseño o tamaños de grieta permisibles para diversos componentes estructurales sometidos a un medio específico.

1.2.9 Características químicas y metalúrgicas

Para autores como Staehle⁽²⁸⁾, la relación entre la microestructura y composición química del material con respecto a la CBE es tan importante como lo es la relación metal-ambiente. De hecho, la composición química de una aleación puede afectar la formación y estabilidad de la película pasiva. Anteriormente se consideraba que los metales puros no sufrían CBE pero metales como cobre puro han mostrado la presencia de agrietamiento transgranular por CBE.

La aplicación de ciertos tratamientos térmicos en algunas aleaciones han dado lugar a la aparición o no del fenómeno, caso concreto es el tratamiento de solubilización a 1050°C para aceros inoxidables austeníticos que puede prevenir la generación de agrietamiento intergranular.

La estructura cristalina por si misma parece no tener una gran influencia en la CBE; así lo demuestran trabajos como el de Bond⁽²⁹⁾, en los que el cambio de una estructura fcc a una bcc en una aleación Fe-Ni-Cr no produjo un efecto significativo.

De manera general podemos mencionar que el trabajado mecánico que se da a algunas aleaciones para aumentar su resistencia, introduce gran cantidad de esfuerzos residuales en las redes cristalinas resultando un aumento en la susceptibilidad a la aparición de la CBE.

La composición química de los límites de grano en una aleación ha llegado a ser de particular importancia para la evaluación de la aparición del fenómeno (ver Fig.9). Las heterogeneidades tanto físicas y químicas dentro de la estructura aumentan la posibilidad de formación de pilas locales que pueden motivar el rompimiento de película en zonas preferenciales bien localizadas, aumentando la probabilidad de aparición del fenómeno.

La condición superficial aunque no decisiva puede ser un factor importante, Cochran⁽³⁰⁾ mostró cambios importantes de intensidad del fenómeno por influencia de diferentes terminados superficiales; es un hecho que la presencia de muescas, hendiduras, picaduras etc. pueden promover diferencias locales de las que depende la CBE; sin embargo el acabado superficial no es definitivo sin la participación de factores como temperatura, pH, potencial, composición química segregación de impurezas etc.

1.2.10 Mecanismos de propagación de grietas durante la CBE

Las evidencias experimentales indican la existencia de ciertos procesos que operan bajo condiciones específicas de ambiente y condiciones metalúrgicas. Para la propagación estable de una grieta es necesaria la interacción de 3 ó 4 procesos operando conjuntamente. Esta combinación crítica de procesos es lo que constituye un "mecanismo".⁽³¹⁾

La primera aproximación para generar CBE es el rompimiento localizado del óxido o la sal superficial permitiendo la propagación de la grieta por disolución anódica y la fragilización del material por efecto de los productos de corrosión. Algunos autores como Parkins⁽³²⁾, y Craig⁽¹⁹⁾ subdividen los mecanismos en aquellos en los que se involucra principalmente la fragilización de el metal como una consecuencia de las reacciones de corrosión y aquellos en los cuales las grietas crecen por el extremo proceso de disolución localizada.

1.2.10.1 Modelos de Disolución

Deslizamiento Disolución.-

La idea original de ésta propuesta fue concebida a finales de los años 50's por Logran⁽³³⁾ quien en su teoría de "Ruptura de Película", plantea la hipótesis de esfuerzos que destruyen la película pasiva en regiones muy estrechas normales a los esfuerzos aplicados sobre la superficie metálica, el material desprovisto de película pasivante se convierte en un ánodo con respecto a las áreas catódicas cubiertas con la película pasivante.

Steahle y Shibata⁽²⁸⁾, estudiaron los transitorios individuales asociados con el rompimiento de la película protectora, infiriendo que la magnitud del evento de disolución depende de aquellos factores que tienden a retardar o acelerar la regeneración de la nueva capa pasiva (pH, potencial electroquímico, temperatura, presencia de iones agresivos etc.). Steahle propuso la emergencia de planos de deslizamiento a la superficie como una modificación importante a la teoría de Logan, considerando la existencia de un plano de deslizamiento en la punta de la grieta, creándose una superficie metálica desprotegida (Ver Fig.8). El ataque corrosivo ocurre de manera selectiva en la superficie de metal descubierto, en una trayectoria definida de avance de grieta hasta que nuevamente se restablece la pasividad. Existen variables metalúrgicas que favorecen estas trayectorias ej. la difusión de Cr o impurezas a sitios activos como los límites de grano que provocan heterogeneidades electroquímicas en el material. Los procesos de deslizamiento, disolución de metal desnudo, y la subsecuente repasivación determinan la velocidad de propagación de la grieta.

Hoar y Jones⁽³⁵⁾, estudiaron la conducta anódica de un acero al carbono (0.1% C) en forma de alambre en una solución 10M de Hidróxido de Sodio a 121°C bajo condiciones estáticas y de cedencia; encontrando que el material estático formó una película de magnetita adherente muy resistente en el intervalo de potencial de -0.6 a -0.850V vs (EEH); sin embargo, la propagación de las grietas continua debido a que los esfuerzos concentrados en la punta, mantienen la cedencia dúctil del metal, de tal forma que el avance electroquímico procede sin la necesidad de algún proceso mecánico externo. Resultados

experimentales demuestran la presencia de ésta microdeformación plástica en la punta de la grieta, a pesar de que macroscópicamente las fracturas típicas de CBE son frágiles.

Ford y Andresen⁽³⁶⁾ han caracterizado este proceso de deslizamiento disolución como una propagación a través del metal por una relación que asocia el avance de la CBE con la corriente electroquímica de la siguiente manera:

$$da/dt = M / n p F * Q * \epsilon / \dot{\epsilon} \dots (5)$$

Donde :

M = Peso atómico

p = densidad

F = Constante de Faraday

n = número de electrones involucrados en la disolución de 1 Mol de metal

Q_t = Densidad de carga del proceso de oxidación que pasa entre los eventos de ruptura del óxido

ϵ = Deformación a la fractura del óxido en la punta de la grieta

$\dot{\epsilon}$ = Velocidad de deformación en la punta de la grieta

da/dt = Velocidad de avance de la grieta

En la práctica esta relación se simplifica como:

$$da/dt = A \epsilon^n \dots (6)$$

Donde n = 1 a 1.5 y A es una constante usada para correlacionar datos.

El proceso de disolución formulado por Ford y Andresen no predice la ocurrencia de CBE; sin embargo correlaciona adecuadamente los aspectos electroquímicos del proceso.

La ruptura de película y el deslizamiento-disolución están aceptados como mecanismos de Corrosión Intergranular Bajo Esfuerzo (CIBE) para algunos sistemas como los aceros inoxidables austeníticos tipo 304 y 316 en agua a 288°C; sin embargo, es poco aplicable para la Corrosión Transgranular Bajo Esfuerzo (CTBE), a menos que el escalón generado por el deslizamiento tenga una altura mayor que el espesor de la capa pasiva formada en la superficie metálica.

Para algunos investigadores, las diferencias entre las fracturas trans e intergranulares son producto de los diferentes mecanismos, el problema no es tan simple ya que en el caso de Agrietamiento Inducido por Hidrógeno (AIH), el tipo de fractura puede ser trans o intergranular, de hecho el agrietamiento en latón alfa es inicialmente en límite de grano para continuar después en forma transgranular pudiendo regresar en algunas ocasiones a la forma intergranular.

En la CIBE existe un factor que no existe en la transgranular y es que la segregación de solutos y/o precipitación de fases discretas en el límite de grano pueden generar heterogeneidades que influyan en el comportamiento electroquímico. Algunos autores como Hondros⁽¹⁵⁾ han definido la susceptibilidad a la CBE en términos de un Índice de Fragilidad IF que involucra fracciones de impurezas que pueden bajo condiciones específicas segregar fácilmente a sitios activos como límites de grano:

$$IF = 20\%P + 1.9\%Cu + 1\%Sn + 0.9\%SB + 0.4\%As + 0.3\%Zn + 0.2\%Ni + (700\%S + 27\%Ca + 1\%Al)$$

La prueba real de la modificación del comportamiento electroquímico en un sistema la dan las propias curvas de polarización potenciodinámicas, cuya forma refleja la heterogeneidad del electrodo.

Además de ser sitios de heterogeneidad electroquímica, los límites de grano participan en el proceso como obstáculos al movimiento de dislocaciones convirtiéndose en un factor importante para el mecanismo de agrietamiento en la región de alta deformación en las inmediaciones de la punta de la grieta.

En la actualidad diversos autores continúan haciendo uso de la teoría de deslizamiento disolución como por ej. X. Mao y D.Li⁽³⁴⁾ quienes recientemente han formulado una relación a partir de datos experimentales, que permiten predecir la velocidad de propagación de grieta de un acero tipo 321 en 42% de MgCl₂ en ebullición, considerando parámetros como velocidad de deformación en la punta de la grieta ($\dot{\epsilon}$) y potencial electroquímico (E):

$$da/dt = M/zFp * \epsilon / Nnb\phi * 4+6E/(0.03-E) \{1-\exp(-Nnb\phi(0.03-E)/\epsilon)\}$$

N= Número de bandas de deslizamiento activas por unidad de longitud

n= Número de escalones de dislocaciones en cada banda de deslizamiento

b= Vector de Burgers

$\phi = \cos\theta$

INSTITUTO DE TECNOLOGIA

ININ

1.2.10.2 Modelos por Fractura Mecánica.

Ruptura de Película Frágil.- Aunque el nombre de este mecanismo sugiere alguna relación con el de "Ruptura de Película" existen diferencias importantes; mientras que el principal proceso en "Deslizamiento disolución" ocurre por la disolución acelerada del metal expuesto, "Ruptura de Película Frágil" ocurre vía las sucesivos rompimientos de película de capas débiles o frágiles de espesores que generalmente exceden aquellos de la capa pasiva; sin embargo, estas películas superficiales son producto directo de la interacción con el medio que genera productos de corrosión. Este modelo fue propuesto originalmente por Forty⁽³⁷⁾ quien intentaba explicar el comportamiento transgranular de la CBE en aleaciones de Cu. Como puede observarse en la Fig. 10 la propagación de una grieta se produce por el rompimiento alternado de la película frágil y débil.

Clivaje Inducido por Película.- Observaciones fractográficas, así como la emisión de eventos acústicos discretos y transitorios de corriente electroquímica que acompañan el crecimiento de una grieta, fueron la base para establecer un mecanismo que involucra el microclivaje para explicar el comportamiento transgranular de algunos sistemas. El modelo se finca en la existencia de películas que inducen la fractura por clivaje suponiendo:

- * La existencia de una capa superficial delgada
- * Una fractura frágil iniciada en esta capa
- * La fractura frágil cruzando la interfase película/metal con una leve disminución en su velocidad de propagación
- * Una vez en la matriz dúctil la grieta continua propagándose
- * Esta grieta puede eventualmente detenerse repitiéndose posteriormente el proceso

Newman⁽⁴³⁾ mostró que las películas delgadas con propiedades mecánicas apropiadas pueden disparar una transición frágil dúctil en el sustrato con arresto en el crecimiento de la grieta debido a la emisión de dislocaciones. Trabajando conjuntamente con Sieradzki asociaron la generación de películas superficiales nanoporosas en alfa latones, con el inicio de agrietamiento por clivaje aplicando el esfuerzo adecuado.

El agrietamiento de alfa latón en amoníaco ocurre de manera discontinua con explosiones cortas de rápidos crecimientos en la longitud de la grieta, seguidos por periodos cortos de estabilidad. La fractura frágil es asociada a las explosiones mientras que los periodos de velocidad controlada y de no propagación, están ligados

al proceso corrosivo que establece las condiciones de los siguientes avances.

El modelo de clivaje explica el arresto de la grieta, la existencia de zonas facetadas en la fractura superficial y la discontinuidad en la propagación de la falla; sin embargo, la hipótesis de que la grieta frágil continua propagándose después de haber entrado en la matriz dúctil es un punto bastante cuestionable, ya que la distancia de propagación va más allá del espesor propio de la película.

Formación de Túneles.- Swan y Pickerin⁽³⁸⁾ a principios de los 60s sugirieron la formación de túneles asociados con el proceso de deslizamiento disolución como factor crítico en el avance del agrietamiento bajo condiciones de CBE. Estos túneles crecen tanto en diámetro como en longitud debilitando los ligamentos atómicos causando deformación dúctil y fractura. La grieta entonces propaga por la alternación de eventos: el crecimiento de los túneles y la fractura dúctil (ver Fig.11(a)). La propagación de las grietas por este mecanismo tendrá como resultado una fractura tipo dúctil con coalescencia de microcavidades; sin embargo, como ya ha sido mencionado ésta no es el tipo de fractura característica de CBE. Como alternativa se sugirió un cambio en la morfología de los túneles cilíndricos a hendiduras planas como las mostradas en la Fig.11(b). La formación de éstas hendiduras planas ha sido observada experimentalmente debajo de una capa esponjosa dealeada en planos del tipo (1,1,0) en aceros austeníticos⁽¹⁹⁾. La CTBE puede explicarse entonces en términos de la formación y separación mecánica de hendiduras de corrosión.

Plasticidad Acrecentada por la Absorción de Especies.- Considerando básicamente diversos estudios fractográficos éste modelo concluye que la fractura por clivaje no es un proceso de fragilización atomístico, sino que ocurre por deslizamiento alternado en la punta de la grieta en conjunción con la formación de pequeñas microcavidades en su frente. La quimiabsorción de especies facilita la nucleación de dislocaciones en la punta promoviendo el desgarre responsable de la fractura frágil por clivaje. El origen del arresto en el crecimiento de la falla es incierto en este mecanismo; sin embargo, con él se pueden explicar ciertas similitudes entre Fragilización por Metal Líquido (FML), Fragilización por Hidrógeno (FH) y CBE⁽³⁹⁾.

Fragilización por Hidrógeno.- Dentro de los numerosos mecanismos que han sido propuestos para explicar la CBE, el concepto de disolución anódica y el de agrietamiento inducido por hidrógeno han resultado los de mayor popularidad. Es un hecho conocido que el hidrógeno producido durante un proceso corrosivo puede difundir al interior de una superficie metálica desprotegida⁽²⁹⁾, y que esta habilidad de difusión a través de la red cristalina ha sido asociada directamente al efecto de deterioro en las propiedades mecánicas del material⁽²⁷⁾.

El hidrógeno de un sistema electroquímico puede originarse a partir de las reacciones corrosivas localizadas debido a las heterogeneidades en la superficie metálica del material, o provenir de el proceso de refinación y conformado, o por la unión de materiales disimiles. Para que el fenómeno de agrietamiento se presente, es necesaria la acción simultánea de una concentración crítica de hidrógeno⁽³⁰⁾ (por debajo de la cual puede existir deterioro en la ductilidad del material pero no agrietamiento), y la presencia de un estado de esfuerzos.

El agrietamiento asistido por hidrógeno es usualmente descrito como un modelo de decohesión⁽¹⁸⁾ en el que el debilitamiento entre los átomos Fe-Fe es explicado fundamentalmente en base a dos teorías: Teoría de la Presión Planar y la Teoría de Energía Superficial.

Teoría de la Presión Planar.

Esta teoría fue propuesta por Zapffe y Sims en 1941, quienes postularon que el hidrógeno difundido al interior del acero, puede llegar a ser adsorbido en la superficie interna de las imperfecciones de la red metálica, y posteriormente existir una recombinación química formadora de H_2 . Como la concentración de H_2 incrementa la presión en aproximadamente 10^7 atm, se genera un aumento en el esfuerzo triaxial localizado. Estos esfuerzos inhiben el flujo plástico y la cedencia promovida por la carga externa del acero, promoviendo así la formación de grietas en estas imperfecciones.

Teoría de la Energía Libre de Superficie.

Esta teoría fue propuesta por Petch y Stables en 1952, y atribuye el agrietamiento asistido por hidrógeno, a la reducción de la energía libre de superficie por la adsorción de átomos de hidrógeno en la superficie de una microgrieta existente en el acero, o también llamada grieta de Griffith.

La reducción de la energía superficial disminuye también la cantidad de trabajo necesario para romper la unión entre los átomos del acero. Una falla frágil ocurre cuando el material es debilitado por propagación de grietas por un esfuerzo aplicado lo suficientemente alto como para promover su crecimiento. El esfuerzo mínimo necesario (σ) para causar el avance de una grieta elíptica de longitud $2c$ es:

$$\sigma = (2E\gamma_s/\pi c)^{1/2} \dots (7)$$

En donde:

- σ Esfuerzo necesario para propagar una grieta elíptica
- E Módulo de Young
- γ_s Energía de Superficie

Autores como Speidel⁽⁴¹⁾ han realizado mediciones de velocidad de crecimiento de grieta en aceros de alta resistencia, encontrando que éste parámetro además está influenciado por la presencia de elementos como Azufre y Carbono, infiriendo que cualquier proceso que disminuya la γ_s necesariamente bajará el esfuerzo necesario para propagar la grieta.

Por otro lado es necesario señalar que existen materiales susceptibles a formar hidruros frágiles y estables cuya baja resistencia a la fractura facilita el crecimiento de la grieta, esto sucede por ejemplo con el niobio, tantalio, titanio, vanadio y zirconio. En general los sistemas que presentan la existencia de éstas segundas fases, forman hidruros de volumen considerable en ausencia de esfuerzos. El efecto de la presencia de hidrógeno en la punta de la grieta y la aplicación de las condiciones de esfuerzo aumentan la estabilidad termodinámica de éstos precipitados. En algunos casos, los hidruros pueden aparecer como resultado de esta estabilización⁽³⁹⁾. La fragilización por hidruros puede observarse si la velocidad de formación de estos compuestos es lo suficientemente rápida como para imposibilitar otras formas de falla.

Estudios fractográficos han sugerido que la fragilización por hidrógeno está asociada con la plasticidad acrecentada en la punta de la grieta (ver Plasticidad Acrecentada por Absorción de Especies). La absorción de hidrógeno en la punta de la grieta o hendidura promueve la localización de flujo plástico y el proceso de coalescencia de microcavidades. La absorción de átomos debilita la unión interatómica y esto facilita el movimiento transversal de

los átomos. Así que el análisis macroscópico del plano de fractura bisecta el plano activo de deslizamiento.

El crecimiento de grietas inducido por hidrógeno ha sido sugerido para aceros ferríticos, aleaciones base níquel, titanio y aluminio. El efecto del esfuerzo de fluencia, segregación de impurezas, temperatura etc., afecta la velocidad de crecimiento. Finalmente, la literatura menciona una nueva propuesta⁽²⁾ que sin ser un nuevo modelo de agrietamiento, involucra la acción de ciertas impurezas que cuando segregan a límite de grano promueven la producción de hidrógeno catódico (Ver Fig.12).

1.2.10.3 Otros modelos

Movilidad Superficial.- Galvele⁽⁴²⁾ ha propuesto que el avance de grietas por CBE puede ser modelado a través de un proceso que involucra la difusión de un átomo A a la posición B, favorecido por la concentración de esfuerzos en la punta de la grieta (Ver Fig. 13). El movimiento de A a B introduce una vacancia en la punta de la grieta que avanza esa distancia interatómica. Galvele ha demostrado que la movilidad superficial es afectada por las combinaciones ambientales con la composición de la aleación donde compuestos de bajo punto de fusión son formados controlando la CBE.

En este mecanismo se considera la movilidad creciente de los átomos hacia la superficie libre de la grieta. La velocidad de avance es por lo tanto una función de la movilidad de la superficie, la cual está relacionada con la naturaleza de la capa absorbida y la concentración de esfuerzos.

La expresión matemática para la velocidad de avance de la grieta está dada por la ecuación No.8

$$da/dt = Ds/L[\exp[(\sigma a^3 + \sigma E_b)/KT]-1]... (8)$$

En donde:

da/dt	Velocidad de crecimiento de grieta
Ds	Coeficiente de Autodifusión superficial del metal
L	Distancia de difusión entre átomos o vacancias
σ	Máximo esfuerzo en la punta de la grieta
E_b	Valor relativo de saturación de vacancias con hidrógeno ($E_{Fe}=0.35\text{ev}$)
K	Constante de Boltzman
T	Temperatura absoluta
a	Diámetro atómico

Existen problemas en la estimación de D_s para superficies de metal contaminadas que invariablemente se presentan en CBE, Galvele sugiere el uso de un $D_s=10^{-20} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ como un valor por debajo del cual la difusión superficial es improbable.

CAPITULO II
METODOS DE EVALUACION DE LA
CORROSION BAJO ESFUERZO

CAPITULO II

Métodos de Evaluación de Corrosión Bajo Esfuerzo

Las dificultades prácticas relacionadas con el hecho de predecir la ocurrencia del fenómeno de CBE, han obligado tanto al diseño como modificación de diversas pruebas y/o ensayos encaminados a determinar la ocurrencia del mismo; históricamente algunos sistemas metal-ambiente, han sido reportados como peligrosos (ver Tabla I); sin embargo, el verdadero problema resulta de la operación misma del proceso que puede promover modificaciones semejantes a cambios en la composición de la solución, concentración de esfuerzos, variaciones en el pH, etc. que lleven a la criticidad sin que sea posible visualizar anticipadamente el riesgo de las mismas.

Las pruebas básicas de laboratorio para valorar la CBE de un material en un ambiente determinado, requieren la acción simultánea de un ambiente agresivo y la existencia de esfuerzo tensiles. En general el objetivo de la prueba es determinar la ocurrencia del agrietamiento durante un periodo específico, identificando las circunstancias bajo las cuales la CBE ocurre; sin embargo, no es usual extrapolar la información obtenida directamente a la predicción del tiempo de vida útil en servicio, ya que pequeñas modificaciones en las condiciones del sistema podrán significar cambios de elevada magnitud en cuanto a la susceptibilidad del fenómeno.

2.1 Técnicas Mecánicas.

De manera general, y sólo para facilitar la identificación de técnicas de evaluación de CBE,, autores como O. Sprowls⁽⁴⁷⁾ o Mc. Evil⁽³¹⁾ han agrupado los especímenes en tres categorías:

- * Especímenes no preagrietados con carga estática
- * Especímenes preagrietados con carga estática
- * Especímenes no preagrietados y preagrietados con carga dinámica

2.1.1 Especímenes No preagrietados con Carga Estática.

Las pruebas con especímenes no preagrietados, usualmente involucran la exposición de varios especímenes para alguna condición de esfuerzo dado. Estas probetas son inspeccionadas

alternativamente a intervalos definidos de tiempo, determinando si el agrietamiento es inter o transgranular. La inspección también puede involucrar medidas de pérdida en propiedades mecánicas del espécimen comparando con otro que ha sido sometido a esfuerzos durante el mismo periodo de tiempo, pero no expuesto a la corrosión.

En la categoría de especímenes no preagrietados con carga estática podemos incluir los anillos en C y las barra en tensión con carga muerta (ver Fig. 14). Esta variedad de muestras pueden ser probadas en los modos de carga o desplazamiento constante.

Este tipo de probetas pueden considerarse como adecuadas para pruebas de control, ya que determinan si el espécimen sufre CBE en un número específico de horas bajo las condiciones promovidas por un ambiente determinado.

2.1.1.1 Deformación Constante (intervalo elástico).-

Este tipo de ensayo es ampliamente usado debido a que las probetas utilizadas son relativamente baratas y de fácil manufactura. Sin embargo, cuando una o varias grietas se propagan, entonces ocurre una relajación de esfuerzos que depende además de la rigidez del armazón utilizado y del tamaño del espécimen, en consecuencia la fuerza mecánica impulsora puede disminuir hasta detener totalmente el proceso de crecimiento de la grieta. Turnbull⁽⁴⁶⁾ considera que existe cierta similitud en la relajación de esfuerzos residuales, y en el crecimiento de grietas en estructuras reales, sin embargo el nivel verdadero de relajación dependerá no solo de la propia extensión de la grieta, sino también de su localización en el componente estructural.

El material utilizado para la construcción de las muestras puede ser originalmente en forma tubular, de placa o de lámina. El material en forma de lámina es fácilmente habilitado para muestras de doblez, las placas son mas adecuadas para probetas de tensión y el tubular para anillos en C o anillos en O (ver inciso b de la figura 14). Usualmente los especímenes son clasificados por la aparición de grietas en determinado tiempo. El tiempo requerido para que se generen las grietas o el esfuerzo umbral por debajo del cual no se presenta el agrietamiento pueden ser usados como una medida de la resistencia del material a la CBE en el ambiente de prueba y al nivel de esfuerzos empleado.

2.1.1.2 Deformación Constante, en el intervalo plástico⁽⁶²⁾.

Estos especímenes son simples y de manufactura relativamente barata; en ellos se conjuga la deformación plástica y elástica, constituyéndose una de las pruebas más severas para especímenes no preagrietados en ensayos de CBE. El nivel de esfuerzos no se conoce con precisión y adicionalmente puede ser introducido cierto endurecimiento por efecto del trabajado mecánico. Típicamente las muestras son dobladas en U como se muestra en el inciso c de la figura 14, en ellas la cara externa del metal es deformada dentro del intervalo plástico de la curva esfuerzo verdadero-tensión verdadera. Un número considerable de pruebas se pueden llevar a cabo en paralelo para posteriormente ser removidas de la solución, evaluando entonces la aparición o no aparición de grietas. Una buena aproximación de la deformación aplicada se obtiene de la siguiente relación:

$$e = t/2R \quad \text{cuando } t < R$$

Donde:

e = deformación aplicada

t = espesor del espécimen

R = Radio de curvatura del punto de interés

Con este tipo de prueba se logra obtener una aproximación burda de la presencia o no del agrietamiento y preferiblemente es usada en materiales de alta ductilidad.

2.1.1.3 Carga Constante⁽⁶³⁾

Este método consiste en mantener un peso muerto suspendido en un extremo de una probeta de tensión uniaxial; para muestras con diámetros mayores el empleo de un sistema de palanca es más apropiado. Para ambos casos el parámetro más usado para evaluar la susceptibilidad a la CBE es el tiempo de falla, el cual generalmente es evaluado sobre un rango de esfuerzo crítico aplicado que permite una estimación del esfuerzo umbral por debajo del cual la falla no ocurre. También es usual dar por terminada la prueba después de un tiempo determinado de ensayo y contar el número de grietas por unidad de longitud para establecer comparaciones de susceptibilidad especialmente con respecto al inicio de CBE.

Se puede establecer una medida aproximada de la velocidad promedio a partir de las mediciones de longitud de la grieta más larga en la superficie de fractura y del tiempo

total de prueba, ya que en este procedimiento se asume que la grieta más larga se inicia cuando comienza la prueba.

2.1.2 Especímenes Preagrietados con Carga Estática.

El uso de especímenes preagrietados, está basado en la aplicación de los conceptos de Mecánica de Fractura Lineal Elástica que presupone la existencia de defectos en componentes estructurales. En esta técnica los defectos son generados intencionalmente a partir de un proceso de maquinado o de fatiga; las probetas que integran esta categoría son: probetas tipo cantiliver, especímenes de tensión compactos, y viga en doble cantiliver.

En estos ensayos, la fuerza impulsora del crecimiento de grieta esta dada en términos del Factor de Intensidad de Esfuerzos en la punta de la grieta K , el cual se expresa en función de la carga aplicada, la longitud de fisura y la geometría del espécimen de prueba.

$$K = f_n(\sigma, \sqrt{a}, F)$$

Como se mencionó en el Capítulo anterior, por arriba de un cierto nivel de K , la CBE de un material susceptible se puede iniciar y desarrollar en ciertos ambientes, pero por debajo de ese nivel no se observa propagación medible. El factor de intensidad de esfuerzos umbral para la propagación de CBE es conocido como K_{Isc} . En términos de los conceptos de la Mecánica de Fractura lineal Elástica, para una grieta superficial en una placa cargada en tensión, el tamaño de grieta crítico que puede generar CBE está dada como:

$$a_{ct} = 0.2 (K_{Isc} / \sigma_s)^2$$

Donde σ_s es el esfuerzo a la cedencia

Casi todos los especímenes que se emplean para pruebas de tenacidad a la fractura, pueden emplearse en pruebas de CBE; la Fig.15 ilustra esquemáticamente probetas preagrietadas clasificadas de acuerdo a los métodos de carga. Las dimensiones y tolerancias para los especímenes más comunes están dados por la Norma ASTM-E399. De acuerdo a la revisión realizada por Donald⁽²⁰⁾ en 1989, no existen normas que relacionen el uso de probetas preagritadas para la valoración de CBE; sin embargo, durante los últimos años se han

publicado procedimientos y recomendaciones para el empleo de este tipo de probetas.

2.1.2.1 Desplazamiento Contante⁽⁷³⁾

Este tipo de ensayos son utilizados para determinar el valor de K_{Isc} valor umbral por debajo del cual no ocurre la CBE, teniendo la ventaja de que no es necesario un equipo especial para la generación de esfuerzos, por lo que su aplicación resulta muy económica (Ver Fig.15). Los resultados obtenidos a partir de la aplicación de esta metodología pueden ser expuestos en gráficos como el presentado en la Fig.16. En éste caso una sola muestra es en principio suficiente para obtener la curva, pero en la realidad es preferible la realización de 3 ensayos para obtener un promedio.

2.1.2.2 Carga Constante⁽⁷³⁾

En este método existen una amplia variedad de geometrías para su realización. Las muestras pueden ser utilizadas para medir el K_{Isc} por la iniciación de CBE a partir de grietas preexistentes iniciadas por fatiga usando una serie de probetas, o por medición de la velocidad de crecimiento de grieta. Una curva típica de crecimiento de grieta por CBE se muestra en la figura 17.

La principal desventaja del ensayo a carga constante es que el equipamiento asociado a la necesidad de un sistema externo de carga puede resultar excesivamente caro.

2.1.3 Especímenes no preagrietados con carga dinámica.

Durante los últimos años la influencia de la velocidad de deformación sobre la activación de ciertos mecanismos en sistemas sometidos a la acción simultánea de esfuerzos y un medio corrosivo, ha sido aceptado como principio para la evaluación cuantitativa del fenómeno de CBE⁽⁴⁸⁾. Parkins asegura que cada día existen más razones teóricas que enfatizan la importancia de la velocidad de deformación en la punta de la grieta, aun sobre principios como el del Factor de Intensidad de Esfuerzos⁽⁴⁹⁾.

La Prueba de Velocidad de Deformación Lenta (Slow Strain Rate Test) conocida con sus siglas en inglés "SSRT", surge como un método rápido y simple para la evaluación de la susceptibilidad a

la CBE de metales y aleaciones, caracterizándose por la aplicación simultánea de una deformación dinámica por arriba del límite elástico y la acción corrosiva de un medio circundante. La prueba puede ser conducida en tensión o en dobléz con muestras no preagrietadas o preagrietadas. La susceptibilidad al agrietamiento asistido por el medio, está indicado por el decremento en propiedades mecánicas con respecto a las obtenidas en un medio inerte (ej. reducción de área, máxima deformación a la fractura, máxima resistencia a la tensión, etc.), y con la presencia de agrietamiento secundario a lo largo de la garganta de la probeta. La principal ventaja de la técnica sobre las de carga o deformación constante es que el periodo de prueba es generalmente menor y finaliza hasta la ruptura de la probeta. El promedio de la velocidad de propagación de CBE puede ser aproximada a partir de la longitud de la grieta más larga en la superficie de fractura del espécimen dividida entre el tiempo total de prueba, asumiendo entonces que dicha grieta inicia desde el arranque de el ensayo.

De la misma manera que Parkins, Sprowls⁽⁴⁷⁾ considera la velocidad de deformación de la prueba como el parámetro más importante del ensayo. Si la velocidad de deformación es excesivamente alta la fractura se propagará exclusivamente por el efecto mecánico, sin permitir que las reacciones de corrosión tomen lugar adecuadamente; por otro lado, velocidades de deformación excesivamente lentas pueden favorecer la reparación y repasivación estable de la superficie metálica, impidiendo que la CBE pueda ser sostenida. Es importante destacar que la aplicación de la técnica de SSRT a diferentes velocidades de deformación, permite distinguir entre el mecanismo de CBE basado en disolución anódica y el que se genera por efecto de la difusión de hidrógeno al interior del material, ya que el efecto de repasivación a muy bajas velocidades, no se presenta cuando el agrietamiento inducido por el medio se promueve por fragilización por hidrógeno (Ver Fig. 18).

La Tabla No. 2 muestra las velocidades conocidas históricamente como promotoras de CBE en diferentes sistemas metal-ambiente.

McIntyre y colaboradores⁽⁵⁰⁾ en estudios realizados para evaluar la susceptibilidad a la CBE en aceros de media y baja aleación expuestos en medios amargos, describen explícitamente los pasos a seguir durante la prueba de SSRT, mostrando además los criterios más comúnmente empleados para medir la susceptibilidad:

- i Tiempo de falla
- ii Ductilidad (evaluada por reducción de área o elongación a la fractura)

- iii Carga máxima
- iv Porcentaje de fractura frágil en la superficie de fractura
- v Energía obtenida de la curva esfuerzo-elongación

Sin embargo Turnbull⁽⁴⁶⁾ no hace generalizaciones y sugiere cautela al escoger el criterio de falla aplicable a un proceso particular, ya que por ejemplo, si la falla ocurre antes de la carga máxima, un cambio en la reducción de área no será significativo.

Las especificaciones de dimensiones y forma de las probetas utilizadas para los ensayos de SSRT, son las recomendadas para probetas de tensión convencional de acuerdo a la Norma ASTM E8. Si se utilizan especímenes no preagrietados, la velocidad de deformación al inicio de la prueba está definida por la velocidad dada por el cabezal del equipo; sin embargo, una vez que la grieta ha iniciado y crecido, la deformación está concentrada en la vecindad de la punta de la misma, y la velocidad de deformación efectiva es desconocida. Cabe mencionar que el tiempo de iniciación de grieta, puede ser evitado utilizando probetas preagrietadas que además restringen la localización de la falla.

Para la realización de los ensayos se requiere un equipo con la suficiente rigidez para resistir la deformación bajo la carga necesaria para fracturar el espécimen, además de la precisión y reproducibilidad suficiente para mantener velocidades de deformación constante en un intervalo de 10^{-4} a 10^{-8} s⁻¹; y una celda de confinación para el sistema adecuada para mantener los medios corrosivos. Equipo adicional puede ser necesario para controlar las condiciones ambientales, y para registrar adecuadamente los datos generados durante el ensayo (Ver Figs. 19 y 20).

A pesar de las ventajas antes mencionadas la técnica debe ser utilizada con precaución sin olvidar la criticidad de la velocidad de deformación y del potencial de corrosión del sistema en la evaluación de la susceptibilidad a la CBE. Beavers y Koch en marzo de 1992⁽⁵³⁾ destacaron la incongruencia entre resultados obtenidos de ensayos a carga o deformación constante con respecto a SSRT, mencionando que varios autores reportan menor sensibilidad en SSRT para algunos sistemas. Ellos concluyen que los parámetros más importantes para controlar la SSRT son la velocidad de deformación y el potencial electroquímico. Por otro lado Payer y colaboradores⁽³⁶⁾ reconocen en SSRT una poderosa herramienta de laboratorio asegurando el comportamiento de un material bajo las condiciones de estudio, no así como fuente de información para el

diseño de sistemas y componentes, ya que en un proceso real existen factores que elevan la complejidad y que están lejos de poder ser simulados en un laboratorio.

2.2 Métodos Electroquímicos

Como fue mencionado al inicio de éste capítulo, existen ambientes en donde la presencia de CBE es inminente, pero el problema fundamental es en aquellos casos en los que el medio perjudicial se crea durante el servicio por contaminación o concentración excesiva de iones agresivos; de hecho, la predicción de las condiciones ambientales que puedan promover el desarrollo de la CBE es hasta la fecha un problema sin solución en plantas en funcionamiento.

Las técnicas electroquímicas basan su aplicación en el estudio del comportamiento instantáneo de los sistemas electroquímicos bajo ciertas condiciones de temperatura, composición y pH, para posteriormente establecer los intervalos de potencial que podrían ser críticos para la aparición del fenómeno.

2.2.1 Polarización Anódica a dos velocidades de barrido diferentes.

Como cualquier problema de corrosión localizada, la CBE requiere de un balance crítico entre el comportamiento activo y pasivo del material⁽⁴⁵⁾. Específicamente, la geometría de la grieta requiere que la reacción que ocurra en la punta de la misma proceda a velocidades considerablemente mayores que cualquier proceso de disolución que tome lugar en cualquier otra parte de la superficie expuesta del metal, incluyendo las propias paredes de la grieta. De tal forma que el requerimiento mínimo necesario para que pueda presentarse CBE por disolución anódica es que las velocidades de reacción entre la punta de la grieta y el resto del material sean muy diferentes.

La técnica de polarización anódica a dos velocidades de barrido diferentes, tiene como principal objetivo la comparación entre los valores de densidad de corriente generados durante una polarización anódica a velocidad relativamente alta, con respecto a otra de menor velocidad^{(44), (47)}.

El barrido rápido (del orden de 1000mV/min) minimiza la formación de película pasivante y las corrientes observadas están relacionadas a una condición de superficie libre; por el contrario,

durante el barrido lento (del orden de 20mV/min) el sistema tiene tiempo suficiente para permitir la formación de película protectora; de tal forma, que al comparar ambas curvas es posible establecer los intervalos de potencial con diferencias en corriente de más de un orden de magnitud, que evidencian la existencia de zonas en las que la velocidad de disolución metálica resulta fuertemente afectada por la formación o no formación de película protectora. Esta condición es la más cercana a la situación real de disolución activa en la punta de la grieta, con respecto a la pseudopasividad del resto de la misma por formación de capa pasiva (Ver Fig.21).

2.2.2 Ruido Electroquímico.

A pesar de que el ruido electroquímico era un fenómeno conocido desde hace ya algunos años, no fue sino hasta la década pasada que comenzó su aplicación como una herramienta poderosa en el monitoreo, determinación de la velocidad e identificación de los procesos corrosivos presentes en el sistema. Las fluctuaciones electroquímicas observadas durante los procesos de corrosión, fueron asociadas al ruido eléctrico generado en electrónica y telecomunicaciones⁽⁵⁴⁾; en 1980 Bertocci⁽⁵⁵⁾ construyendo un potencióstato de bajo ruido, y utilizando un analizador de espectros basado en la técnica de Transformada Rápida de Fourier (TRF), encontró una relación entre la potencia del ruido del sistema y su frecuencia del tipo $1/f$, en donde f es precisamente la frecuencia.

2.2.2.1 Clasificación de Ruido

El ruido puede considerarse como una señal estocástica, que se integra de componentes en frecuencia aleatorias tanto en amplitud como en fase. El ruido en electrónica es aquel que aparece en cualquier sistema empleado para recoger, transmitir o presentar señales, y se genera en cualquiera de las etapas del proceso.

En electroquímica el ruido (RE) está definido como las fluctuaciones azarosas tanto de potencial como de corriente en el sistema bajo estudio⁽⁵⁹⁾. Estas fluctuaciones ocurren de manera natural evidenciando cambios en la cinética electroquímica y en los mecanismos que rigen el proceso⁽⁵⁶⁾. Para Rothwell y Aden⁽⁵⁷⁾, los procesos estocásticos como eventos de rompimiento y reparación de película pasiva elevan o modifican las señales de ruido, e invariablemente estos rompimientos están vinculados al proceso de

disolución, que a su vez influye en la velocidad del proceso corrosivo.

En general la corrosión es un proceso electroquímico de degradación debido a la exposición de la superficie metálica a un medio corrosivo. Esta degradación se realiza a través de una disolución que involucra una transferencia de carga en la interfase electroquímica con la participación de los siguientes fenómenos:

- a) Transporte de especies reactivas desde el seno de la solución hacia la superficie metálica
- b) Adsorción de especies en la superficie del electrodo
- c) Transferencia de carga desde la superficie del electrodo hacia la solución
- d) Adsorción de productos

Existen parámetros ambientales como la temperatura, condiciones de flujo, pH, concentración de oxígeno, concentración localizada de iones, etc., que influyen en el proceso; además, la heterogeneidad propia de los metales, debido a que estos son materiales generalmente policristalinos, constituidos por granos de diferentes formas y orientación, con composiciones químicas que pueden variar notablemente desde el centro del grano hasta los límites o bordes, con defectos cristalinos como inclusiones, cavidades, grietas etc., hacen que los metales sean susceptibles a variaciones aleatorias en las propiedades; de aquí que la corrosión de estos materiales ha sido reconocida como un fenómeno controlado por procesos estocásticos⁽⁶⁷⁾.

Dos variables son las que típicamente han sido utilizadas para clasificar el ruido, la primera es la energía o amplitud del ruido, y la segunda es la distribución de frecuencias del mismo. La amplitud del ruido es usualmente medida en Volts (V), y la frecuencia en Hertz (ciclos/seg). Graficando la amplitud contra la frecuencia se encuentran las características de la señal compuesta y la forma de la onda, permitiendo identificar el ruido de la señal de interés. Muchas señales en el laboratorio contienen una variedad de frecuencias de interés, y el ruido está generalmente distribuido en un amplio rango de las mismas. Para determinar la distribución de las amplitudes del ruido en frecuencia, la señal puede ser transformada a la frecuencia dominante. Por otro lado, es común encontrar gráficos que relacionan directamente la amplitud de las señales contra el tiempo, a estos se les conoce como representación de las series de tiempo de la señal (Ver fig.22).

2.2.2.2 Ruido en Voltaje

El análisis del ruido en voltaje puede ser utilizado como un método sensible para el monitoreo de fenómenos corrosivos, particularmente aquellos en los que se involucra el rompimiento selectivo o localizado de la capa protectora de la superficie metálica. La técnica consiste en la recopilación de las fluctuaciones aleatorias de voltaje generadas en la interfase de un electrodo en un sistema electroquímico (Ver Fig.23). Estas fluctuaciones pueden ser medidas entre dos electrodos idénticos, o entre un electrodo de trabajo y uno de referencia.

La estructura de estas fluctuaciones en potencial puede ser explicada en términos de un sistema corrosivo moviéndose a partir de un estado pasivo hacia un estado de disolución. Cualquier indicio de inicio de corrosión localizada genera cambios en la forma del registro de potencial con respecto al tiempo, típicamente una caída lineal en el potencial seguida de una recuperación exponencial (figura 24). Si las condiciones llegan a presentarse mas agresivas, estos eventos suelen repetirse con mayor frecuencia (figura 25). Esta frecuencia de repetición está relacionada con el área del electrodo involucrado y con la probabilidad de ocurrencia de ruptura de película. Estudios realizados por Stewart y colaboradores⁽⁶¹⁾ en tuberías de acero inoxidable 304 en condiciones similares a las de tubería de operación de un Reactor tipo BWR, evidenciaron una correspondencia entre el número de grietas encontradas en la superficie de los especímenes ensayados, y los transitorios o pulsos registrados en las series de tiempo. De hecho, aunque la diferenciación entre los mecanismos de ruptura de película, picadura, inicio y propagación de grieta por disolución es difícil de establecer, la dependencia del agrietamiento con respecto al potencial es un parámetro que podría incluirse en los programas de vigilancia de sistemas en operación.

2.2.2.3 Ruido en Corriente

Otra técnica electroquímica no convencional es la conocida como Ruido en corriente, basada en el monitoreo de la corriente eléctrica entre dos electrodos preferentemente idénticos utilizando un Amperímetro de Resistencia Cero (ARC). En teoría la diferencia de potencial entre estos dos electrodos tendría que ser cero, y por ello no debería existir ningún tipo de corriente eléctrica; sin embargo, considerando la heterogeneidad propia de cada electrodo se puede pensar en la existencia de zonas discretas que se comportan como ánodos y cátodos dentro del mismo material (Ver Fig.26), de tal forma que entre los mismos electrodos habrá pequeñas diferencias de potencial. El acoplamiento del par de electrodos a

través de un ARC forzará a ambos a un potencial común, y esta polarización forzará a alguno de ellos a ser anódico con respecto del otro. Las fluctuaciones en corriente obtenidas por este método complementan la información obtenida de ruido en voltaje, ya que el rompimiento de película pasiva en la superficie metálica involucra un aumento en la corriente de intercambio que se manifiesta por un evento registrado en curvas similares a las obtenidas en voltaje. La desventaja de la técnica es que la corriente del ARC no solo depende del potencial compensador, sino también de la resistencia del circuito que puede variar por contaminación del electrolito.

2.2.2.4 Técnicas de Análisis

Existen dos técnicas principales que tradicionalmente han sido usadas para el monitoreo de las señales de ruido. La primera involucra la adquisición digital de los datos como registros de tiempo, y la segunda se refiere al procesamiento de señales analógicas, mediante el uso de filtros y amplificadores electrónicos que producen un voltaje de salida proporcional a la raíz cuadrática media (rcm) de las señales de ruido⁽⁵⁶⁾.

Los métodos de análisis típicamente utilizados incluyen, el examen directo de los datos originales, análisis estadístico de los datos generados, métodos de correlación, distribución de probabilidades, y transformación al dominio de frecuencias utilizando algoritmos matemáticos como Transformada Rápida de Fourier (TRF) o el Método de Máxima Entropía (MME).

Durante un proceso corrosivo, el principal aspecto de interés es el nivel de distribución de la ocurrencia en el tiempo de algunos fenómenos específicos, como por ejemplo la nucleación de picaduras. Algunas características de las fluctuaciones en voltaje de un sistema que se está corroyendo parecen estar relacionadas directamente con el grado de corrosión de la superficie metálica, y debido a su naturaleza estocástica estas fluctuaciones pueden ser analizadas utilizando técnicas de detección aplicadas a procesos estocásticos.

2.2.2.4.1 Análisis Estadístico.

El análisis estadístico se constituye como un método simple, rápido y de fácil interpretación. La evaluación de la desviación estándar de los datos en potencial y en corriente pueden ser usados para estimar la transferencia a la resistencia de carga; y esto es equivalente al cálculo de la relación de la raíz cuadrática media de los datos a baja frecuencia en un sistema analógico.

TECNICA ANALOGICA

$$V_r/I_r = R_{tc}$$

V_r = Raíz cuadrática media del ruido en voltaje

I_r = Raíz cuadrática media del ruido en corriente

R_{tc} = Resistencia a la transferencia de carga

TECNICA DIGITAL

$$V_n/I_n = R_{tc}$$

V_n = Desviación Estándar de los datos en voltaje

I_n = Desviación Estándar de los datos en corriente

R_{tc} = Resistencia a la transferencia de carga

En realidad, las señales de ruido en corriente (I_n) son la fuente de las señales de ruido en voltaje (V_n), y ambos valores están relacionados con la impedancia de la interfase del sistema (Z):

$$V_n = I_n * Z \dots (9)$$

Las condiciones de los eventos a baja frecuencia, pueden ser consideradas como condiciones de corriente directa (c.d.) y entonces la impedancia del sistema (Z) es equivalente a la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}), esta resistencia puede ser utilizada para el cálculo del promedio de la velocidad de corrosión, haciendo uso de la constante de Stern-Geary (B):

$$I_{corr} = B/R_{ct} \dots (10)$$

Como ya había sido mencionado, la transformación de los datos originales de ruido en voltaje y en corriente a la frecuencia dominante produce un espectro típico, el cual posee la característica de que la amplitud de las señales es inversamente proporcional a la frecuencia. Algunos circuitos electrónicos presentan éste mismo tipo de espectro, y las señales de ruido están relacionadas al flujo de c.d. con la siguiente relación:

$$V_n = (K \sqrt{1/f}) I_{dc} * R_{fuente} \dots (11)$$

En términos de parámetros electroquímicos la señal de ruido en voltaje puede ser reescrita utilizando los términos de corriente de corrosión (I_{corr}) y de la resistencia a la transferencia de carga (R_{ct})

$$V_n = (K \sqrt{1/f}) I_{\text{corr}} * R_{\text{ct}} \dots (12)$$

Sustituyendo la ecuación 10 en 12 se tiene:

$$V_n = (K \sqrt{1/f}) * B \dots (13)$$

Considerando un proceso de corrosión uniforme, y reescribiendo la ecuación en términos de la señal de corriente, la ecuación se transforma:

$$I_n = (K \sqrt{1/f}) * I_{\text{corr}} \dots (14)$$

Es decir que las mediciones de la amplitud del ruido en corriente proporcionan una estimación razonable de la corriente de corrosión como se muestra en la ecuación 15, en la cual la igualdad se cumple con la introducción de Γ que sustituye al término $(K\sqrt{1/f})$.

$$I_n = \Gamma I_{\text{corr}} \dots (15)$$

Cabe señalar que la estimación de los valores Γ , puede efectuarse monitoreando los niveles de ruido en potencial, y determinando el valor de la constante de Stern-Geary (B); ya que de la ecuación (13) se tiene que:

$$V_n = \Gamma * B \dots (16)$$

En la literatura especializada existen reportes como el de Smith y Francis⁽⁶⁴⁾ quienes calculando la desviación estándar y el coeficiente de variación de las señales de ruido en corriente para una tubería de cobre que transportaba agua potable, lograron establecer patrones característicos para diferenciar entre tubería propensa a picadura y tubería protegida adecuadamente. De la misma manera Loto y Cottis⁽⁶⁰⁾ realizando experimentos de CBE con tubos de latón α (69.41%Cu y 30.12%Zn) en solución de Matson (Sulfato de cobre amoniacal) encontraron que para los tubos sometidos a diferentes niveles de esfuerzo, los valores de desviación estándar en voltaje de mayor magnitud, ocurrieron justamente en los tiempos en los cuales se observó la aparición de grietas, mientras que durante los periodos de repasivación, el valor de la desviación estándar (σ) disminuye. Dawson⁽⁶⁵⁾ y colaboradores han reportado una equivalencia entre los valores de desviación estándar y la velocidad de corrosión y o de propagación de algunos sistemas que ellos estudiaron.

Para el caso particular de este trabajo, todo el procesamiento estadístico propuesto anteriormente no fue posible, ya que únicamente fueron monitoreados valores de ruido en voltaje; sin embargo, a ejemplo de Cottis⁽⁶⁶⁾, se calcularon los valores de desviación estándar para las series de tiempo más representativas durante la deformación plástica de cada experimento (Ver Tabla No. 7); y aunque no hay una tendencia particular en los valores encontrados, los sistemas cuyos registros de tiempo mostraron las fluctuaciones de mayor intensidad, también manifestaron los valores más grandes de desviación estándar (Ver figura 60, 61b y 62b).

En la misma Tabla, se observa que los máximos valores de σ están asociados a eventos importantes de corrosión, no sólo de carácter localizado como en el caso del agrietamiento superficial de 20%NaCl pH3 o de las picaduras encontradas en las probetas ensayadas a 20%NaCl pH11 y a 10%Na₂SO₄ +10%NaCl; sino además, también el aumento de la corrosión generalizada de la probeta en una solución 28%NaOH + Na₂S se manifestó con un valor de desviación estándar relativamente alto. Es necesario mencionar que no todas las probetas que mostraron picaduras a 40X en la superficie tuvieron altos valores de σ , pero recurriendo a las series de datos originales se observa que a diferencia de los registros originales ya mencionados (Ver Fig.61), las intensidades de los eventos de rompimiento y repasivación de película no alcanzaron la magnitud de intensidad anteriormente señalada.

2.2.2.4.2 Transformación al Dominio de Frecuencias

Existen técnicas de Detección de Procesos Estocásticos, que son muy sensitivas a la presencia de eventos determinísticos que algunas veces están presentes en los registros de ruido. Según Roberge⁽⁶⁷⁾ algunas características fundamentales de fluctuaciones de voltaje reveladas por (DPE) parecen estar relacionadas directamente con el grado de corrosión localizada en la superficie del metal (por ejemplo picaduras).

El método tradicional para analizar ruido ha sido el de transformar los registros de tiempo al dominio de frecuencias para obtener curvas de Densidad Espectral de Potencia (DEP). Existen básicamente dos algoritmos matemáticos que permiten el cómputo de la DEP: La transformada Rápida de Fourier (TRF) y el Método de Máxima Entropía (MME); sin embargo, para Cottis y Loto⁽⁶⁸⁾ aun no ha sido desarrollado un método óptimo para la presentación e interpretación de datos de ruido, ya que en general las técnicas

INSTITUTO DE TECNOLOGIA ININ

matemáticas suponen que la variable es estacionaria, y por ello sus propiedades estadísticas como media, varianza, etc., no cambian con el tiempo. Esta hipótesis es cuestionable en los procesos de corrosión, en particular se sabe que el valor medio de potencial electroquímico, frecuentemente cambia con el tiempo. Por otro lado, ambos métodos suelen presentar problemas cuando son aplicados a conjuntos pequeños de datos. El MME produce de manera inherente espectros mucho más suavizados que los que genera la TRF, ya que mientras la Transformada de Fourier calcula los coeficientes de las series de ondas senoidales que suma en el intervalo de tiempo de registro, el MME calcula los coeficientes de una clase particular de filtro digital, sin hacer conjeturas del comportamiento de las señales que están fuera del intervalo de interés. Este método es particularmente adecuado para detectar la forma de picos en registros de tiempo relativamente cortos. El análisis debe de ser cuidadoso en los registros de tiempo largos en los que se tiene un excesivo número de coeficientes que pueden permitir la creación de picos en el espectro que no son reales, el MME es más sensible al efecto de fenómenos no estacionarios los cuales pueden complicar el análisis final. Los Espectros de Potencia se grafican generalmente en términos del $\log(\text{Densidad espectral de Potencia})$ contra $\log(\text{frecuencia})$ ver Fig 27.

Para ambos métodos (TRF y MME), el proceso de muestreo puede inducir dificultades en donde existan señales de alta frecuencia. La frecuencia máxima que puede ser obtenida, conocida como la frecuencia de Nyquist depende del intervalo de muestreo Δt de la siguiente manera:

$$f_{\max} = 1/2\Delta t \quad \dots (17)$$

Mientras que la frecuencia mínima involucra el número total de datos N

$$f_{\min} = 1/\Delta t N \quad \dots (18)$$

Para frecuencias de menos de la mitad de la frecuencia de muestreo uno puede esperar obtener una reconstrucción razonable de la forma original de la onda, y por lo tanto cierta exactitud en las mediciones de DEP. Dawson mostró⁽⁵⁴⁾ que el ruido electroquímico tiene una amplitud constante sobre un intervalo de muy baja frecuencia y decrece en amplitud a frecuencias por arriba de este rango. La pendiente de la atenuación a alta frecuencia, está relacionada a la naturaleza del ataque corrosivo. En sus experimentos una atenuación de -10dB/década o menos indicó corrosión por picadura. Un pico a una frecuencia simple indicó ataque por hendiduras. Todas las amplitudes de ruido electroquímico

crecen con la disminución de la frecuencia siendo la DEP inversamente proporcional a alguna potencia de la frecuencia ($1/f^a$)^{(66), (54)}.

En los experimentos realizados por Shibata y Fujimoto⁽⁷⁰⁾, el análisis de la Densidad Espectral de Potencia reveló que a frecuencias por arriba de 0.1 Hz se detectó ruido blanco propio del equipo utilizado para las mediciones, mientras que los valores de DEP a 0.05 Hz resultaron significativos para medir la potencia del ruido. La densidad espectral varió con la concentración de la solución ($MgCl_2$), la temperatura y el tiempo de inmersión. La pendiente del $\log(DEP)$ vs $\log(t)$ se relacionó con la cinética de formación de película suponiendo que la velocidad de corrosión es proporcional a la DEP. Por otro lado A. Legat y V. Dolecek⁽⁶⁹⁾ en un sistema electroquímico a potencial abierto, encontraron que el parámetro más significativo de las curvas de DEP es la pendiente, ya que permitió diferenciar entre un proceso de corrosión uniforme y uno de corrosión localizada obteniendo los valores de pendiente que se muestran a continuación:

Tipo de Proceso	dB[V]/década	dB[A]/década
Uniforme	0 a -7	0 a -7
pasivación	-15 a -25	1 a -1
picaduras	-20 a -25	-7 a -14

Los espectros de densidad de potencia obtenidos para los sistemas estudiados en esta investigación, generaron información relevante que permitió distinguir los efectos característicos de los contaminantes principales de las soluciones ensayadas; sin embargo, estas observaciones serán discutidas detalladamente en el Capítulo IV.

2.2.2.5 Comparación con Técnicas Electroquímicas Convencionales.

De manera similar a cualquiera de las técnicas electroquímicas convencionales, el Ruido electroquímico provee lecturas instantáneas del circuito, pero con la diferencia de no necesitar una señal externa para polarizar o perturbar el sistema, ya que las fluctuaciones de potencial y corriente asociadas a un mecanismo corrosivo, elevan de manera natural las señales de ruido, permitiendo realizar un monitoreo pasivo en el que las mediciones se generan a partir del potencial libre de corrosión sin requerir señales externas que pueden romper o formar artificialmente la capa protectora. Esta característica le concede propiedades adecuadas para el monitoreo en componentes en los que es necesario dejar

actuar libremente el proceso, sin alejarlo de su comportamiento real.

De acuerdo a Rothwell y Eden⁽⁵⁷⁾ las velocidades de corrosión obtenidas por el empleo de Ruido Electroquímico, pueden ser comparadas con resultados generados por técnicas como Resistencia a la Polarización Lineal (Rp), Impedancia Electroquímica (IE) y técnicas de Pérdida de Peso (PP); sin embargo, lo que a criterio de ellos resulta más interesante, es el hecho de que la técnica de ruido electroquímico puede ser desarrollada aun en soluciones de baja conductividad; como lo demuestran resultados obtenidos por Stewart⁽⁸⁾ quien en condiciones similares a las de operación de un de un Reactor de Agua a Ebullición (BWR) (conductividad del agua $< 1 \mu\text{mho}$) aplicó con éxito la técnica.

La creciente necesidad de implementación de la técnica para aplicaciones prácticas, han obligado a unificar la participación de equipos de trabajo, con el propósito de homogenizar ideas y establecer procedimientos para la adquisición y procesamiento de datos, así como para su correcta interpretación. Caso concreto es la recién edición de la Norma **ASTM G1.11.04** que describe los lineamientos generales de procedimiento, para conducir la prueba de Ruido, con la instrumentación recomendada y sugerencias para el análisis de resultados.

Cabe mencionar que a pesar de los innumerables esfuerzos que se han realizado en torno a la obtención de gráficos de series de tiempo que puedan ser utilizados como patrones de el comportamiento de diferentes sistemas, aún no se cuenta con dichas generalizaciones. La caracterización de las señales emitidas por un sistema particular, podrían ser una alternativa para el seguimiento del proceso, estableciendo comparaciones entre un patrón original y los registros generados durante el monitoreo, permitiendo detectar procesos electroquímicos diferentes a los originales, que podrían ser perjudiciales. A medida que se incremente el conocimiento del sistema, las señales "anormales" podrían ser también caracterizadas y asociadas a eventos particulares, posibilitando la ejecución de acciones correctivas específicas.

CAPITULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL

CAPITULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL

El material utilizado para la realización del presente estudio fue un acero inoxidable tipo 17-4PH con la composición química en porcentaje en peso presentada en la Tabla No.3, homogenizado y envejecido a 620°C durante 4 horas, mostrando una microestructura con cordones de ferrita en una matriz martensítica (fotomicrografía No.1), y con las propiedades mecánicas señaladas en la tabla No.4.

La evaluación de la susceptibilidad al fenómeno de CBE, fue realizado haciendo uso de técnicas mecánicas (Prueba de Velocidad de Deformación Lenta "SSRT"), y de técnicas electroquímicas (Doble barrido de polarización anódica y Ruido electroquímico). A continuación se presenta por separado el desarrollo de cada una de ellas.

3.1 Técnica de Velocidad de Deformación Lenta o SSRT.

3.1.1 Pruebas de SSRT a potencial libre de corrosión

La técnica de SSRT fue realizada para cada uno de los medios presentados en la Tabla No. 5, utilizando reactivas grado analítico y ajustando el HP (cuando fue necesario) con Cl o NaOH

Se usaron especímenes cilíndricos de tensión, maquinados a partir de álabes de turbina de vapor sin usar con las dimensiones recomendadas por la Norma Británica BS 118:1987 mostradas en la figura 29. Para homogenizar las condiciones de inicio del ensayo, las probetas fueron preparadas superficialmente hasta lija 600, eliminando las marcas de maquinado que pueden servir como sitios iniciadores de agrietamiento debido a la concentración localizada de esfuerzos, y posteriormente se eliminó la grasa usando un algodón empapado con un solvente orgánico.

Los ensayos fueron realizados utilizando una máquina de tracción KH10, con una celda de carga de 50KN de capacidad, conjuntamente con una celda de polipropileno como sistema contenedor de la solución. La temperatura fue controlada a 90°C con un sistema automático (Ver Fig.20) ; mientras que la velocidad de desplazamiento se fijó en un valor de $1.36 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$. El sistema de computo anexo, permitió el registro y almacenamiento de las lecturas simultáneas de carga y desplazamiento hasta la ruptura.

Para establecer la comparación entre las propiedades mecánicas de las soluciones estudiadas con respecto a las obtenidas de un medio inerte, primero se realizó un ensayo utilizando aceite SAE 40 a 90°C, y posteriormente se realizaron los ensayos en las soluciones de interés.

Previo a la realización de los ensayos, las soluciones se deaeraron con nitrógeno gaseoso de alta pureza durante una hora, para posteriormente elevar la temperatura hasta 90°C.

El porcentaje en reducción de área fue considerado como el parámetro característico para medir el índice de susceptibilidad a la corrosión bajo esfuerzo (I_{SCBE}), y se obtiene simplemente al dividir el porcentaje de reducción de área del material en el medio de prueba, con respecto al mismo porcentaje pero obtenido del ensayo en un medio inerte. Si esta relación es menor a 0.5, entonces la probabilidad de ocurrencia del fenómeno es alta.

El porcentaje de reducción de área se calculó en las probetas ensayadas, realizando 3 mediciones del diámetro de la zona de formación del cuello antes y después de la fractura. El promedio de cada serie de tres fue el valor utilizado para el cálculo.

$$\%RA = 100 - 100\phi_f / \phi_i$$

$$I_{SCBE} = \%RA_m / \%RA_i$$

En donde:

$\%RA$ = % en reducción de área

ϕ_f = Diámetro final

ϕ_i = Diámetro inicial

I_{SCBE} = Índice de susceptibilidad a la Corrosión Bajo Esfuerzo

$\%RA_m$ = % en reducción de área en el medio de prueba

$\%RA_i$ = % en reducción de área en el medio inerte

La presencia de agrietamiento superficial, fue determinado en las diferentes probetas después de cada ensayo, utilizando un microscopio estereográfico a 40 aumentos.

Para realizar el análisis de la fractura, se cortaron secciones transversales en una zona cercana a la misma, y usando microscopía electrónica de barrido se diferenció entre aquellas probetas que fallaron de manera dúctil y las que lo hicieron por fragilidad.

De acuerdo a los resultados generados por la inspección visual, la relación de ductilidad y el análisis fractográfico, los especímenes se clasificaron considerando el criterio propuesto por McIntaire⁽⁵⁰⁾ ejemplificado en el diagrama de flujo de la Fig. 30.

3.1.2 Pruebas SSRT polarizadas catódica y anódicamente.

Como será tratado en la sección de resultados, la solución con una concentración de 20%NaCl a pH=3 mostró la mayor agresividad hacia el acero 17-4 PH; por ello, se realizaron algunos ensayos a esta concentración a pH natural y a un pH básico, pero modificando artificialmente el potencial de corrosión del sistema para determinar la influencia del mismo.

Con ayuda de una fuente de poder, el sistema fue obligado a moverse de su condición de equilibrio evaluando el efecto de la variación del potencial hacia potenciales más y menos nobles. La prueba de SSRT se llevó a cabo tal como se explicó anteriormente, pero con la diferencia de que el potencial se polarizó 150mV arriba y 150mV abajo del potencial de corrosión.

3.2 Evaluación electroquímica

3.2.1 Método de Doble Polarización Anódica.

Se realizaron curvas de polarización anódica a dos velocidades de barrido diferente: una lenta y otra rápida, para simular las condiciones de formación estable de película y la de material sin protección respectivamente (Ver Fig.21).

Los especímenes utilizados fueron pequeñas secciones cilíndricas tomadas de las mismas probetas de tensión ya ensayadas, montadas en resinas termoendurecibles transparentes, que facilitaron la manipulación y el establecimiento del contacto eléctrico en el dispositivo mostrado en la figura 31.

Previo al ensayo electroquímico, las superficies metálicas de cada probeta fueron desbastadas y preparadas hasta lija 600; cada muestra fue montada como electrodo de trabajo en una celda electroquímica constituida por un matraz de 5 bocas similar al de la misma figura 31, en el que se utilizó un electrodo saturado de Calomel ESC como electrodo de referencia y dispositivos que permitieron la entrada y salida del nitrógeno, así como el monitoreo de la temperatura.

La solución fue preparada, deareada y calentada de la misma manera que para la realización de las pruebas de SSRT. La probeta fue sumergida en la solución y de acuerdo a la Norma ASTM G59-86, el potencial de corrosión (E_c) fue medido luego de una hora de permanencia; inmediatamente después se inició la polarización experimental utilizando un potenciostato EG&G modelo 351, el cual fijó las condiciones de velocidad de los barridos de polarización lento (0.166mV/seg) y rápido (1.66mV/seg), comenzando desde el E_c hasta alcanzar una corriente límite de 5mA sugerida por la Norma ASTM G61-86; si el proceso de picadura y/o hendidura era excesivo, la prueba se interrumpía antes de alcanzar la corriente señalada utilizando muestras individuales y solución fresca para cada experimento.

La graficadora y el sistema de cómputo anexo al equipo facilitaron la obtención simultánea de las curvas de polarización características de cada ensayo (Ver Fig. 31).

3.2.2 Ruido Electroquímico en Voltaje.

Los cambios o fluctuaciones en el potencial libre de corrosión, fueron monitoreados durante la realización de los ensayos a velocidad de deformación lenta o SSRT.

El sistema electroquímico a evaluar se formó con la solución contenida en la celda de propileno, la propia probeta de tensión como electrodo de trabajo y un Electrodo Saturado de Calomel (ESC) como electrodo de referencia, ambos conectados al instrumento de medición tal como lo muestra la figura 32.

Se utilizó un voltmetro digital ACM Instruments modelo Gill 8 AC como instrumento de medición conectado a una computadora personal que obtuvo y guardó los registros de voltaje organizados en archivos generados durante 30 minutos, que incluyen 2048 lecturas en potencial, tomadas en intervalos de 1.13 segundos. Cabe mencionar que las señales emitidas para el caso particular de este sistema son del orden de milivolts.

Estos archivos fueron guardados en discos flexibles para posteriormente utilizando un software matemático conocido como MATLAB, aplicar la Transformada Rápida de Fourier y obtener los Espectros de Densidad de Potencia respectivos.

CAPITULO IV

ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS

CAPITULO IV

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Para facilitar el análisis e interpretación, los resultados experimentales del presente trabajo fueron organizados en tres apartados principales:

- * Curvas de Polarización Anódica
- * Ensayos de Velocidad de Deformación Lenta SSRT
- * Pruebas de Ruido Electroquímico

4.1 Curvas de Polarización Anódica.

El comportamiento electroquímico de cada sistema, fue analizado a partir de las curvas de polarización anódica obtenidas para las diferentes soluciones. Steahle⁽⁷⁸⁾ propone la existencia de zonas de inestabilidad superficial que pueden promover la aparición de el fenómeno de CBE. En un diagrama Corriente-Potencial, éstas zonas pueden distinguirse con facilidad, ya que su característica principal es la de ser regiones en las que se manifiestan transiciones de actividad. A manera de ejemplo, la Fig. 3 representa una curva de polarización general, en la que se incluyen las tres posibles zonas de transición vulnerables al inicio y crecimiento de grietas, aunque esto no implique que un sistema bajo estudio deba presentar las regiones simultáneamente.

21. La región del potencial de corrosión.
22. Regiones de transición activo-pasivas
23. Intervalos de potencial entre regiones pasivas y transpasivas (frecuentemente asociadas con el inicio de picaduras)

4.1.1 Influencia de la concentración de cloruros en el comportamiento electroquímico del sistema.

Las figuras 33 a la 40 muestran algunas de las Curvas de polarización anódica obtenidas para las diferentes concentraciones de cloruros; entre ellas se aprecia un comportamiento electroquímico equivalente, en el que a partir del potencial de corrosión existe un proceso de disolución activa hasta alcanzar un intervalo pasivo con corrientes máximas del orden de 10^{-5}A/cm^2 , y posteriormente entrar a una región de inicio y crecimiento de picaduras. La única concentración que presentó un comportamiento similar al del ejemplo de la figura 3, es la de la solución de 3.5%

de NaCl a un pH=3 (Ver Fig. 35), ya que formó una nariz de activación con una corriente máxima de 10^{-3} A/cm²; sin embargo, ésta diferencia no tuvo relevancia en la presencia del agrietamiento superficial, ya que como se muestra en la Tabla No.6 la condición superficial de esta probeta solo mostró picaduras.

En todos los casos, la probabilidad de formación de picadura, es elevada, ya que sólo se requieren unos cuantos milivolts para poder pasar de un estado de pseudopasividad, a uno de inicio y crecimiento de picaduras; de hecho, de acuerdo con algunas recomendaciones sugeridas por el trabajo de Arganis⁽⁴⁷⁾, se realizaron algunas curvas de polarización cíclica (Ver Figs.33, 36, 37, 39 y 40), en las que se muestra que el sistema acero 17-4PH-Cloruros, posee un marcado efecto de histéresis (la polarización de reversa está muy separada de la curva original), con un valor de Potencial de protección (Er) inferior al propio potencial de corrosión, lo que permite inferir una alta susceptibilidad al crecimiento estable de picaduras, y/o al fenómeno de crevice.

Las Figs. 41 y 42 muestran la relación que existe entre el tamaño del intervalo en potencial de la capa pasiva (Ep-Ecorr), con respecto a la concentración de cloruros a pH=natural y a pH=3. Como puede observarse a ambos valores de pH, el aumento en la concentración de cloruros, promovió una disminución en el intervalo de estabilidad de la capa pasiva, resultando que a 20%NaCl y un pH=3 se obtiene la mayor probabilidad de formación de picaduras, ya que con sólo una variación de 82mV es factible alcanzar las condiciones de picado. Por otro lado, la acidificación de soluciones con una concentración fija de 20% NaCl también provocó la disminución de la estabilidad en el intervalo de capa pasiva (Ver Fig. 43).

El potencial de corrosión del sistema, (tal como ya ha sido mostrado en algunas otras investigaciones^{(2), (5), (7)}), sufre modificaciones promovidas por la variación en la concentración de el contaminante. Para el caso específico de este trabajo, en la gráfica de la figura 44, se observa que para pH's neutros, el aumento en la concentración de cloruros promueve una ligera activación hacia potenciales más negativos; mientras que para las mismas concentraciones pero a pH=3, el potencial de corrosión más activo resultó ser el de la solución con un menor porcentaje de cloruros (3.5%NaCl).

Considerando los resultados de susceptibilidad a la CBE obtenidos a potencial abierto en los ensayos de SSRT resumidos en la Tabla No.5, se establece que a pesar de la similitud entre los

diagramas corriente-potencial de las soluciones contaminadas con cloruros, la presencia del fenómeno de CBE va más allá de la simple factibilidad electroquímica. La única probeta que mostró CBE es aquella ensayada en la solución identificada como 20NaClP3 que corresponde a 20%NaCl pH=3 y cuya curva de polarización mantiene el mismo comportamiento que el resto de las soluciones con NaCl; sin embargo, la diferencia importante es la de mostrar un menor intervalo de capa pasiva, y por lo tanto la mayor facilidad para alcanzar condiciones de picado, tanto por la influencia de la concentración de Cl^- (Fig. 42) como por el efecto del pH (Fig. 43).

Algunos autores han asociado el proceso de picaduras con el inicio de la propagación de grietas en CBE en algunos sistemas⁽¹⁸⁾. Sin embargo, para el sistema acero 17-4PH-Cloruros, la existencia de picaduras fue una condición necesaria pero no suficiente para desencadenar el proceso de CBE, ya que como puede observarse en los resultados de la Tabla No.6, existieron probetas que mostraron picaduras pero no agrietamiento superficial. La simple presencia de picaduras en la superficie metálica de algunas de las muestras son un indicativo de un ambiente local diferente al del resto de la solución, pero para que una grieta pueda generarse a partir de una picadura, se requiere que la relación entre la distancia de penetración y la de corrosión lateral alcance un valor $\cong 1000$ ⁽¹⁹⁾.

Parkins⁽²²⁾ asume que con una combinación específica de material-ambiente, la CBE puede ocurrir sobre un rango particular de potencial, existiendo una dependencia específica con el pH, del cual puede depender el potencial del sistema (ver Fig. 45), encontrando que para el sistema Acero-nitrito⁽²¹⁾ el potencial de picado es igual al potencial crítico de inicio de CBE. Sin embargo, existen evidencias experimentales⁽⁶⁾ de que el acero 17-4PH en ambientes con cloruros no presenta efecto en cuanto a la susceptibilidad al fenómeno de picado con respecto a la modificación intencional de su microestructura, pero estas mismas modificaciones fueron decisivas en la presencia o no del fenómeno de Corrosión fatiga, permitiendo inferir la complejidad del proceso, que no sólo está influido por condiciones ambientales, sino también por las propiedades particulares del material.

La interacción entre la aparición de corrosión bajo esfuerzo y picaduras aun es fuente de numerosas investigaciones, para el caso específico de la solución al 20%NaCl pH=3, y considerando la cercanía a la línea de transformación termodinámica de hidrógeno (Ver Diagrama de Pourbaix de la Fig.64), se presume no solo la participación del proceso de disolución, sino también la presencia

de H_2 por efecto de la reducción de la especie H^+ presente abundantemente en la solución. Considerando el estado actual de este estudio, aún no se puede establecer la existencia de un potencial crítico de activación del fenómeno, pero es un hecho inegable que el agrietamiento presentado en la muestra probada en 20%NaCl pH=3 inicia a partir de la presencia de picaduras en la superficie metálica (Ver Fotografías 2 y 3).

4.1.2 Influencia de la Concentración de hidróxidos en el comportamiento electroquímico del sistema.

De la misma manera que en las curvas de polarización de las soluciones contaminadas con cloruros, el comportamiento electroquímico de las soluciones con hidróxidos (Figs. 46, 47 y 48) presenta una disolución activa, seguida de la formación de una capa semipasiva con una corriente límite del orden de $10^{-2} A/cm^2$ antes de llegar a la zona de picado; sin embargo, la estabilidad de esta capa se extiende en intervalos de potencial del orden de cientos de milivolts (aun en el caso particular de Hidróxido de sodio adicionado con Sulfuro de sodio), concordando con el examen superficial realizado en las muestras, que no muestran la presencia de picaduras (Ver Tabla No.6). El análisis de las mismas curvas, revela un ligero desplazamiento hacia potenciales de mayor actividad al aumentar la concentración de contaminantes, mientras que la condición superficial del acero 17-4PH en las concentraciones estudiadas con hidróxidos corresponden a un proceso de corrosión generalizada.

4.1.3 Influencia de la Concentración de sulfatos en el comportamiento electroquímico del sistema.

Como se muestra en las figuras 49, 50, 51 y 52 las curvas de polarización anódica para las concentraciones estudiadas con sulfatos, indican una amplia zona de pasividad (aproximadamente 1 Volt) con corrientes límite del orden de $10^{-5} A/cm^2$. El examen superficial no revela efecto de picado; sin embargo, la adición de 10%NaCl a la solución de 10%Na₂SO₄ reduce significativamente el intervalo de pasividad; de hecho, el efecto combinado de sulfatos y cloruros se manifiesta por la aparición de picaduras en la superficie de la probeta ensayada (Ver Tabla No.6 y Fotografía No. 5).

4.1.4 Curvas de polarización Anódica a dos velocidades de barrido diferente.

La diferencia entre las corrientes de las curvas de polarización anódica obtenidas a dos velocidades de barrido diferente (0.166 y 1.66 mV(seg)) para las soluciones estudiadas, sugirió la presencia de CBE en el sistema 20%NaCl pH=5 (Fig. 53); sin embargo, la muestra no mostró pérdida en la ductilidad, y el análisis fractográfico por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) (Ver fotografía No.6), sólo revela una fractura dúctil por coalescencia de microcavidades. Por otro lado, a pesar de que la muestra ensayada a 20%NaCl pH=3 (Ver Tabla No.5) sufrió CBE, las diferencias entre las corrientes límites de los barridos a diferentes velocidades está lejos de alcanzar un orden de magnitud de diferencia, que de acuerdo con Parkins⁽³²⁾ es el parámetro crítico para evaluar la posible ocurrencia de CBE (Fig. 54). Cabe mencionar que el mismo autor ha aplicado adecuadamente esta técnica en procesos donde la disolución anódica fue predominante; sin embargo, la literatura registra experiencias como las de Fred y Lyle⁽⁸⁾, en las que existieron diferencias en corriente de más de un orden de magnitud en especímenes no susceptibles a CBE.

La técnica de doble polarización anódica propuesta por Parkins no fue representativa para el sistema acero 17-4PH Cloruros; sin embargo, asumiendo que la validez de la prueba es exclusiva para procesos controlados por disolución anódica, es posible inferir que el crecimiento de grieta del acero 17-4PH en soluciones de 20%NaCl a pH=3 no está controlado exclusivamente por disolución activa.

Los resultados que se obtienen de la aplicación de la técnica de polarización doble a velocidades de barrido diferente, así como los obtenidos por una polarización simple, permiten establecer de manera general el comportamiento electroquímico de cada sistema; pero la información que de ellas se genera es insuficiente para garantizar la susceptibilidad o inmunidad del material al fenómeno de CBE.

4.2 Ensayos a Velocidad de Deformación Lenta o SSRT.

4.2.1 Ensayos en NaCl

El acero inoxidable tipo 17-4PH permaneció inmune al fenómeno de corrosión bajo tensión para la mayoría de las soluciones contaminadas con cloruros. De la figura No.55, se aprecia que los porcentajes de Reducción de Área (%RA) de los experimentos

realizados a diferentes concentraciones y pH natural, se mantienen en valores similares al obtenido durante el ensayo en medio inerte (66.36%), mientras que el análisis de las fracturas por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) muestra la coalescencia de microcavidades típicas de una fractura dúctil, tal como se muestra en el ejemplo de la fotomicrografía 6.

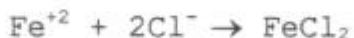
En la misma figura No.56 se observa que la modificación artificial del pH con HCl hacia un pH=3, promueve una marcada disminución en la relación de ductilidad a una concentración de 20% NaCl; mientras que el análisis realizado por MEB a esta probeta, revela el inicio y propagación de manera frágil de grietas desde la superficie del espécimen, apoyando el mecanismo de propagación promovido por disolución anódica (Ver fotomicrografías No.3 y 4); sin embargo, el acercamiento realizado a la zona anexa de la grieta, (fotomicrografía No. 4) presenta facetas de cusculivaje que por su apariencia, señalan el inicio del esfuerzo en el interior de la misma. Este tipo de facetas han sido asociadas al mecanismo de fragilización por hidrógeno del acero inoxidable tipo 316.⁽⁴⁴⁾

En el caso particular de éste sistema, la fragilización promovida por el efecto de hidrógeno difundido al interior del metal no es poco probable; ya que las condiciones de acidez y el valor de potencial registrado para este experimento, sitúan al sistema en una región del Diagrama de Pourbaix cercana a la línea de equilibrio para reducción de H₂O a hidrógeno (Ver Fig. 64). Por otro lado, es un hecho conocido que el H₂ puede originarse fácilmente de las reacciones de corrosión asociadas a la existencia de picaduras en una superficie metálica a partir de la oxidación del Fe metálico, y de la reducción catódica de iones hidrógeno. Novokshchenov⁽⁷⁴⁾ ha representado esquemáticamente la evolución de hidrógeno, en una interfase acero-cloruros, a partir de la formación de una celda ocluida en la superficie del material o, de lo que es lo mismo, a partir de una picadura (Ver fig. 28).

Tan pronto como se establece el rompimiento localizado de la película pasiva, se promueve la oxidación del Fe metálico a Fe⁺²



El Fe⁺² combinado con Cl⁻ tiene la posibilidad de formar un cloruro ferroso soluble en H₂O.



El FeCl_2 confinado dentro de la picadura es hidrolizado a $\text{Fe}(\text{OH})_2$ y ácido clorhídrico (HCl)



Y es esta reacción la responsable de la acidificación de las zonas inmediatas a las picaduras.

Cuando el potencial E en la superficie de la picadura (Ver Diagrama de Pourbaix de la Fig. 64), cae por debajo del potencial reversible de hidrógeno, el H_2O disociada en los sitios anódicos aledaños a la picadura, forma protones del tipo H^+ . Estos protones pueden migrar a los sitios catódicos del sistema, donde pueden llegar a ser descargados como hidrógeno atómico después de ser adsorbidos en la superficie del acero.



Algunos H_{ad} pueden recombinarse formando moléculas de hidrógeno que pueden coalescer en forma de burbujas de gas.



El resto del H_{ad} adsorbido en la superficie del acero, bajo condiciones favorables, tiende a difundir y acumularse en las imperfecciones de la red cristalina cerca de la zona de inicio de picado promoviendo el debilitamiento de la unión Fe-Fe.

Por otro lado la modificación artificial del potencial de corrosión tanto anódica como catódicamente para el sistema 20%NaCl pH=12 y 90°C no presenta alteraciones significativas con respecto a las propiedades mecánicas de las muestras (Ver Fig.57), mientras que para la misma concentración de solución pero a pH natural ambas polarizaciones produjeron una disminución en el porcentaje de reducción de área (aunque el caso de polarización anódica no fue considerado como CBE por no presentar agrietamiento superficial, y si un marcado efecto de disolución). Nuevamente, el hecho de que el acero 17-4PH sea susceptible a fragilizarse durante la aplicación de potenciales catódicos (Fig. 57 y Fotomicrografía No.7), apoya el mecanismo de fragilización basado en la reducción del ion H^+ , tal como fue evidenciado por González y su grupo quienes polarizando catódicamente un sistema acero 17-4PH en solución al 20%NaCl a un pH neutro, asociaron la fragilización del mismo por efecto de la reducción del ion H^+ , que promueve la acumulación de hidrógeno en regiones de altos esfuerzos triaxiales hasta alcanzar una

concentración tal que rompe los enlaces atómicos de la matriz provocando el avance de la grieta⁽³¹⁾.

La evidencia experimental que muestra el inicio de agrietamiento por efecto de disolución de la superficie metálica (fotomicrografías 2, y 3), así como la existencia de facetas de cuasiclívaje en las vecindades de la grieta (fotomicrografía No. 4), la fragilización provocada durante el estado de polarización catódica (Fig. 57 y fotomicrografía No 7.), y la factibilidad termodinámica de reducción de iones H^+ de acuerdo a Diagrama de Pourbaix, permiten establecer que el inicio y crecimiento de grieta de este sistema dependen de la acción combinada de mecanismos de disolución anódica y de adsorción y difusión de Hidrógeno al interior de la superficie metálica; tal como fue propuesto por Brown, quien ha mostrado que aún cuando las condiciones de la grieta son tales que propician la corrosión del material suponiéndose un mecanismo de avance de grieta por disolución anódica, el proceso mismo de corrosión dentro de la grieta hace que aparte de la reacción anódica de disolución del metal ($M \rightarrow M^{n+} + ne^-$ donde M es el metal y e^- el electrón), exista una reacción catódica que involucra la formación de hidrógeno que puede fragilizar; de tal forma, que el agrietamiento se presenta sólo por la interacción entre la disolución metálica y la generación y difusión de hidrógeno al interior del material.

4.2.2 Ensayos en NaOH

La figura 58 muestra el efecto de la concentración de NaOH sobre %RA. Es claro que el acero 17-4PH es inmune a la corrosión bajo esfuerzo entre 10 y 40% de NaOH a la velocidad de $1.36 \times 10^{-6} s^{-1}$ y 90°C, ya que en todos los casos se observaron fracturas dúctiles similares a la presentada en la fotomicrografía No. 8, con valores de reducción de área muy parecidos a los obtenidos en glicerina (66.36%). Adicionalmente se realizó un aprueba en 28%NaOH+0.1MNa₂S, resultando también una fractura dúctil con un valor de %RA de 53.7, pero evidencia de corrosión uniforme tal como lo muestra la fotografía No. 10.

4.2.3 Ensayos en Na₂SO₄

En la figura 59 se presenta el efecto de la concentración de Na₂SO₄ sobre la ductilidad del acero expresada en %RA. Nuevamente el acero 17-4PH muestra inmunidad a la corrosión bajo tensión, ya que solo se produjeron fracturas dúctiles con altos valores de reducción en el área, similares a los obtenidos en glicerina. Esta no susceptibilidad al fenómeno se mantuvo aun después de la adición

de cloruros y de la acidificación de la solución como lo demuestra el ejemplos de fractura dúctil mostrada en la fotomicrografía No.9.

4.3 RUIDO ELECTROQUIMICO

Los resultados del monitoreo de los experimentos de SSRT, utilizando la técnica de Ruido Electroquímico y la examinación visual de las probetas ensayadas, permitieron establecer comparaciones entre los diferentes comportamientos del material en los medios ensayados.

En las Figura No. 60, 61, 62 y 63 se muestran algunos ejemplos del comportamiento voltaje-tiempo en los que se aprecia que después de alcanzar la zona de deformación plástica durante el ensayo, existe un aumento significativo en la intensidad y la frecuencia de los eventos en voltaje después de la cedencia del material, sin importar el tipo y la concentración del contaminante. Este efecto es asociado a la acción simultánea entre los esfuerzos mecánicos y la presencia de los agentes corrosivos.

4.3.1 Soluciones con NaCl

Todas las series de tiempo obtenidas durante el monitoreo de las soluciones contaminadas con el ion Cl^- (a excepción de la de 20%NaCl pH=3), mostraron pulsos simples de activación en voltaje, evidenciados por una rápida caída de potencial para posteriormente recuperarse de manera exponencial (Ver ejemplos de las Figs. 60, y 61); considerando la facilidad con la que estos sistemas nuclean y crecen picaduras (Fig. 41, 42 y 43), así como el estado superficial en el que se encontraron algunas de las probetas después de cada ensayo (Tabla No. 6), estos eventos fueron asociados a rompimientos localizados de película relacionados al inicio y crecimiento de picaduras, aunque no pudo establecerse la diferencia entre los estadios del proceso. Hladky⁽⁶⁰⁾ y su grupo de colaboradores han explicado esta caída abrupta de potencial por la activación del sistema durante el rompimiento localizado de película que deja al descubierto metal fresco, y que posteriormente vuelve a formar lentamente una nueva película protectora.

El número de rompimientos caracterizados por los cambios bruscos en voltaje, no estuvo influenciada por la concentración de Cl^- ni por el pH; sin embargo, como se observa en el inciso a) de la figura 61 la magnitud de los pulsos fue considerablemente mayor (decenas de milivolts), para las probetas que presentaron picaduras visibles a los 40 aumentos del microscopio estereográfico, con respecto a aquellas que no lograron crecer las picaduras (1-10 mV).

Por otro lado, el comportamiento de la serie de tiempo del ejemplo que si creció picadura (figura 61 b), manifiesta que la recuperación de los eventos en potencial no alcanzan una total recuperación al potencial original (-220mV), permitiendo inferir que la superficie en donde ocurrió el rompimiento, ya no regresó a las condiciones iniciales de superficie debido a la estabilización del picado.

4.3.2 Soluciones con Hidróxidos

La existencia de picos catódicos en las series de tiempo de los registros para las soluciones con NaOH, es la característica más importante de estos sistemas. Un aspecto interesante de las tres soluciones con NaOH monitoreadas con RE, es que todas las series obtenidas se encuentran en potenciales por abajo del potencial registrado como potencial de corrosión durante la realización de las curvas de polarización anódica, potencial que coincide con el obtenido antes de iniciar los ensayos de deformación.

En la figura 63a se presenta el registro generado durante el inicio de la prueba para evaluar el comportamiento en solución de sosa al 10%, en ella se muestra el aumento paulatino del potencial electroquímico de la celda hacia zonas de menor actividad; sin embargo, una vez alcanzada la condición de deformación plástica (63b), dicho potencial se estabiliza muy cerca de lo considerado como potencial de corrosión del sistema. Para este caso particular, la existencia de múltiples fluctuaciones positivas y negativas, así como la pseudopasividad de la capa formada durante las curvas de polarización (Ver el valor de la corriente límite de la Fig. 46), permiten inferir una inadecuada protección del acero que promueve la corrosión uniforme del sistema.

La solución con 28% de NaOH también registró un aumento inicial del potencial del sistema para posteriormente mantenerse casi constante pero aún por debajo del potencial de corrosión inicial (Fig 65a y 65b). De manera similar al caso anterior, se observa que la película formada en la superficie del material no se recupera totalmente ya que existen fluctuaciones de poca intensidad tanto de activación como de desactivación que evidencian el estado de corrosión uniforme de la superficie metálica.

La adición de Na_2S a la solución de 28%NaOH, promueve el aumento de corrosión uniforme, tal como se muestra en la fotografía No. 10 en la que se aprecia el estado corroído de la superficie metálica. Este aumento en la corrosión generalizada se manifestó

por el incremento de transitorios de poca intensidad pero alta frecuencia, a lo largo de toda la curva de la serie de tiempo, que de manera general conservó el comportamiento suavizado con picos catódicos y anódicos, pero aparentemente más gruesa (Ver Figs. 65b y 66). Los gráficos de la Fig. 67 representan en forma amplificada el comportamiento de 28%NaOH y 28%NaOH+Na₂S respectivamente, y aunque las magnitudes en los pulsos registrados después de la adición del Na₂S son del orden del ruido de fondo del equipo (Ver Fig. 68), el análisis posterior realizado por el Método de Transformada de Fourier demuestra que aún a altas frecuencias, la densidad espectral de la serie de tiempo en voltaje para la solución hidróxidos-sulfuros es mayor que el espectro obtenido no solo para la curva de la solución de NaOH sin Na₂S, sino también para el propio ruido de fondo (Fig. 75).

4.3.3 Soluciones con Na₂SO₄

Las soluciones de sulfatos muestran eventos de rompimiento de película similares a los registrados para las soluciones con cloruros (Ver Fig. 69); sin embargo, la magnitud de los pulsos en voltaje son del orden 10mV, y considerando la alta estabilidad de la capa pasiva de los sistemas mostrados en las curvas de polarización de la figuras 49, 50 y 51, éstas fluctuaciones fueron asociadas a rompimientos por efecto mecánico, sin que tengan algún efecto significativo en la aparición de fenómenos de corrosión localizada. La figura 70, ejemplifica la activación espontánea del potencial en el momento de la ruptura de la probetas, ya que cuando se presenta el rompimiento de la muestra se permite la interacción libre durante algunos instantes del material metálico desnudo con el medio circundante.

La adición de cloruros a una segunda solución de 10% Na₂SO₄ (Fig. 71) inmediatamente manifestó cambios importantes como los mostrados en la Fig. 72, en ella se observan transitorios que van desde 10 hasta 120mV mostrando la activación del sistema por la repentina caída del potencial electroquímico, con su lenta y posterior recuperación. Debido a la disminución del intervalo de pasividad con la presencia de cloruros (Fig. 52) y a la evidencia física de picaduras en la superficie de la muestra (Fotografía No. 5), nuevamente estas fluctuaciones han sido asociadas al inicio y crecimiento de picaduras por efecto del ion cloruro.

4.3.4 La corrosión bajo esfuerzo a partir de los registros de voltaje.

Las series de tiempo representativas del fenómeno de CBE en la solución de 20%NaCl a pH=3 (Ver Fig.62), manifestaron un comportamiento único en el que se destacan pulsos de voltaje característicos de reacciones catódicas similares a los considerados en los registros de las soluciones con hidróxidos, pero a diferencia de éstos, los pulsos registrados poseen intensidades del orden de 100mV. Como ya había sido señalado en la sección 4.2.1, la factibilidad termodinámica de reducción de hidrógeno, así como la presencia de esfuerzos en el interior del material, permiten asociar estas fluctuaciones a procesos de reducción de hidrógeno; de hecho, los valores a los cuales surgen espontáneamente los picos de polaridad positiva, coinciden con los valores de potencial que permiten la reducción de H_2 en el Diagrama de Pourbaix (Ver figura 64); una vez pasado el aumento abrupto en el potencial, existe una recuperación hacia el potencial base con intervalos de tiempo de hasta 400 seg. y considerando la existencia física de grietas en la superficie de la muestra, estos transitorios han sido asociados al avance progresivo de la misma promovido por disolución anódica en la punta, o por el ingreso de Hidrógeno que debilita la unión interatómica. En cualquiera de los dos casos (disolución anódica o debilitamiento interatómico) el avance incluye la exposición de metal nuevo a la solución y es lo que justifica la posterior activación del potencial. Eden y Rothwell⁽⁵⁶⁾ en 1992 reportaron un comportamiento similar durante la CBE transgranular observada en especímenes de aceros al carbón; adjudicando la aparición de pulsos positivos a la ocurrencia de procesos catódicos en la superficie metálica estudiada. Retomando estas observaciones, y considerando la gráfica de ruido en voltaje de la Fig. 62 b), se aprecia que inmediatamente después del evento de propagación en donde se deja al descubierto metal fresco, existe un proceso de reducción en la superficie del material expuesto que involucra la evolución de hidrógeno.

4.3.5 Análisis de las Series de Tiempo en Términos de la Densidad Espectral de Potencia.

Adicionalmente al análisis cualitativo realizado a la serie de datos en voltaje obtenidos durante los diferentes experimentos, se realizó un segundo análisis en términos de la Densidad Espectral de Potencia (DEP) (Ver Sección 2.2.3.4.2 del Capítulo II).

Los espectros que a continuación se presentan, fueron seleccionados de las series voltaje-tiempo obtenidas para cada solución ensayada dentro de el rango de deformación plástica, ya que como se recordará, es la región en donde no solo se modifica el comportamiento del ruido registrado, sino además es donde los transitorios presentan su mayor intensidad.

Los efectos de corrosión para las diferentes condiciones estudiadas, quedaron reflejados a través de la ocurrencia de ruido a bajas frecuencias ($< 0.1\text{Hz}$), cuyas amplitudes están por arriba del ruido de fondo (Ver Fig. 73).

Coincidiendo con la opinión de algunos autores⁽⁶⁹⁾, los parámetros que resultaron más significativos entre las curvas de DEP, fueron la pendiente de los espectros y la amplitud de la señales ambas a frecuencias menores a 0.1Hz . De manera general, podemos establecer que ruido de baja amplitud y pendientes poco pronunciadas (-20db/dec), están asociadas a los estados de pasividad similares a los obtenidos durante los ensayos realizados con sulfatos (ver Fig. 74 a) y Tabla 8); mientras que pendientes del orden de -50db/década pero con bajas amplitudes en las señales a baja frecuencia, fueron características del fenómeno de corrosión generalizada de las soluciones con hidróxidos (Ver Fig. 75).

Entre las soluciones contaminadas con cloruros, es difícil establecer la separación entre ruptura de película, picadura, inicio y crecimiento de grieta; pero tentativamente y de acuerdo a los valores de pendiente calculados de la figura 76, se puede establecer que el proceso de picado, puede estar indicado por un incremento en las pendientes (del orden de -60db/dec), y una mayor amplitud de los eventos aún en frecuencias mayores a 0.1Hz . A manera de ejemplo, el efecto de picado se muestra en la figura 74, en la que se presenta el DEP de la solución al 10% de Na_2SO_4 con y sin cloruros. Es evidente que la amplitud del espectro a 10^{-3}Hz fue 2 órdenes de magnitud mayor cuando están presentes los iones Cl^- ; y que la pendiente obtenida a bajas frecuencias es 3 veces más pronunciada para la solución contaminada con cloruros.

Por otro lado, es un hecho que los cambios significativos en el ruido registrado durante el monitoreo, elevan no solo la amplitud del ruido a bajas frecuencias, sino también el valor de desviación estándar del propio registro. Como fue mencionado en la sección 2.2.3.4.1 al no haberse obtenido los registros de ruido en corriente, no fue posible establecer todo el desarrollo estadístico propuesto; sin embargo, es evidente que aunque no exista una tendencia particular en los valores encontrados, los sistemas cuyos registros de tiempo mostraron las fluctuaciones de mayor

intensidad, fueron los que manifestaron los valores más grandes de σ (Ver Tabla No.7), permitiendo asociar este parámetro a la ocurrencia o no ocurrencia de procesos de corrosión localizada; aunque es necesario señalar que existieron registros con σ 's pequeñas cuyas muestras físicas no mostraron evidencia de picado durante la examinación a 40 aumentos en el microscopio estereográfico.

El análisis de los espectros en potencia generados de los registros tiempo-voltaje, permitieron diferenciar entre los procesos de corrosión generalizada, y aquellos que involucran eventos de corrosión localizada como picaduras y/o crecimiento de grietas.

CAPITULO V
TABLAS, FIGURAS Y FOTOGRAFIAS

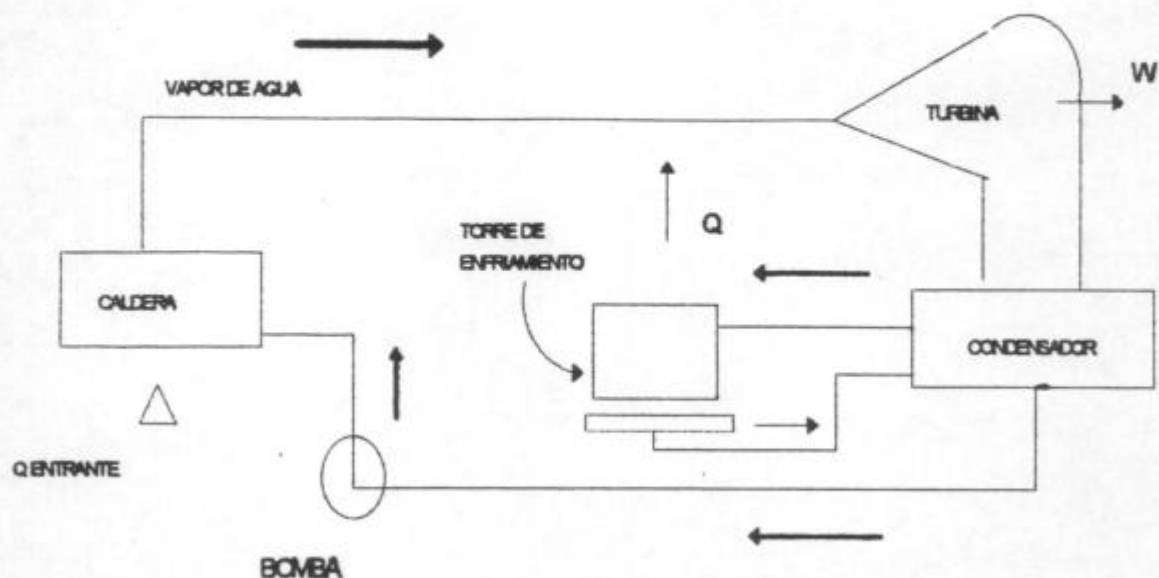


Fig.1 Diagrama general de operación de una turbina de vapor

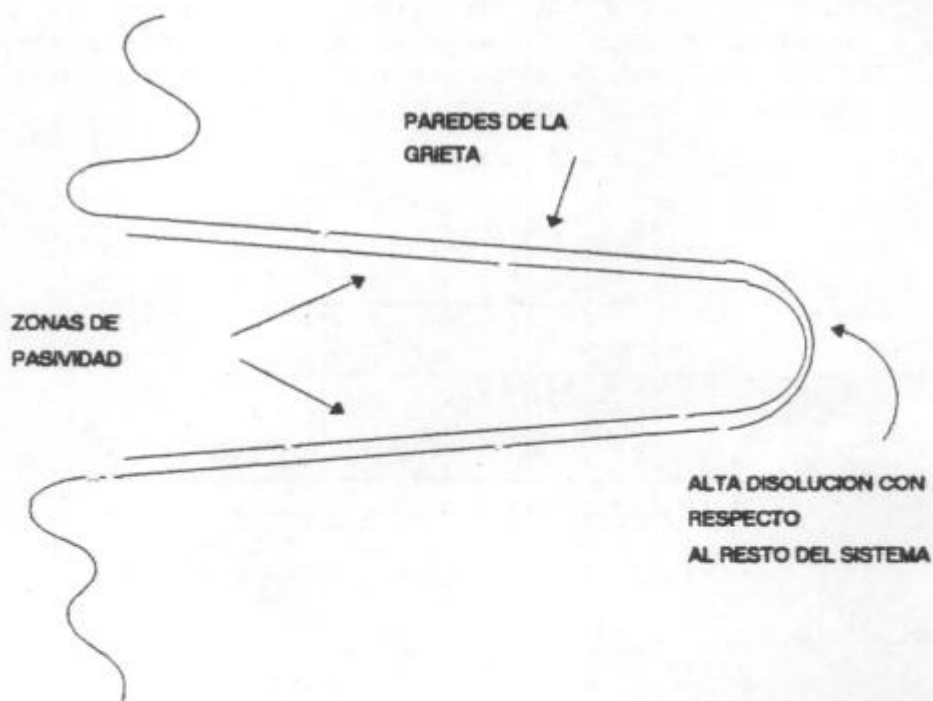


Fig.2 Esquema que muestra la pasividad de las paredes, con respecto a la disolución activa de la punta de la grieta.

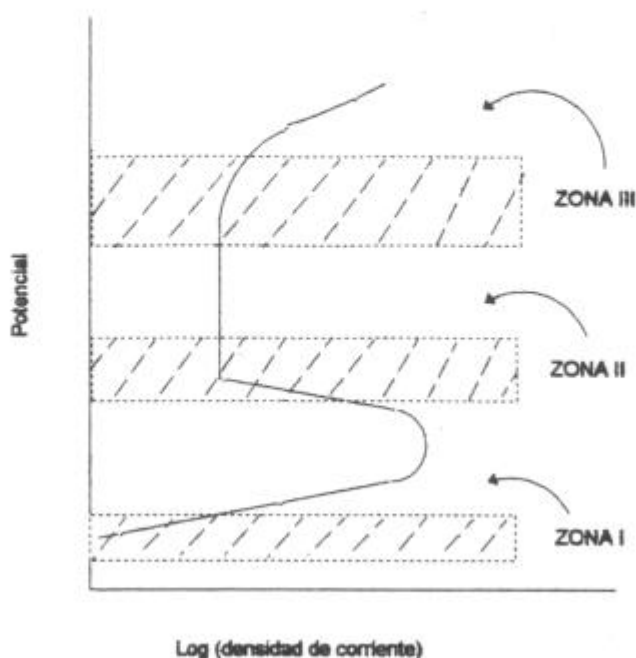


Fig. 3 Curva de polarización potenciodinámica mostrando las zonas de potencial en las cuales el fenómeno de CBE es factible: Zona 1 corrosión, Zona 2 Transición activo pasiva, Zona 3 transición pasivo activa.

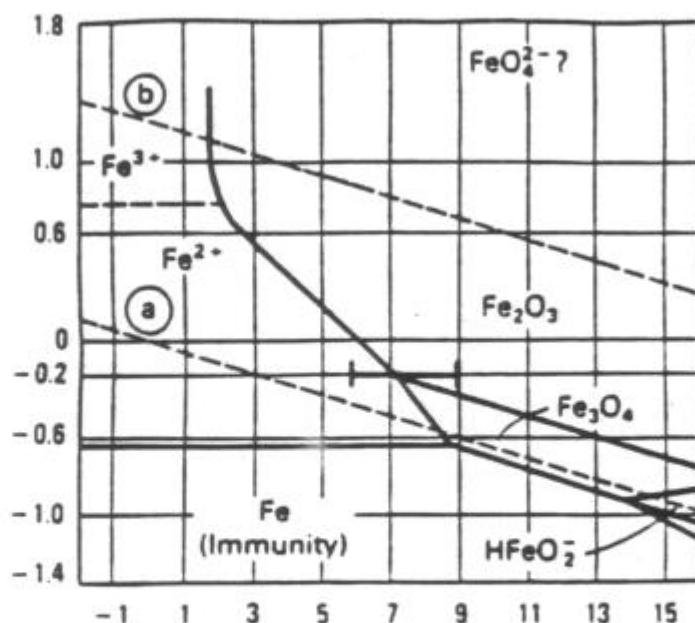


Fig. 4 Diagrama de potencial-pH (Pourbaix) para Fe a 25°C

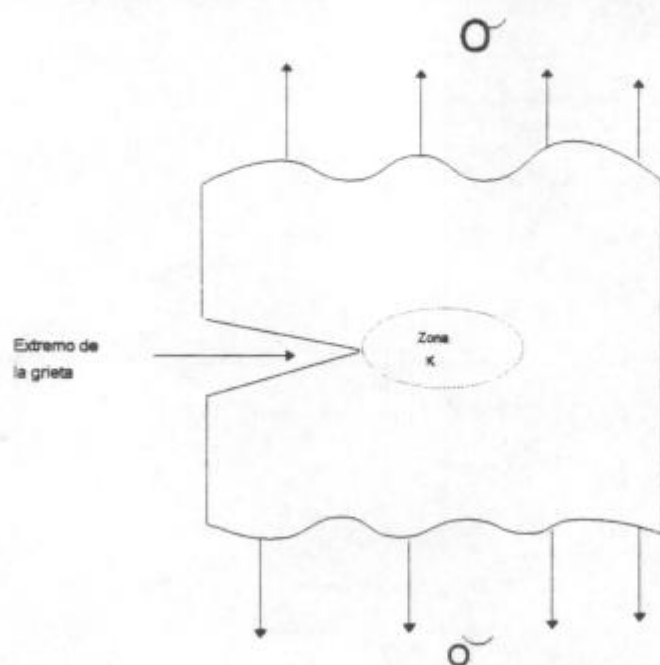


Fig.5 Zona de deformación localizada en la vecindad del extremo de la grieta.

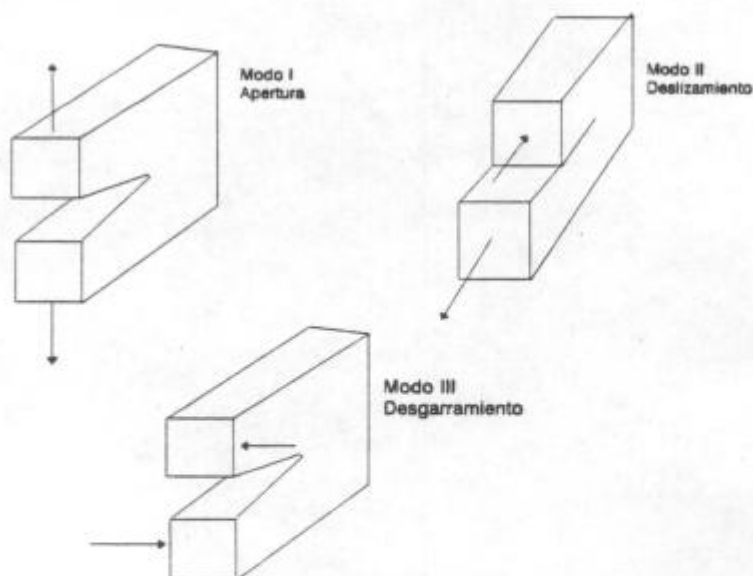


Fig. 6 . Diferentes modos de carga

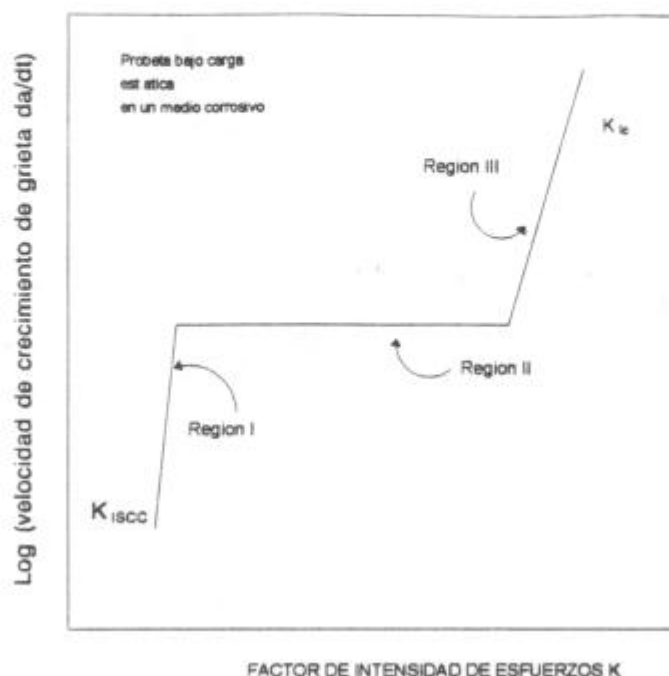


Fig. 7 Representación de las tres etapas de crecimiento de grieta por CBE: Región I dependencia de K, Región II velocidad de crecimiento constante y Región III aproximación a la fractura final.

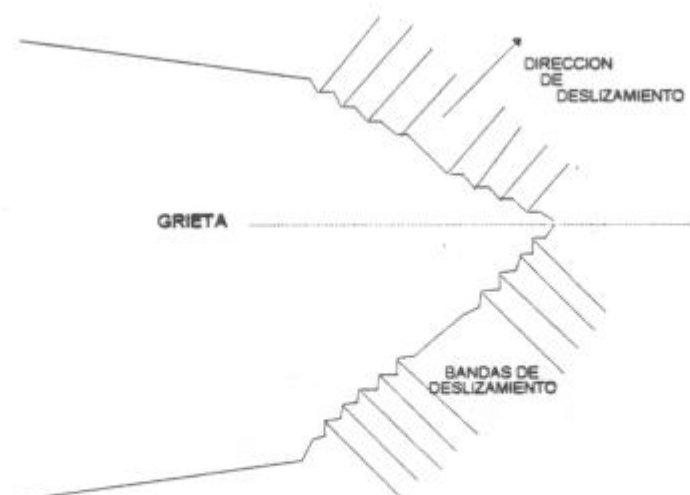


Fig.8 Existencia de planos de deslizamiento preferencial, en la punta de la grieta permitiendo la creación de superficie metálica desprotegida.

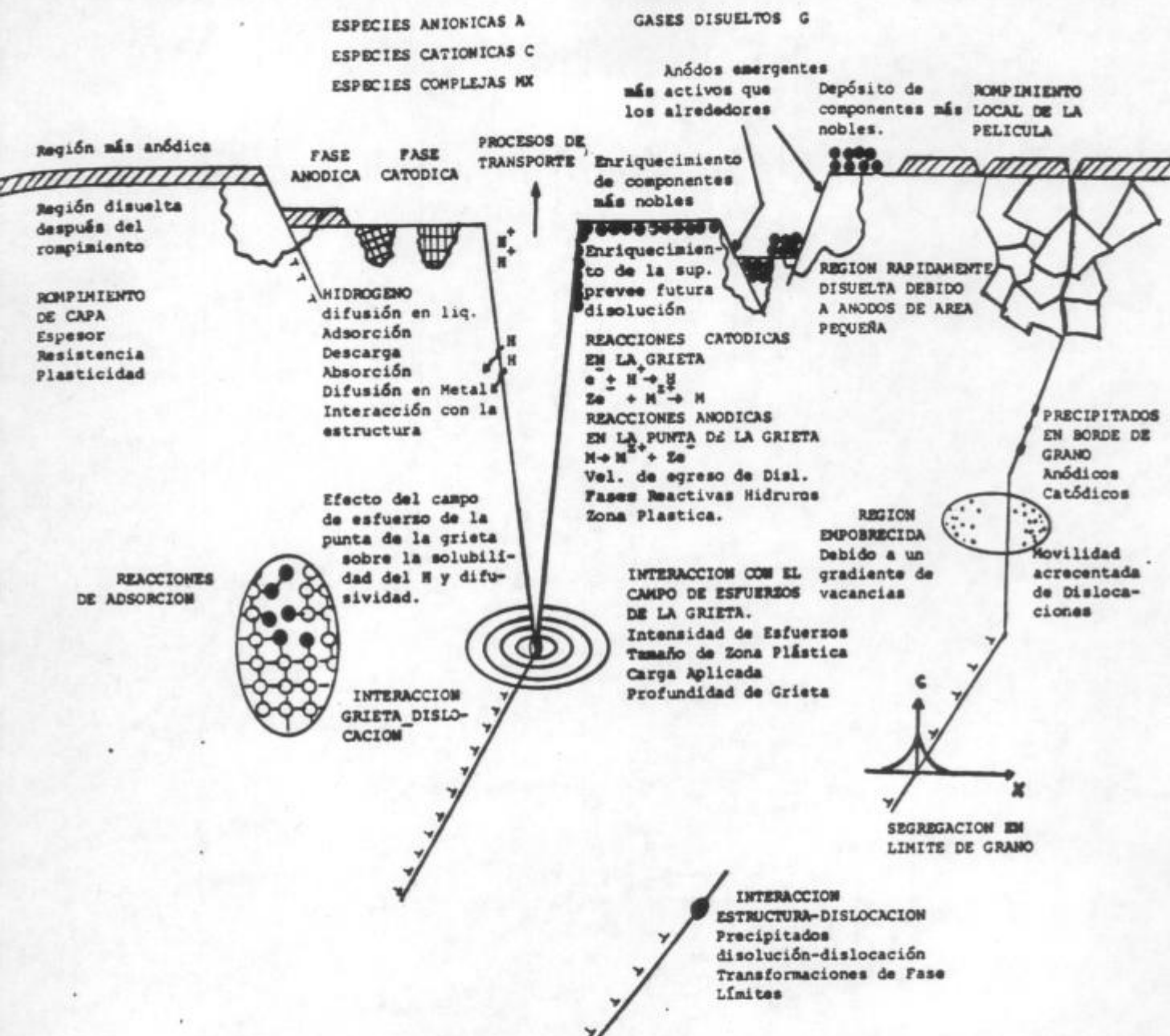


Fig.9 Esquema que muestra los diferentes procesos que pueden permitir Corrosión Bajo Esfuerzo

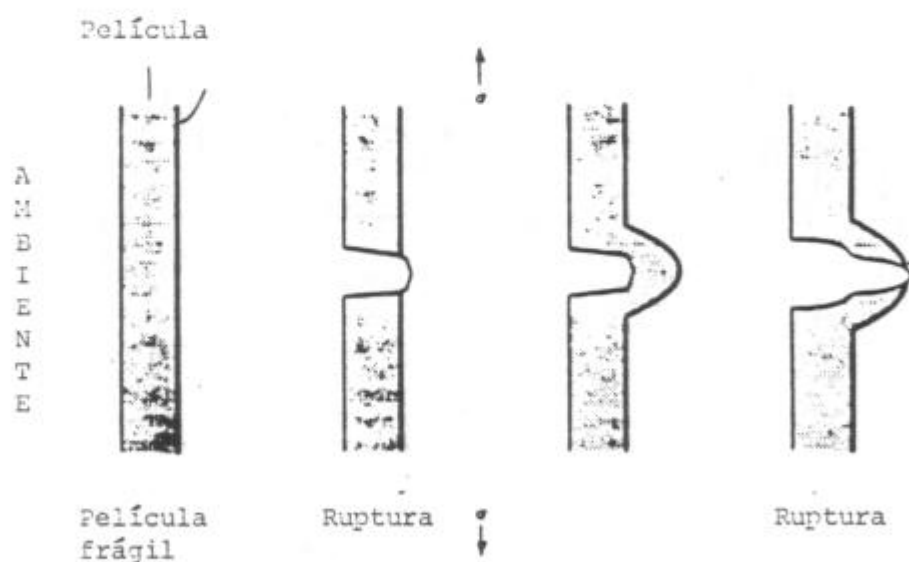
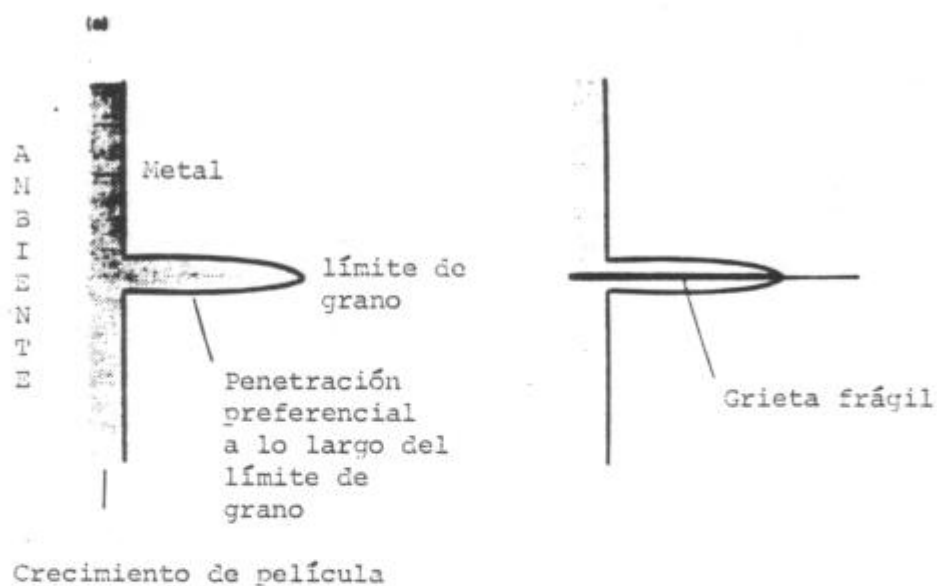


Fig. 10 Modelo de ruptura de película frágil.



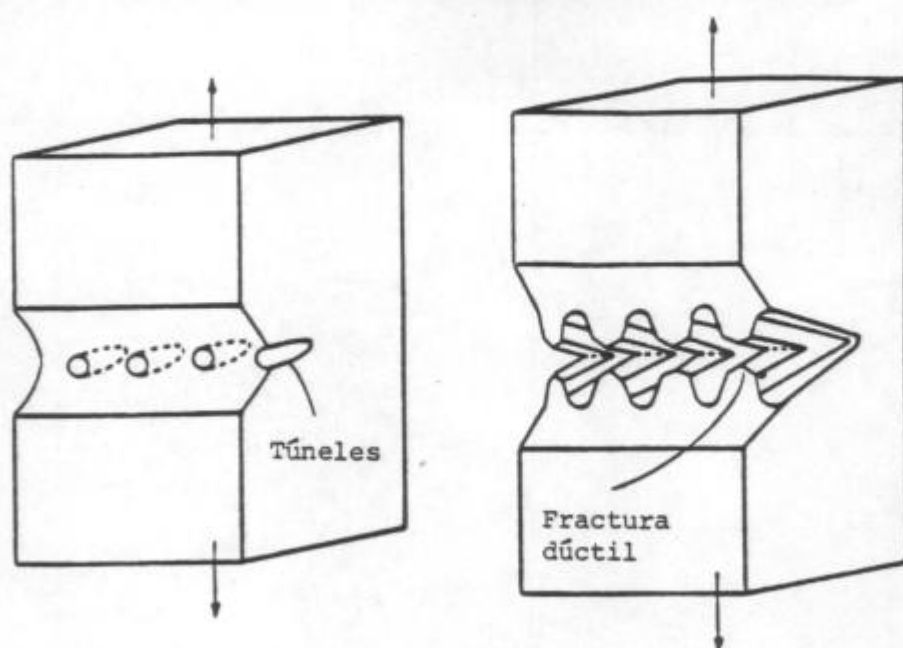
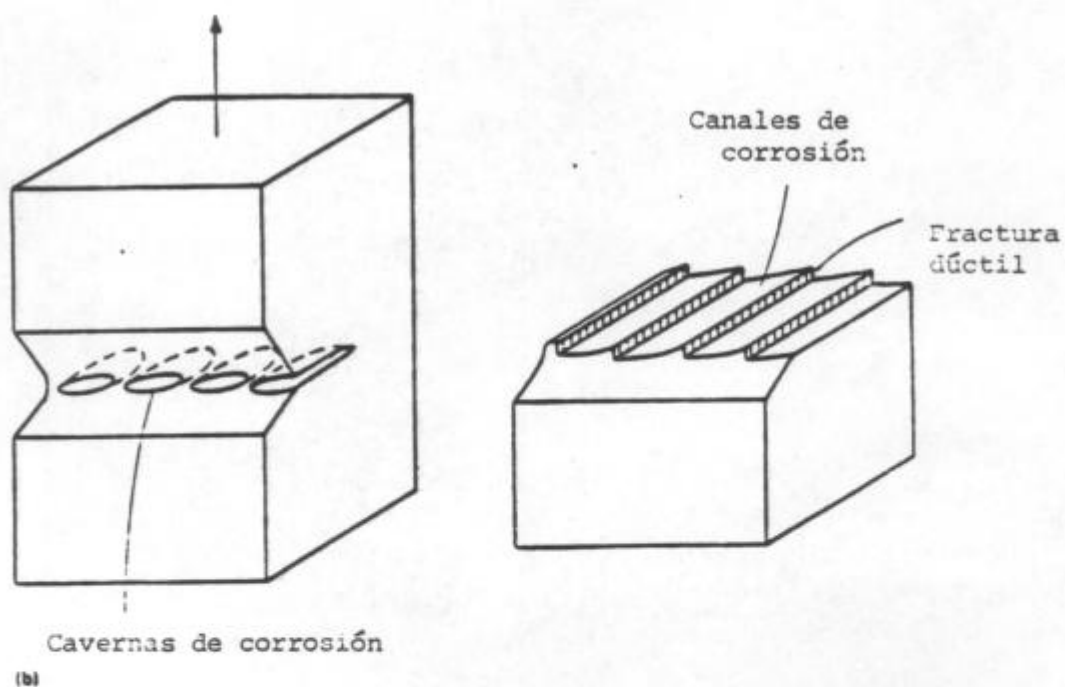


Fig.11 Modelo de corrosión por túneles



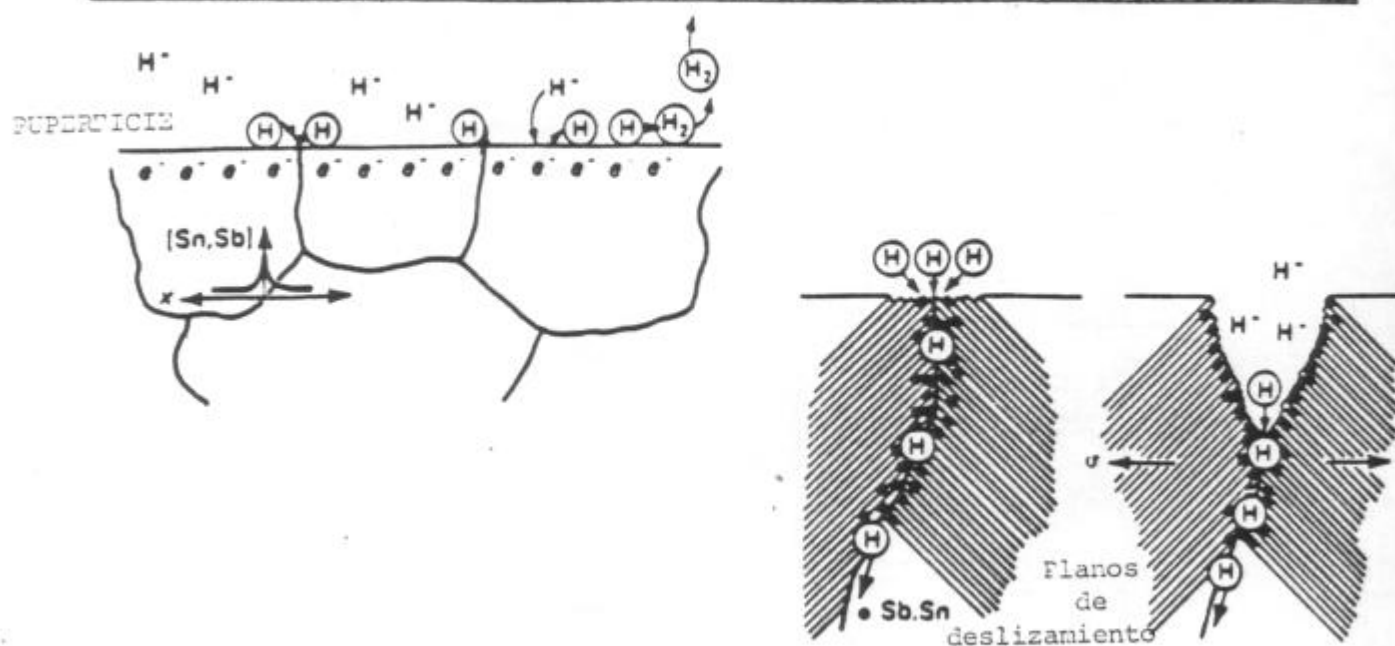


Fig.12 Mecanismo de fragilización intergranular por efecto de impurezas en el límite de grano

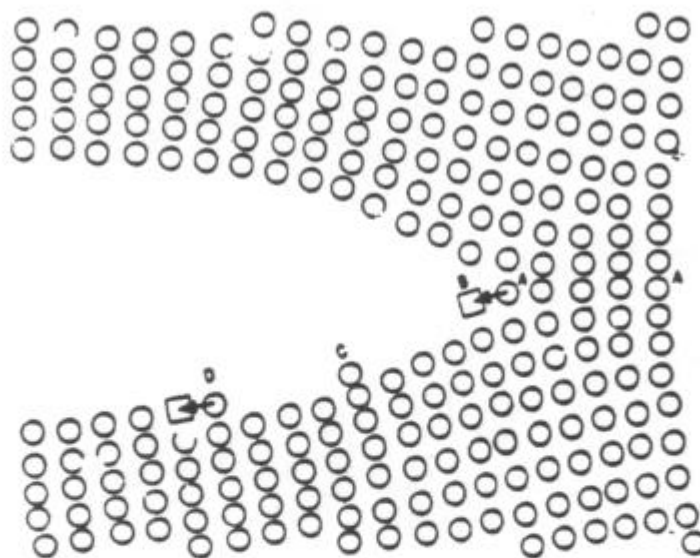


Fig.13 Esquema que representa el mecanismo de movilidad superficial

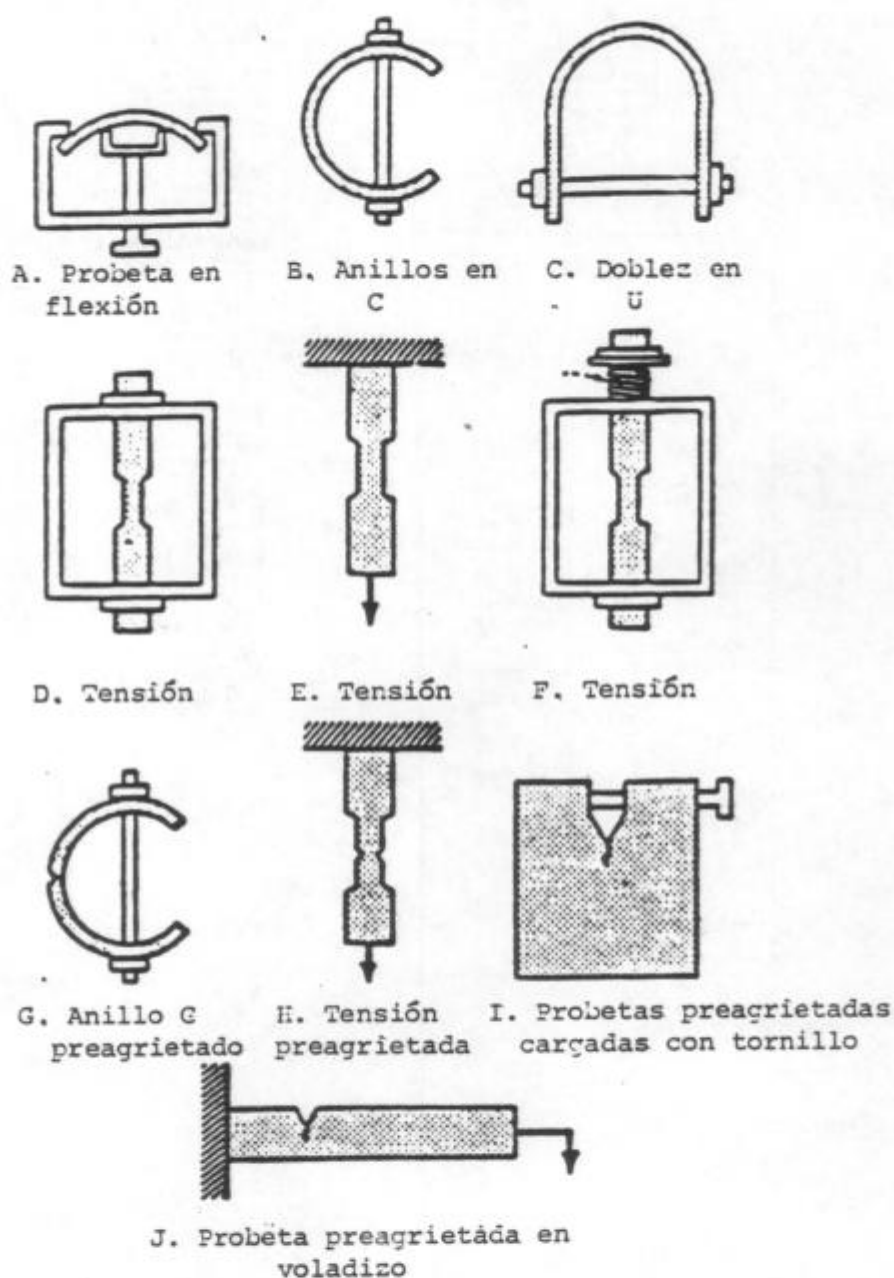


Fig.14 Especímenes lisos y preagrietados a carga o deformación constante

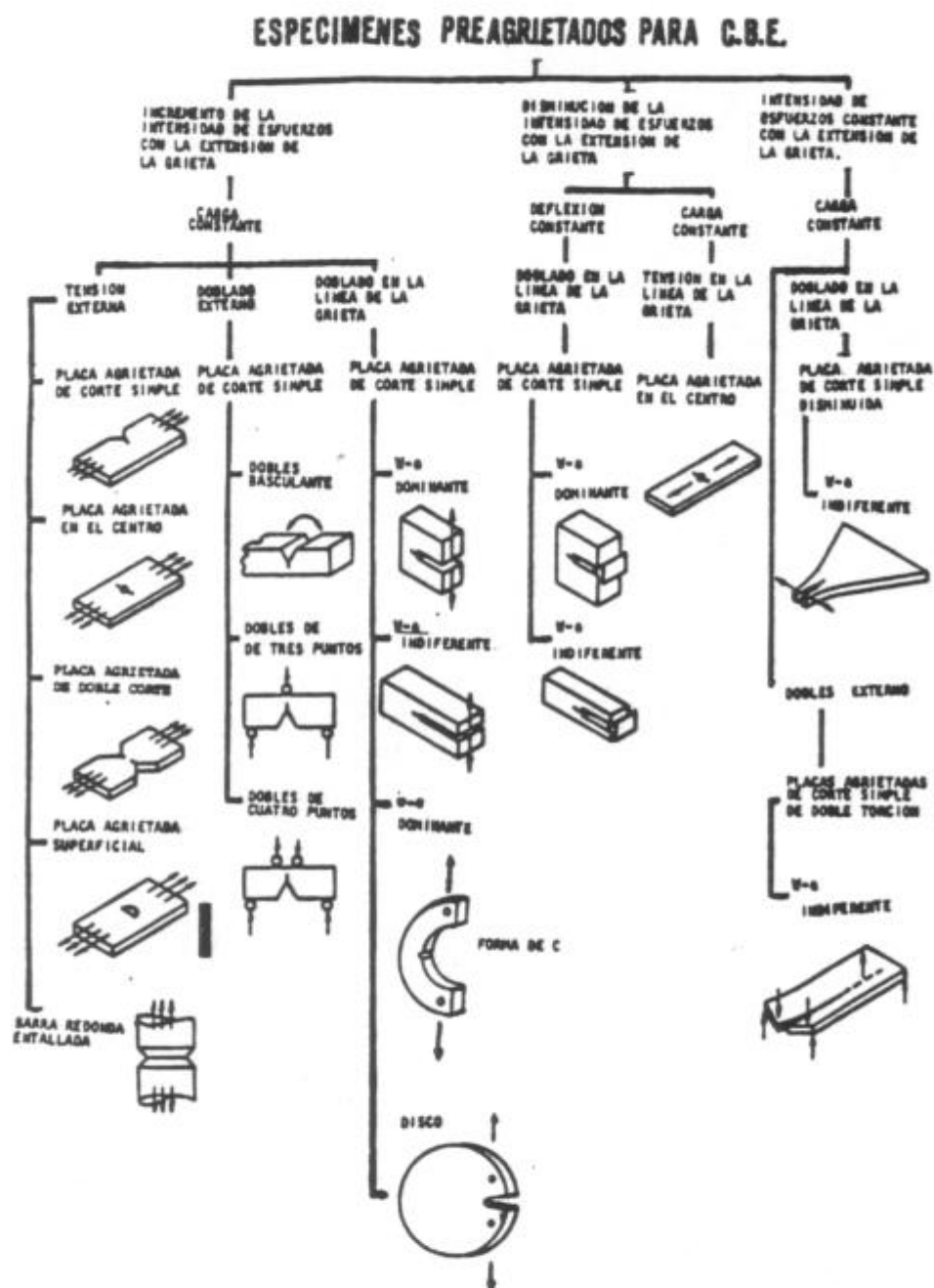


Fig.15 Diferentes geometrías en probetas preagrietadas para la realización de pruebas de CBE a carga y a desplazamiento constante

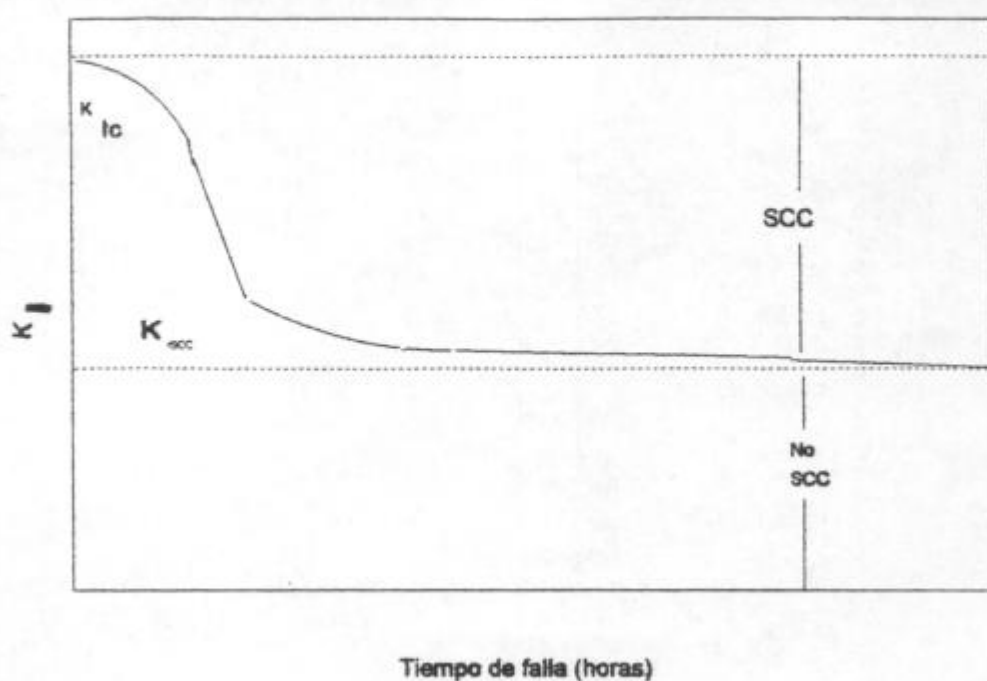


Fig.16 Determinación de KISCC usando resultados de prueba a partir de especímenes preagrietados

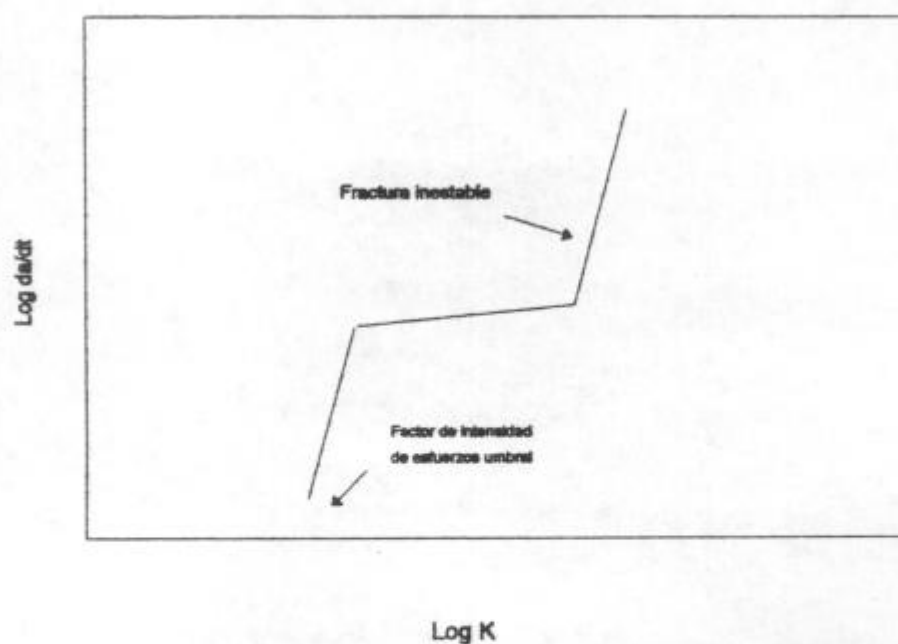


Fig.17 Velocidad de propagación de grietas por CBE en función del factor K

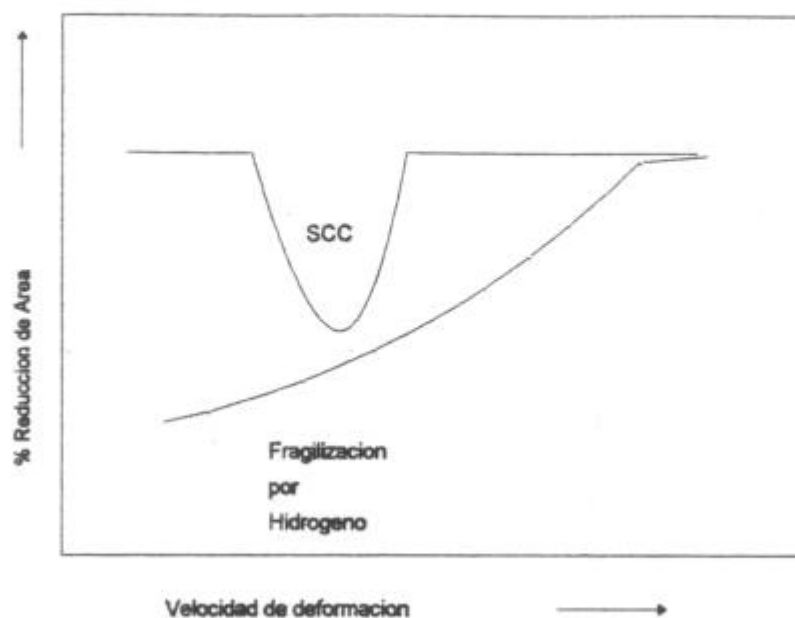


Fig.18 Representación del efecto de la velocidad de deformación en la CBE y elagrietamiento inducido por hidrógeno

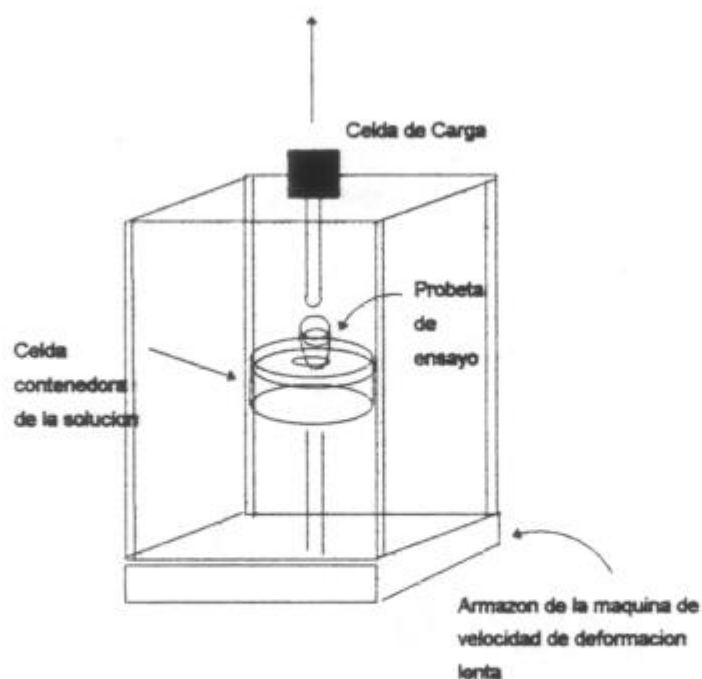
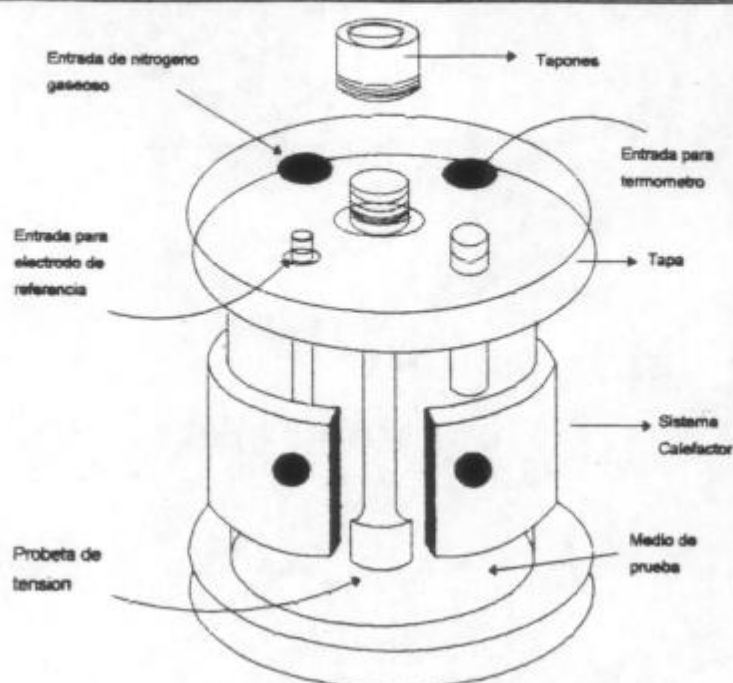


Fig.19 Equipo típico para efectuar pruebas de velocidad de deformación lenta o SSRT



Celda típica para ensayos de SSRT

Fig. 20 Celda contenedora para las soluciones de prueba, durante la realización del ensayo de SSRT

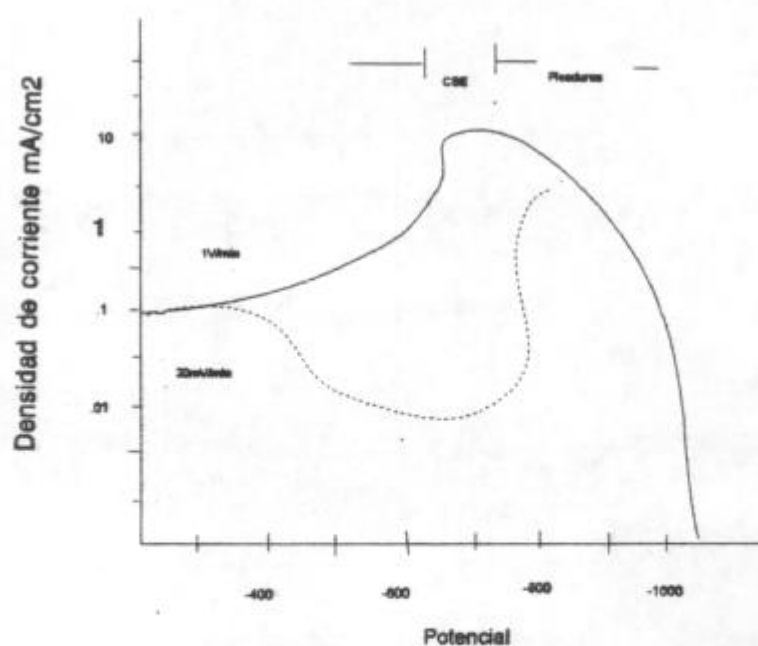


Fig.21 Ejemplo de curvas de polarización potenciodinámica a dos velocidades de barrido

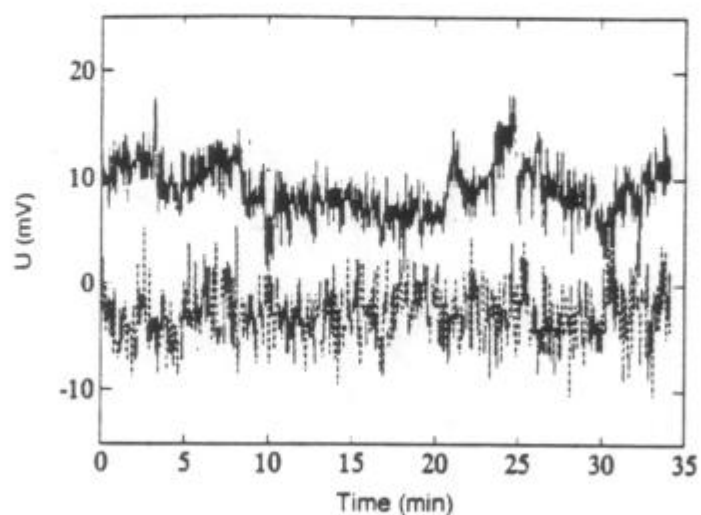
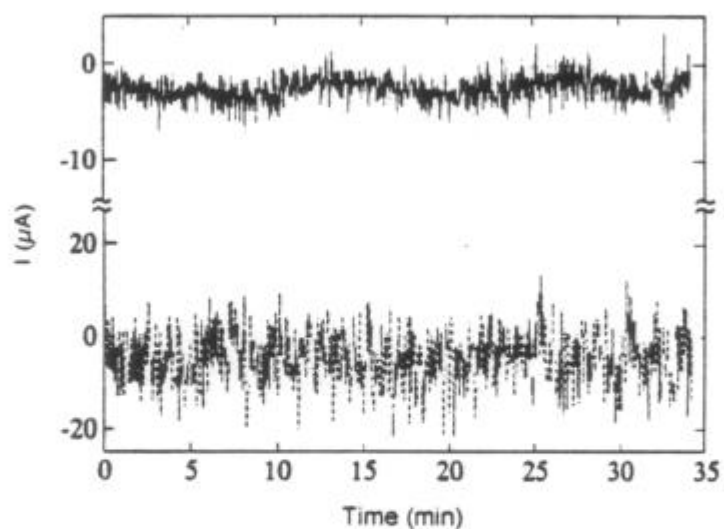


Fig.22 Ejemplo de una Serie de tiempo tanto en voltaje como en corriente de un proceso de corrosión generalizada.



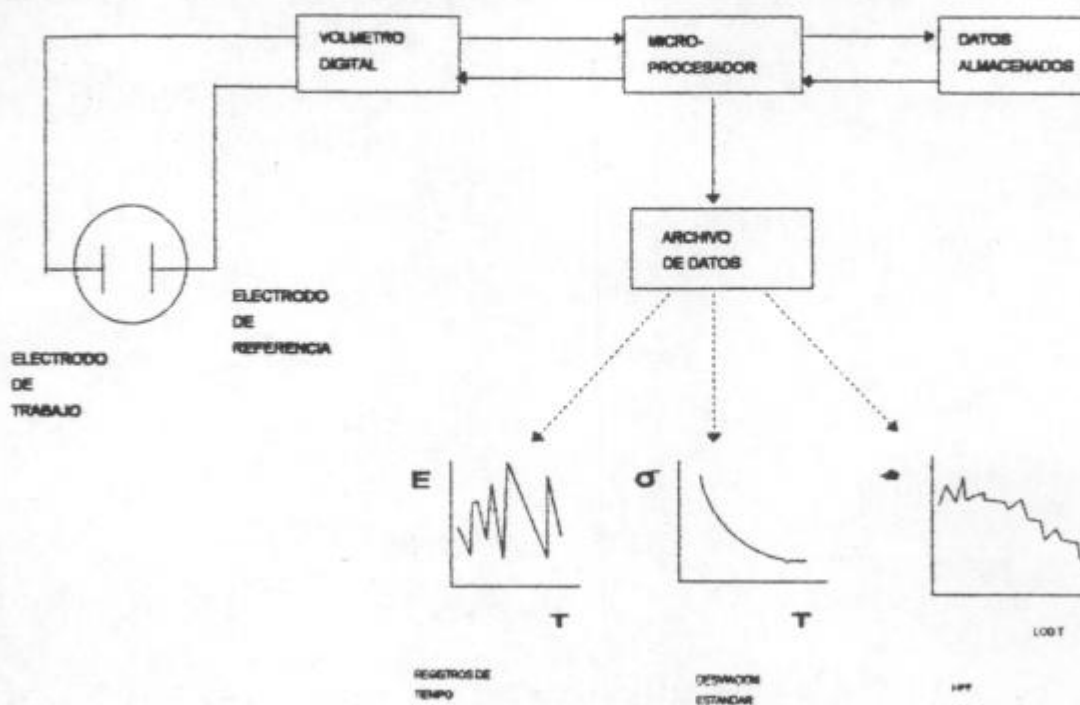


Fig. 23 Análisis de las señales de ruido electroquímico en voltaje, por medio de la técnica digital

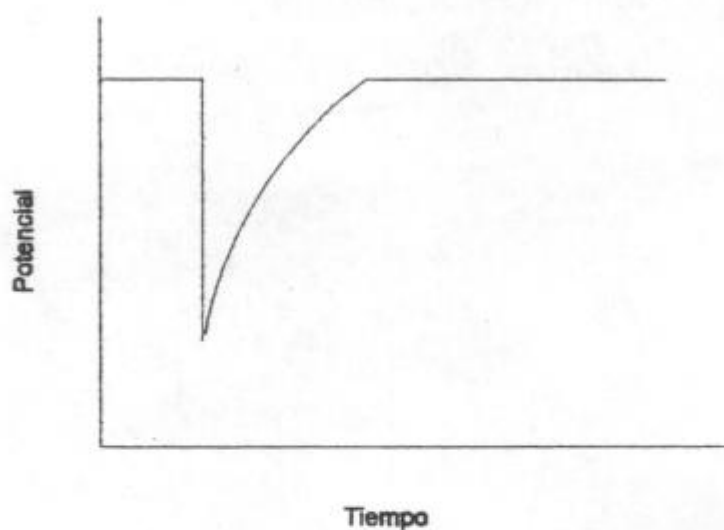


Fig.24 Fluctuaciones de potencial en un sistema que presenta rompimiento localizado de película pasiva, y su posterior recuperación

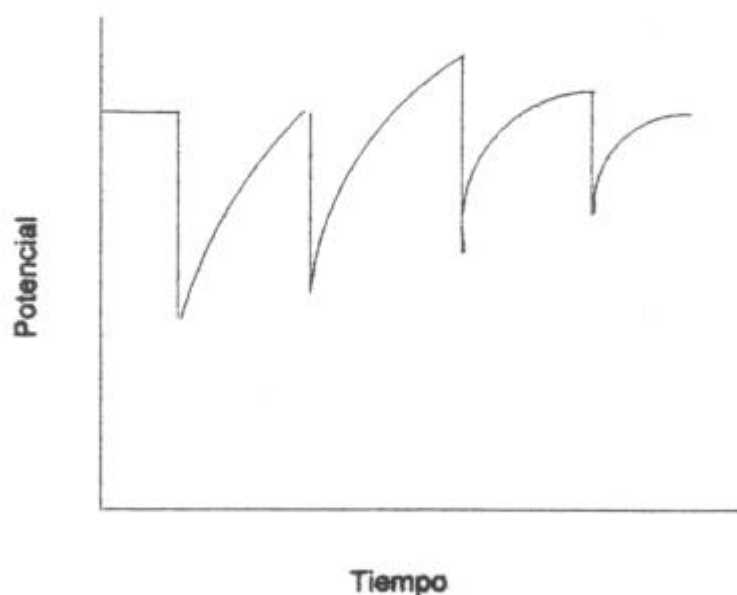


Fig.25 Fluctuaciones en potencial de un sistema similar al de la figura anterior pero bajo condiciones más agresivas

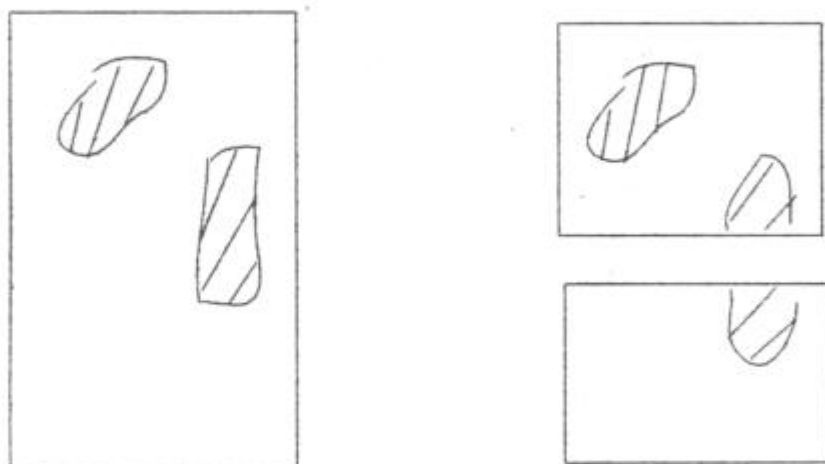


Fig.26 Representación esquemática del comportamiento entre dos electrodos idénticos conectados por un ARC

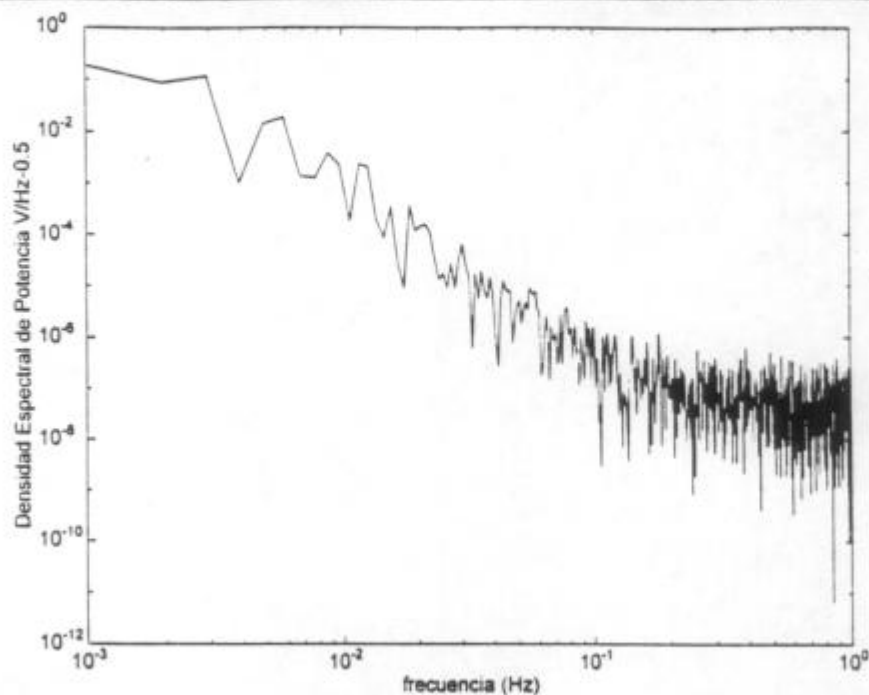


Fig. 27 Densidad Espectral de Potencia , obtenido a partir de un registro original de señales en voltaje.

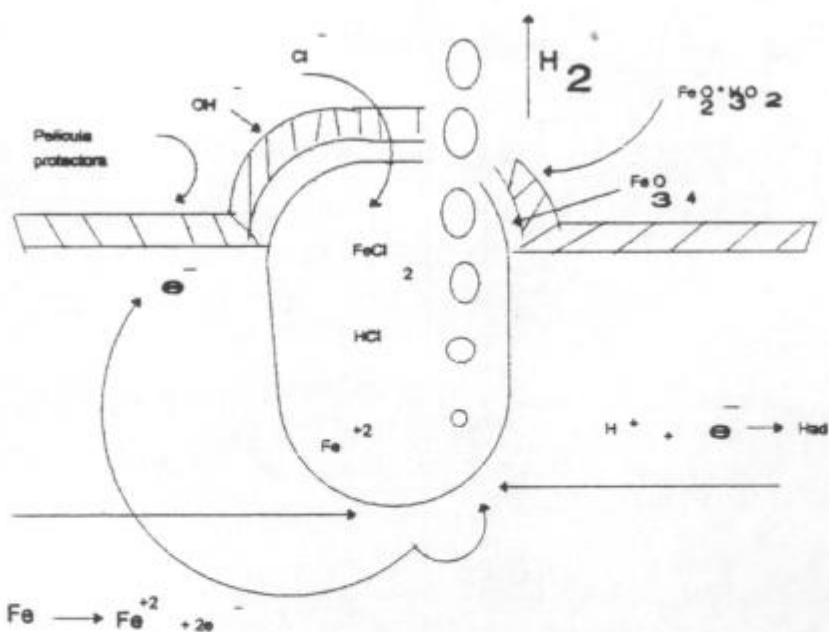


Fig. 28 Representación esquemática del proceso autocatalítico de crecimiento de picaduras

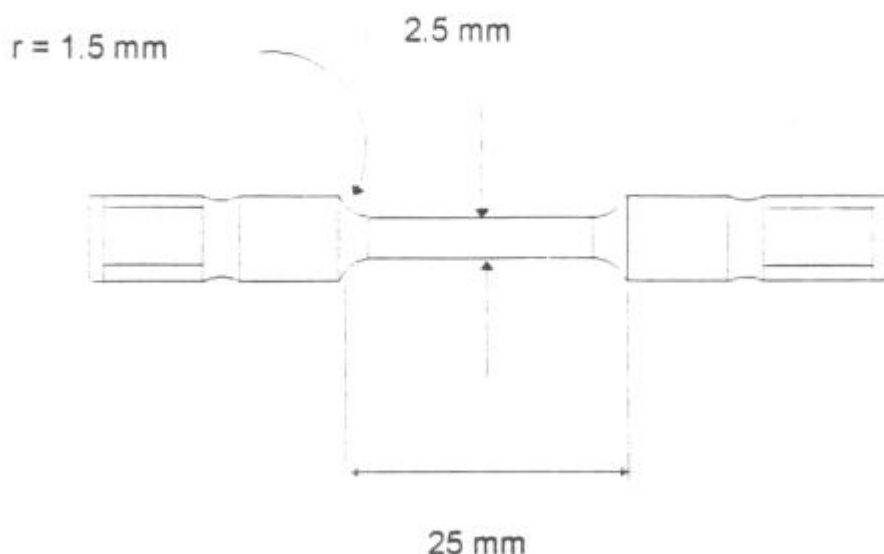


Fig.29 Dimensiones de las probetas utilizadas en las pruebas esfuerzo-deformación a velocidad lenta (10^{-6} seg^{-1})

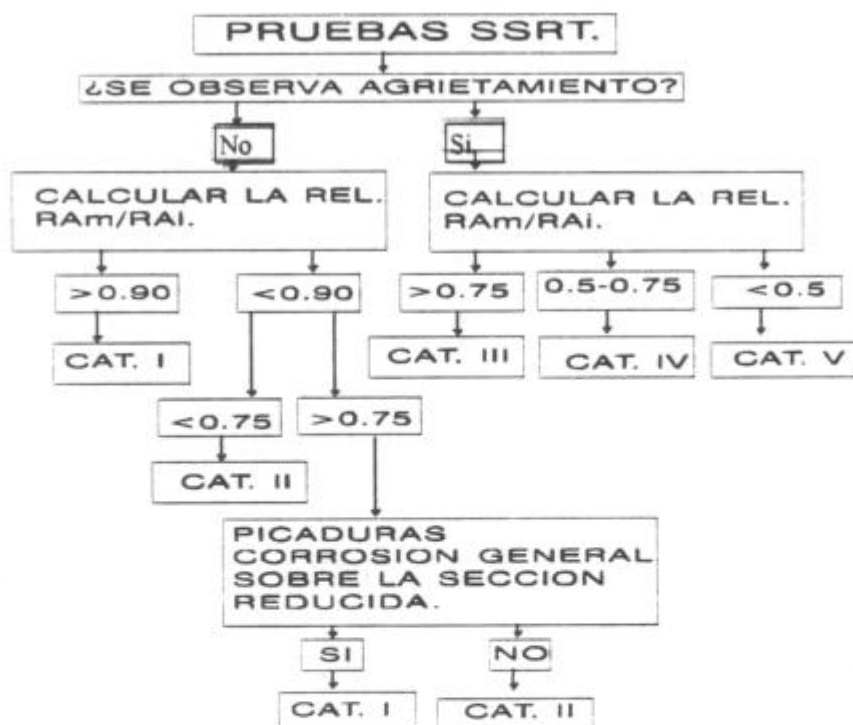


Fig.30 Relaciones de ductilidad propuestas por McIntaire⁽³⁰⁾:
 Cat I Inmune; Cat II Prácticamente inmune, Cat III Ligeramente susceptible en condiciones extremas, Cat IV Susceptibilidad moderada, Cat V Susceptible

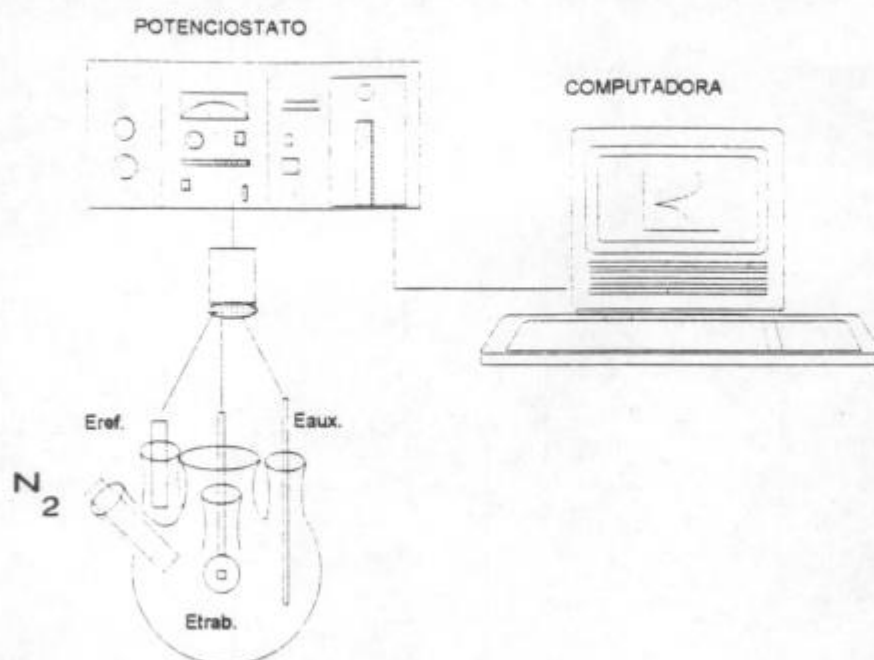


Fig. 31 Sistema para la realización de curvas de polarización anódica mostrando la celda de 5 bocas, en la que se encuentra sumergida la muestra metálica montada en una resina termoendurecible

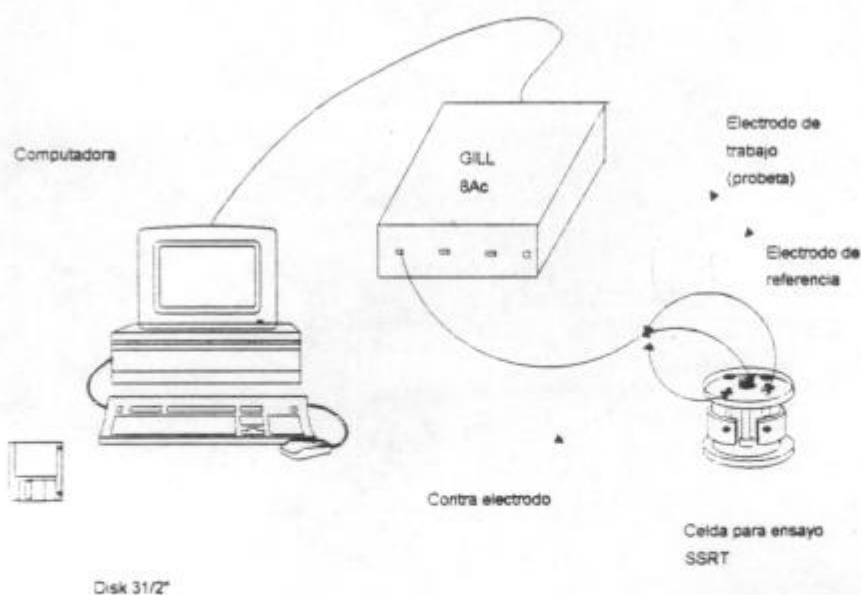


Fig. 32 Representación esquemática de las conexiones de los equipos para mediciones de ruido electroquímico.

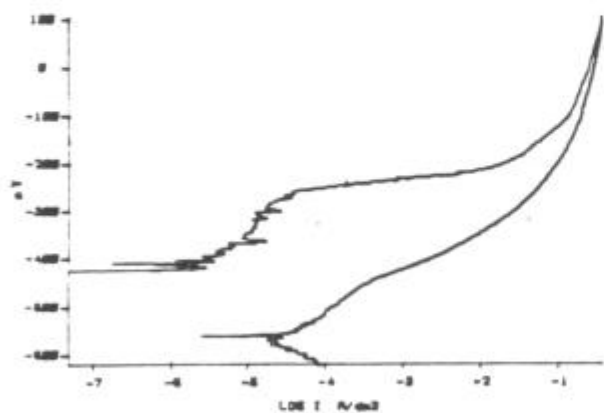
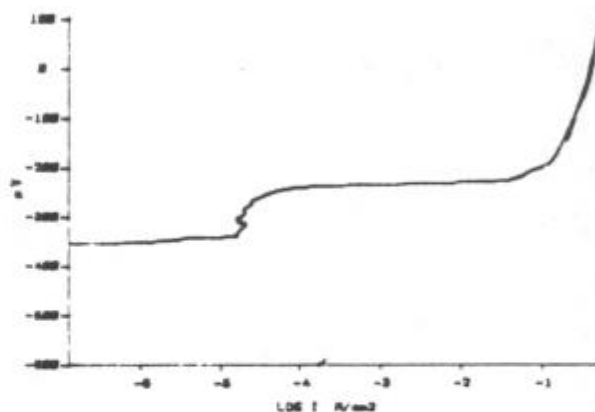


Fig.33 Curva de polarización
anódica para 15% NaCl
pH=N

Fig. 34 Curva de polarización
a 25%NaCl pH=N



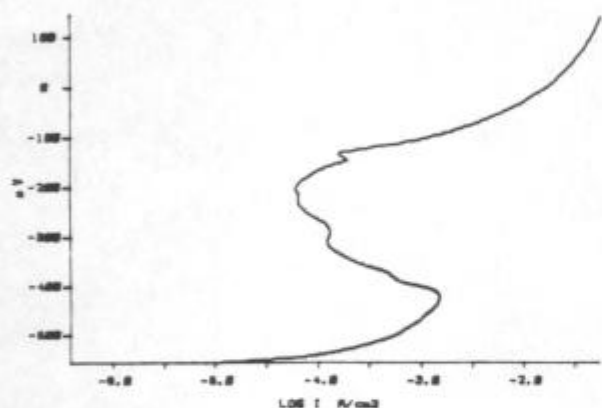


Fig.35 Curva de polarización
anódica para 3.5%NaCl
pH=3

Fig. 36 Curva de polarización
anódica a 10%NaCl pH=3

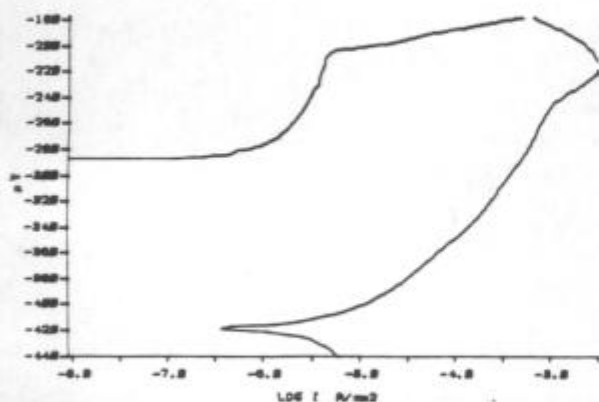
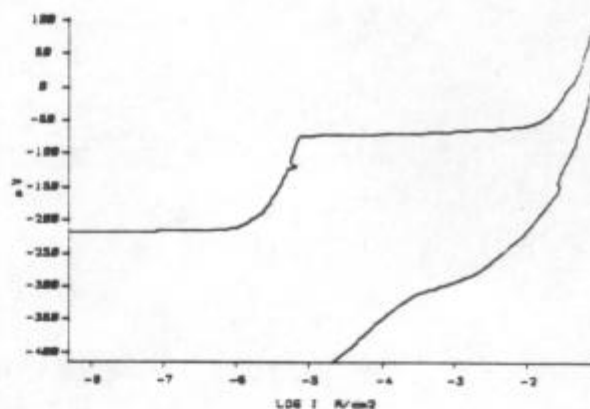


Fig.37 Curva de polarización
anódica a 20%NaCl pH=3

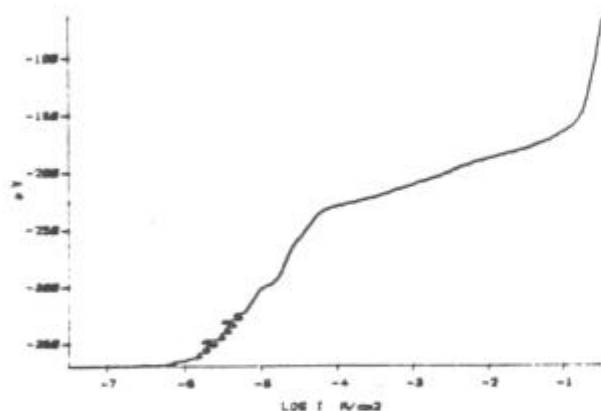


Fig.38 Curva de polarización
anódica para 20%NaCl pH=5

Fig.39 Curva de polarización
anódica para 20%NaCl pH=9

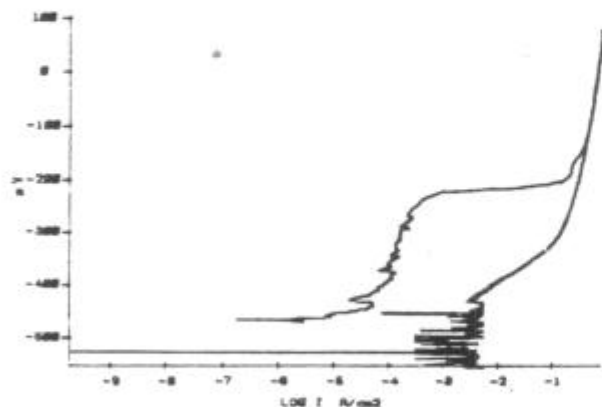
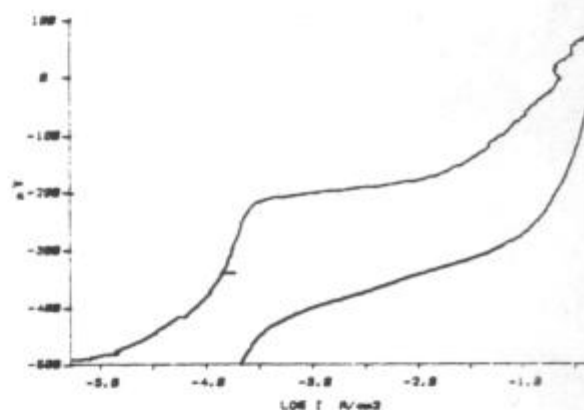


Fig. 40 Curva de polarización
anódica para 20%NaCl
pH=11

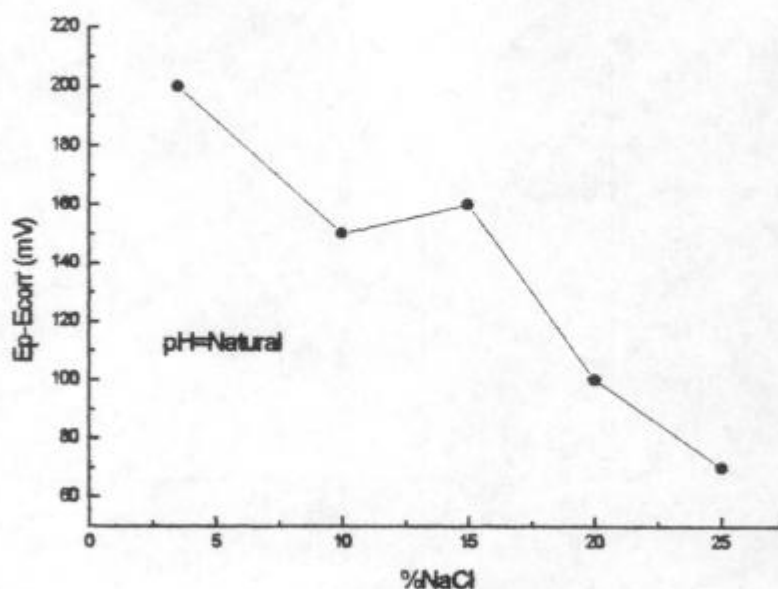


Fig.41 Efecto de la concentración de cloruros sobre el intervalo de pasividad de las curvas de polarización a pH=N

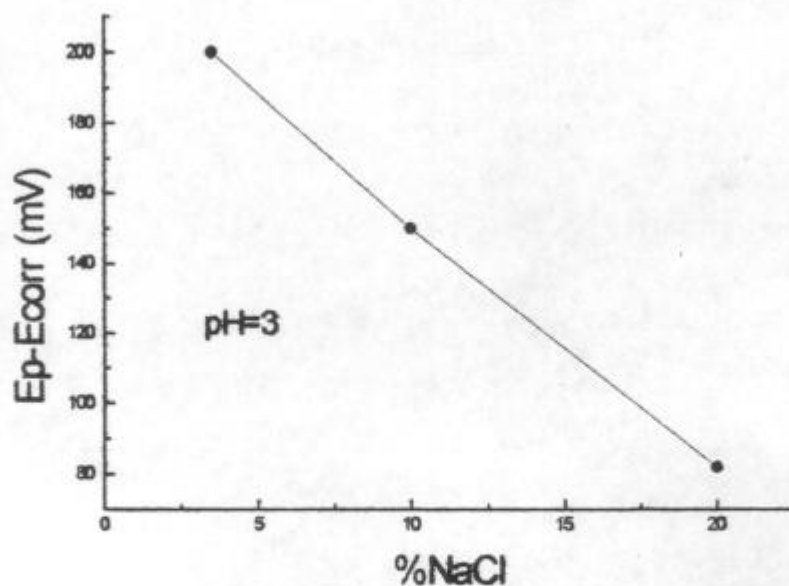


Fig. 42 Efecto de la concentración de cloruros sobre el intervalo de pasividad de las curvas de polarización a pH=3

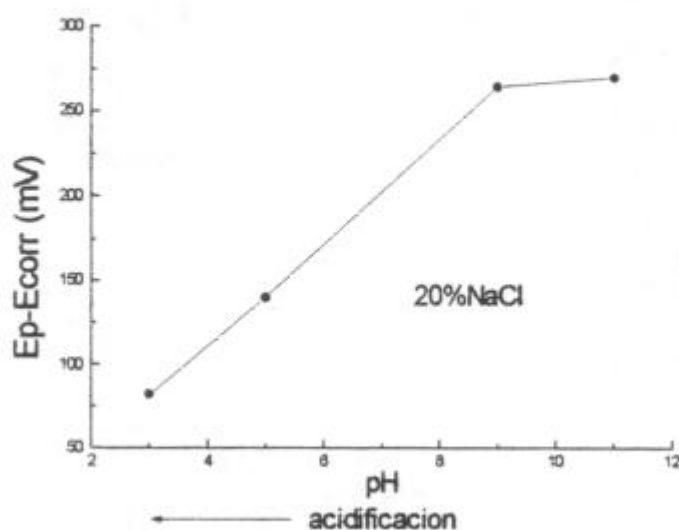


Fig. 43 Influencia del pH sobre el intervalo de pasividad en soluciones con 20%NaCl a 90°C

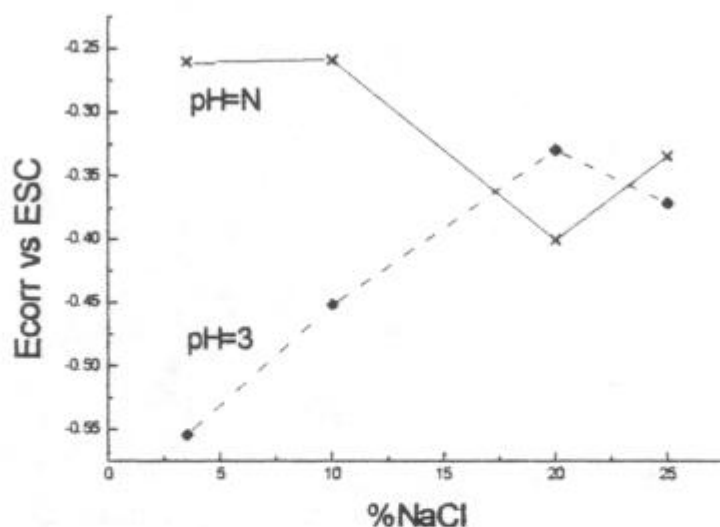


Fig. 44 Efecto simultáneo de la variación en cloruros, con respecto al Ecorr a pH=N y a pH=3 a 90°C

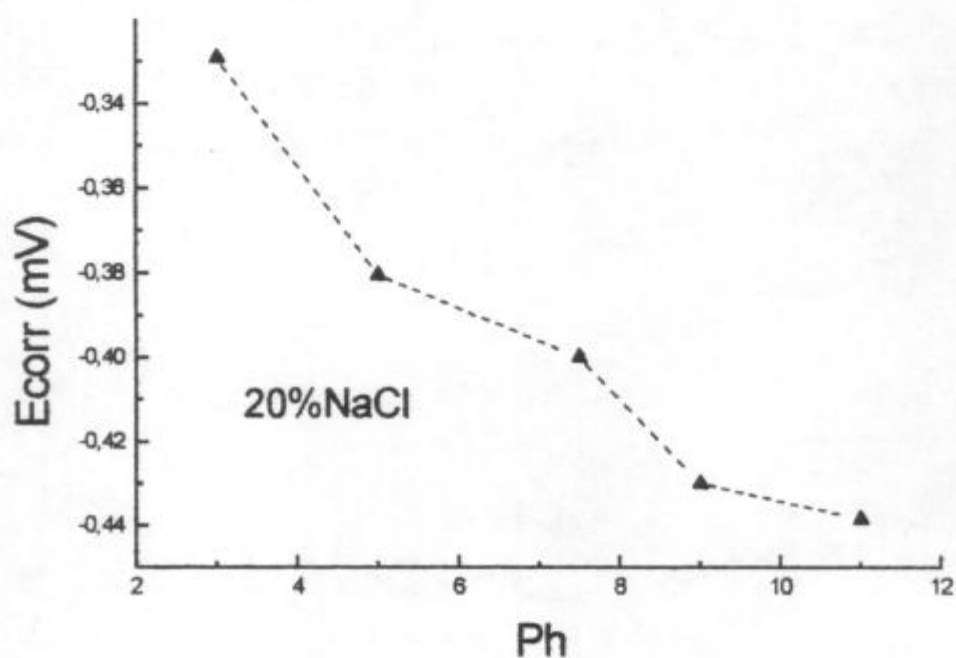


Fig. 45 Efecto del pH sobre el potencial de corrosión del acero 17-4PH en soluciones contaminadas con 20%NaCl a 90°C

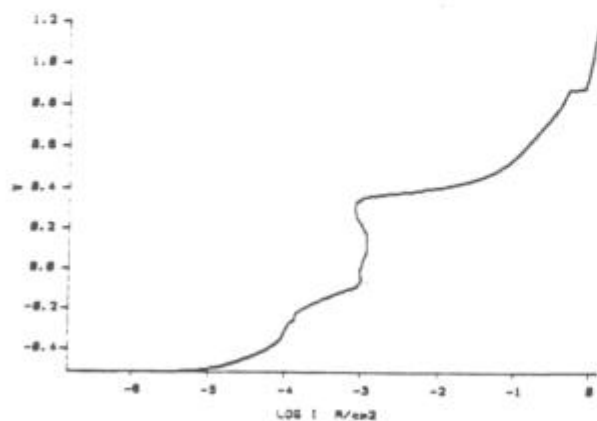


Fig.47 Curva de polarización anódica a 10% NaOH

Fig.47 Curva de polarización anódica para 28% NaOH

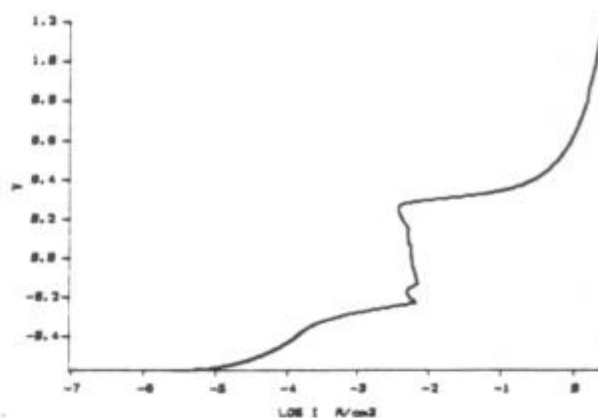
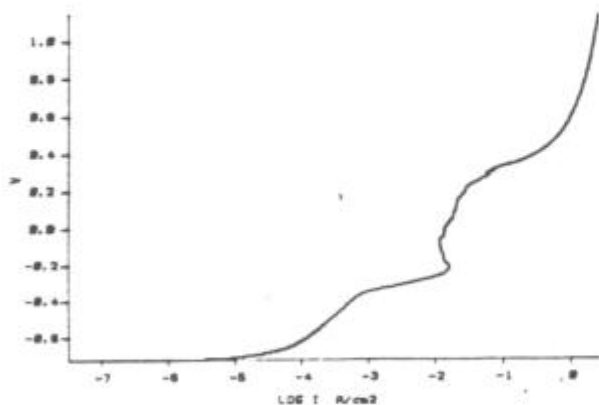


Fig.48 Curva de polarización anódica para 28% NaOH + Na₂S



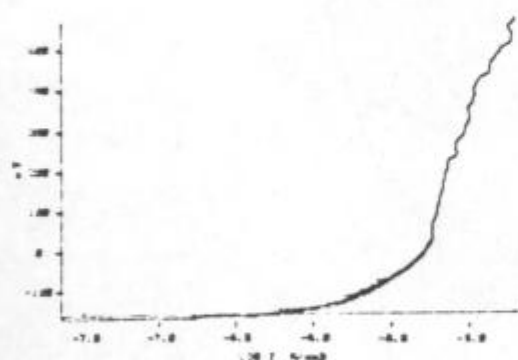


Fig.49 Curva de polarización anódica para 5%Na₂SO₄, pH=3

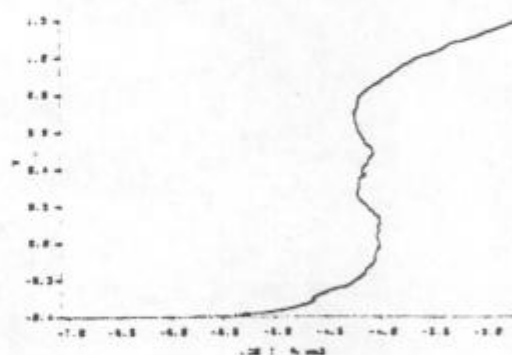


Fig.50 Curva de polarización anódica para 10%Na₂SO₄, pH=N

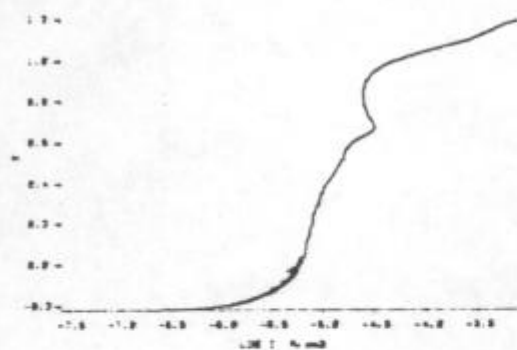


Fig.51 Curva de polarización anódica para 15%Na₂SO₄, pH=4

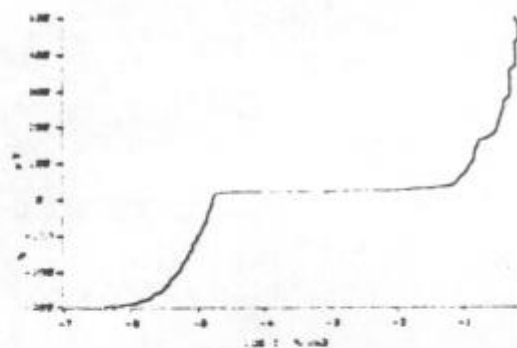


Fig.52 Curva de polarización anódica para 10%Na₂SO₄+10%NaCl

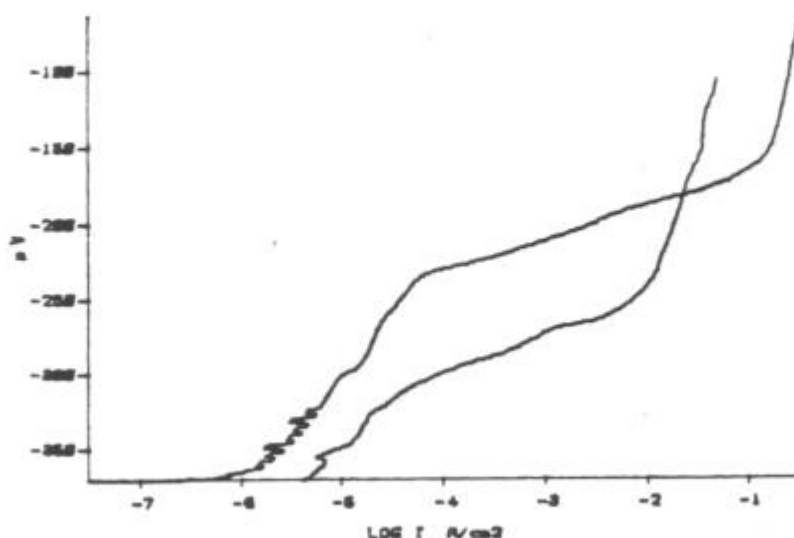


Fig.53 Curva de polarización anódica a 2 velocidades de barrido diferentes (0.166 y 1.66 mV/seg), mostrando una región en la que se presenta una diferencia en corriente mayor a un orden de magnitud, por lo que de acuerdo con Parkins presentaría el fenómeno de CBE; sin embargo, experimentalmente esto no sucedió.

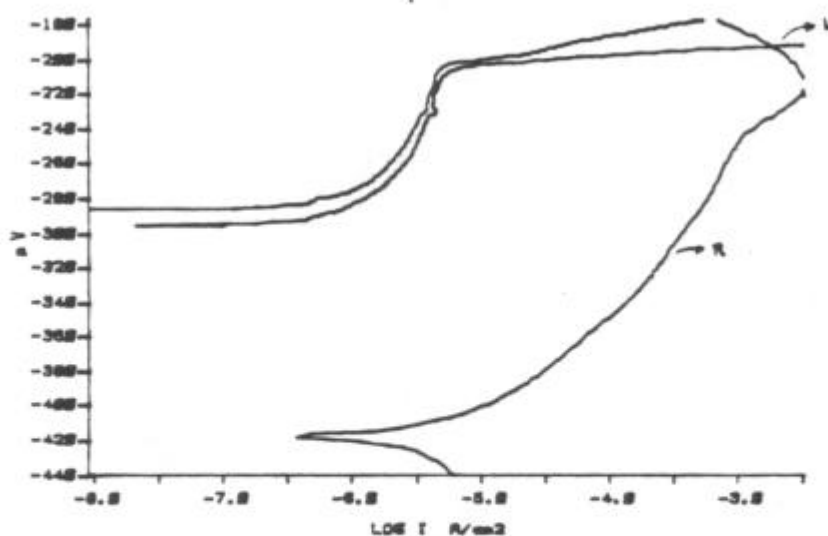


Fig.54 Curvas de la probeta ensayada en 20%NaCl y pH=3, que experimentalmente sufrió CBE, y que contrario a lo propuesto por Parkins, no presentan zonas en las que la densidad de corriente sean mayores a un orden de magnitud.

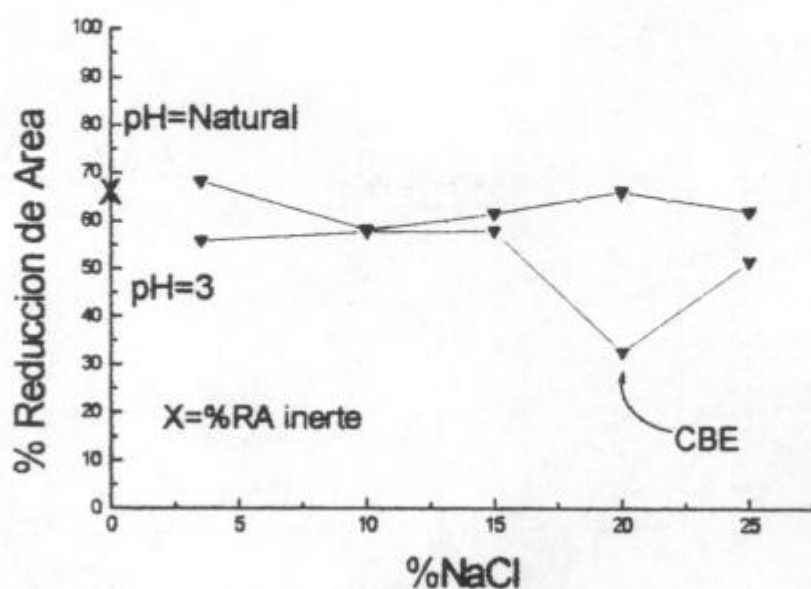


Fig. 55 Influencia de la concentración de cloruros a diferentes pH's en la reducción de área

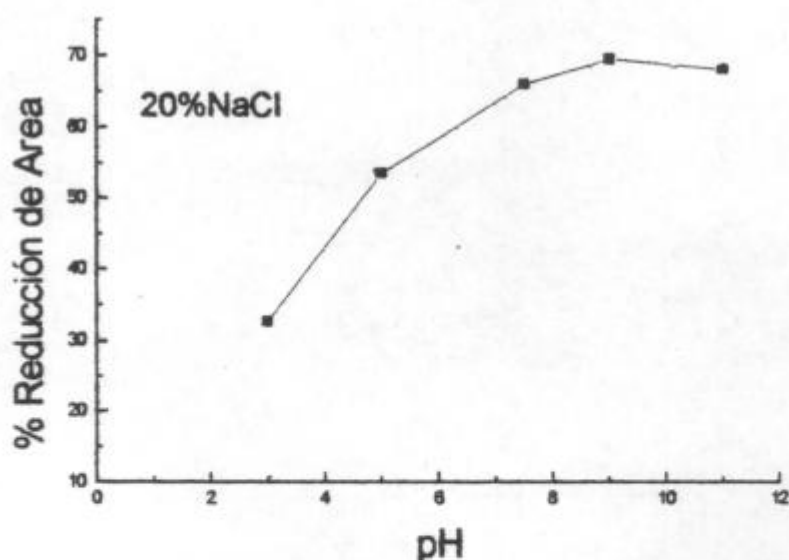


Fig.56 Efecto del pH sobre la reducción de área en las soluciones con una concentración fija de 20%NaCl

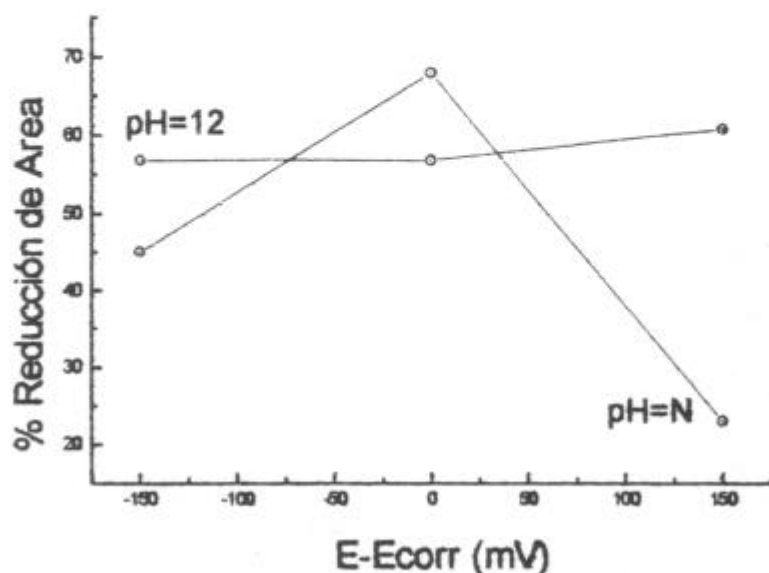


Fig. 57 Efecto de una polarización anódica y catódica sobre la reducción del área en soluciones al 20%NaCl pH=N y 20%NaCl pH=12

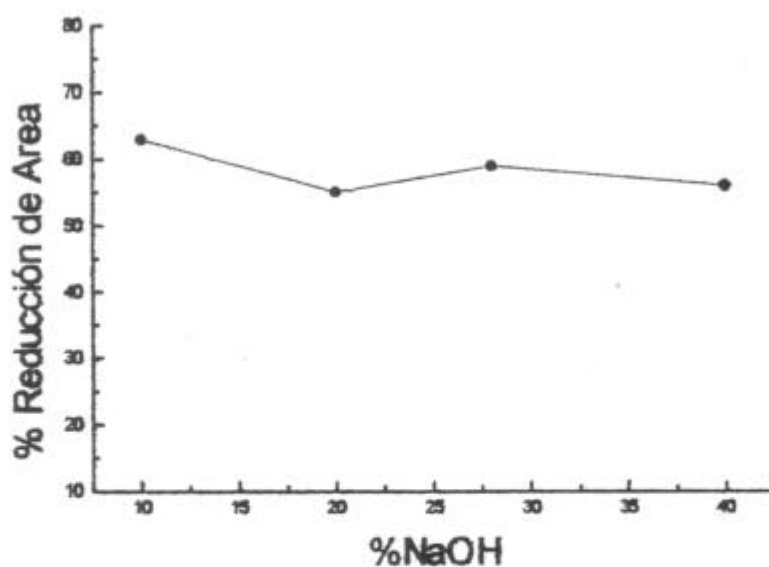


Fig. 58 Efecto de la concentración de NaOH en la reducción de área

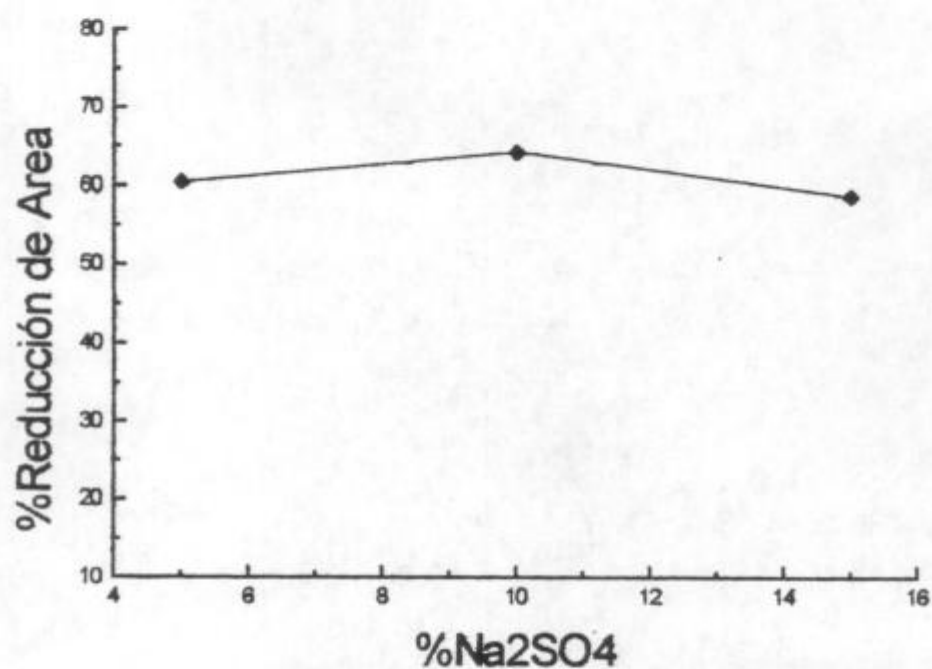
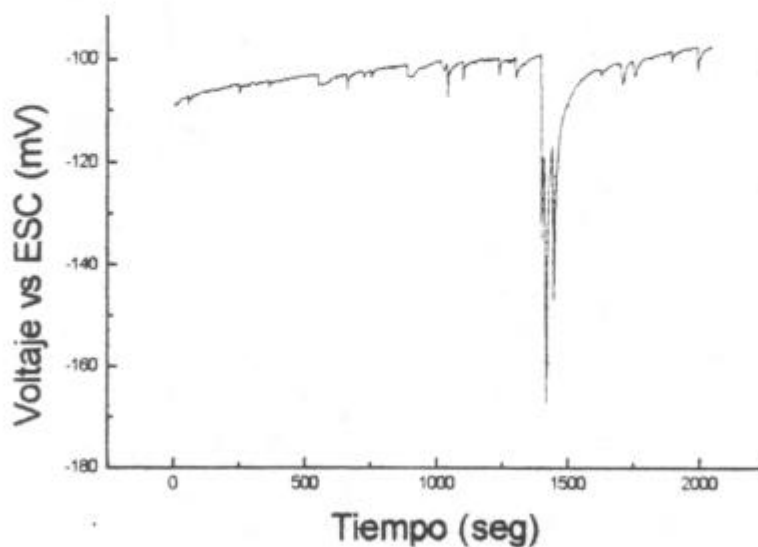
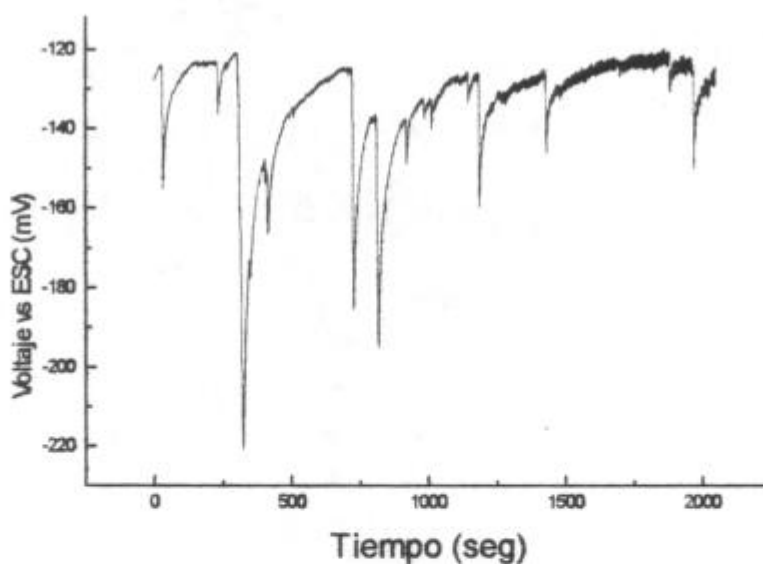


Fig. 59 Efecto de la concentración de sulfatos en la reducción de área

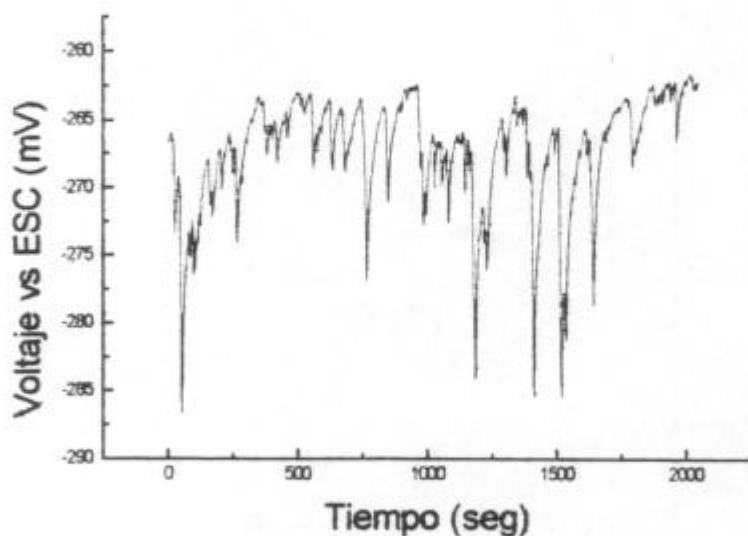


a) al inicio de la deformación

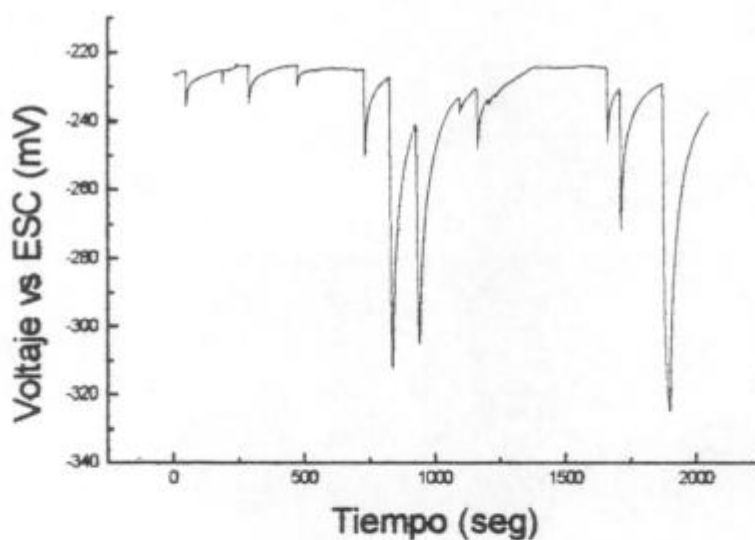


b) zona de deformación plástica

Fig. 60 Comportamiento de las series de ruido electroquímico en voltaje obtenidas durante la realización del ensayo SSRT para una solución de 3.5% NaCl pH=3 a 90°C

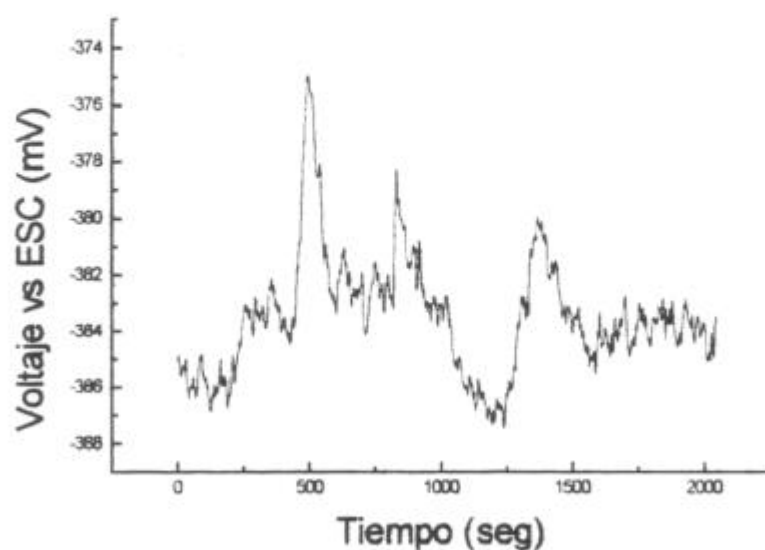


a) Las picaduras no fueron visibles a 40X
10% NaCl pH=N

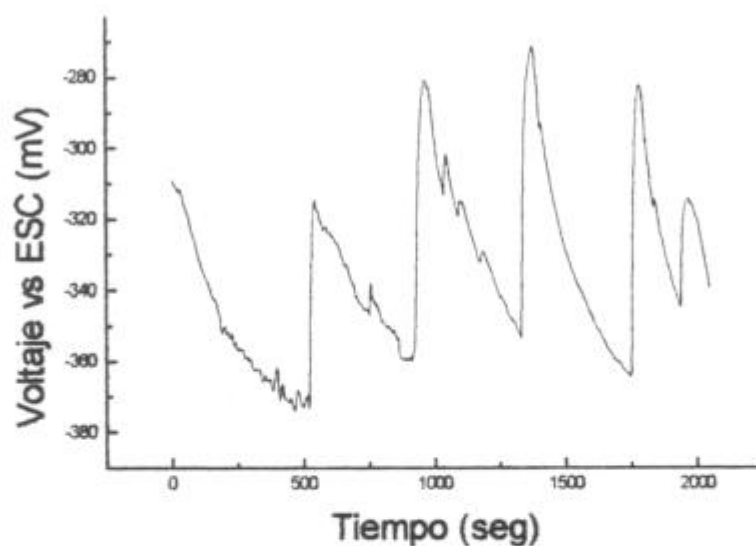


b) Las picaduras fueron visibles a 40X
20%NaCl pH=11

Fig.61 Ejemplos del comportamiento de ruido electroquímico en voltaje para soluciones contaminadas con cloruros

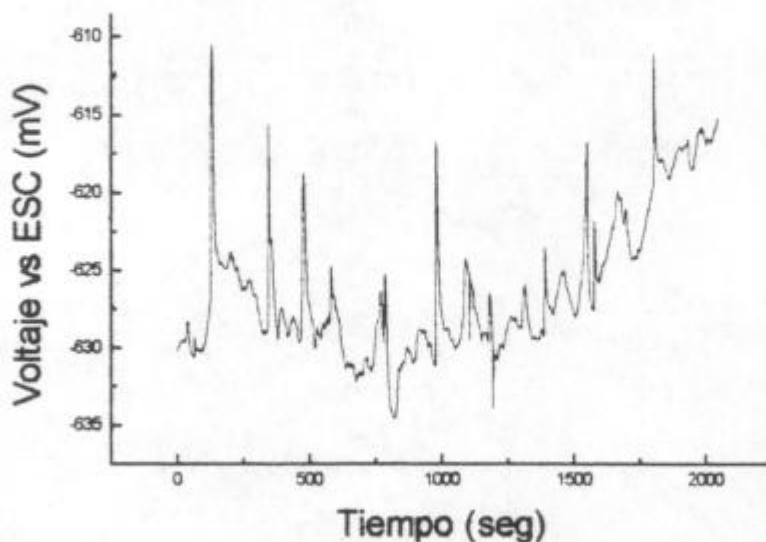


a) Inicio de la deformación

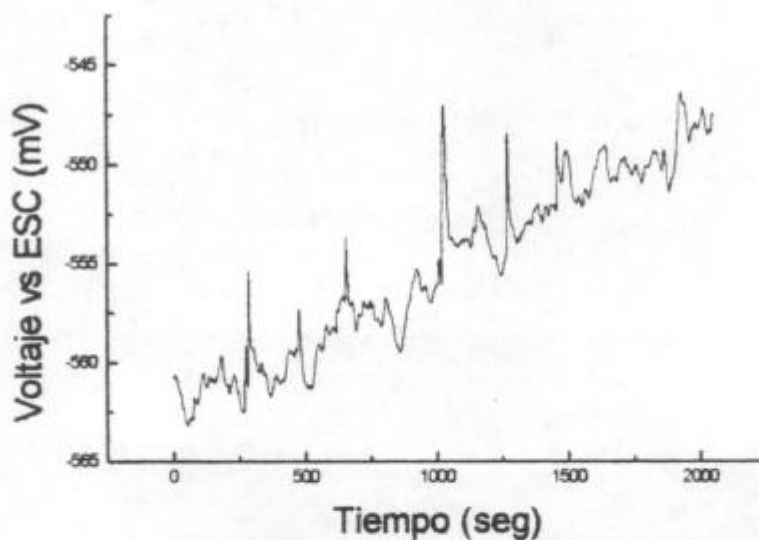


b) Zona de deformación elástica

Fig. 62 Comportamiento de las series de ruido electroquímico en voltaje para 20% NaCl a pH=3 y 90°C



a) Inicio de la deformación

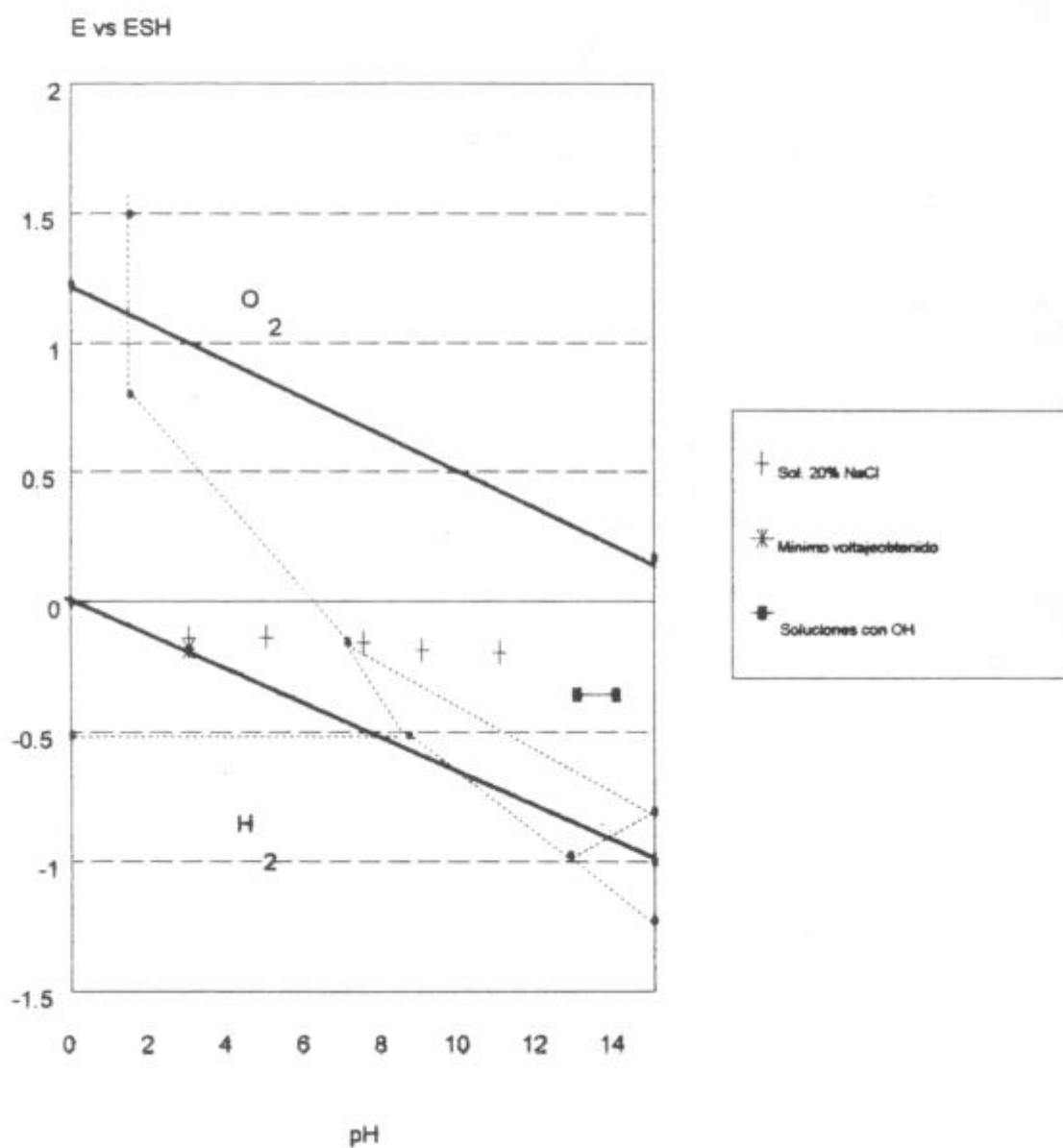


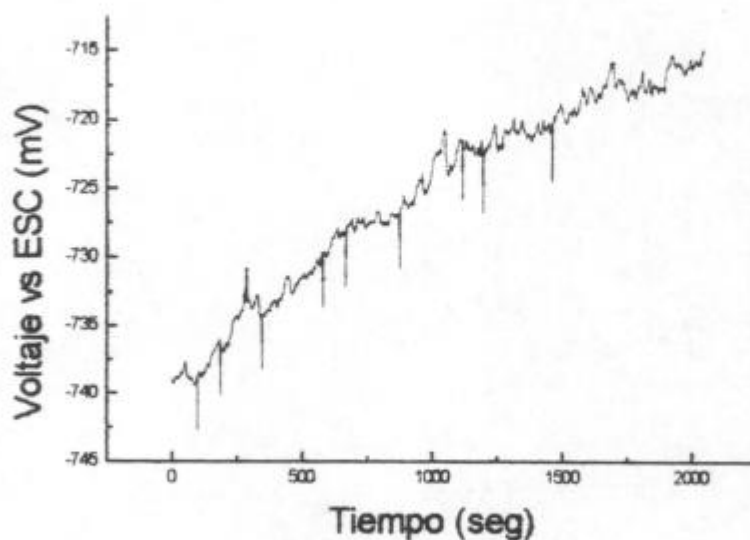
b) Zona de deformación elástica

Fig. 63 Comportamiento de las series de ruido electroquímico en voltaje para 10% NaOH a 90°C

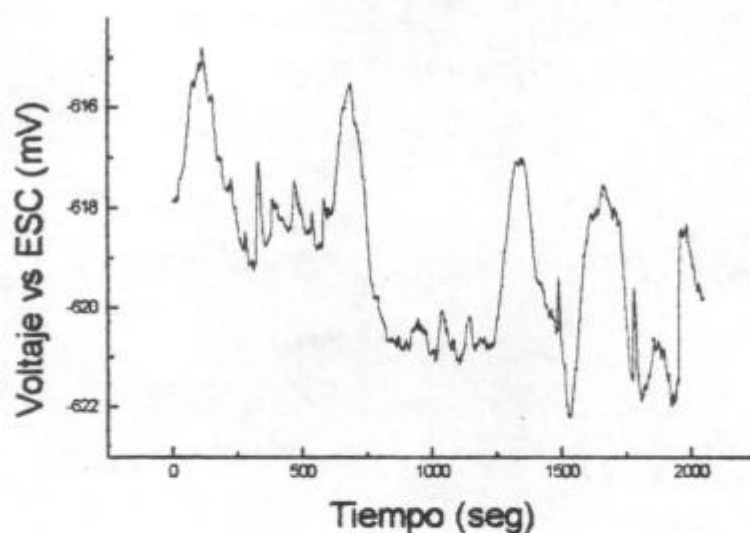
Figura 64 Diagrama E vs pH

Temperatura 100°C.





a) Inicio de la deformación



b) Zona de deformación plástica

Fig.65 Comportamiento de las series de ruido electroquímico en voltaje obtenidos durante la realización del ensayo de SSRT para una solución de 28%NaOH a 90°C

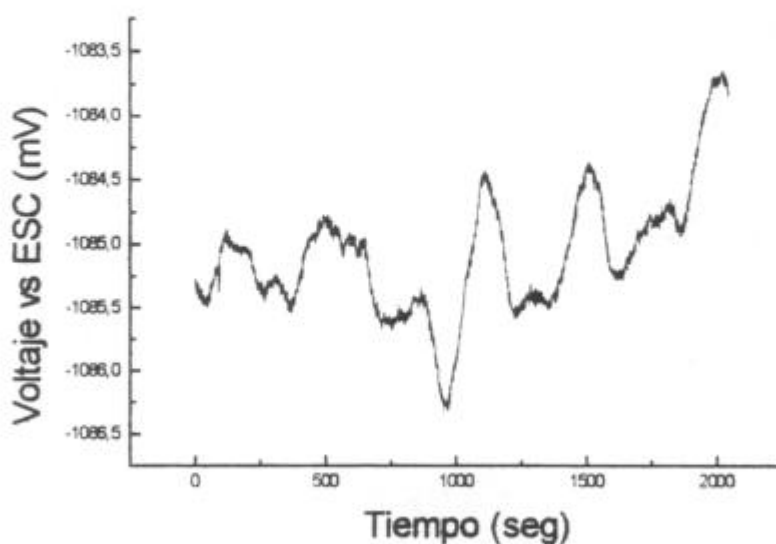
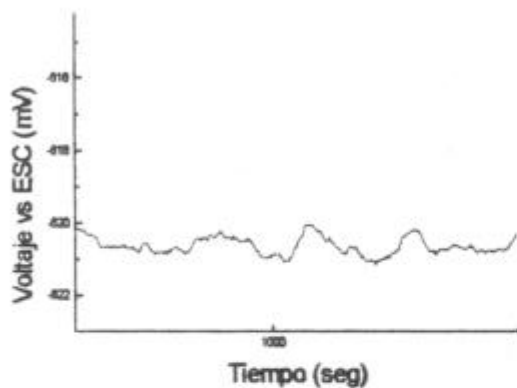
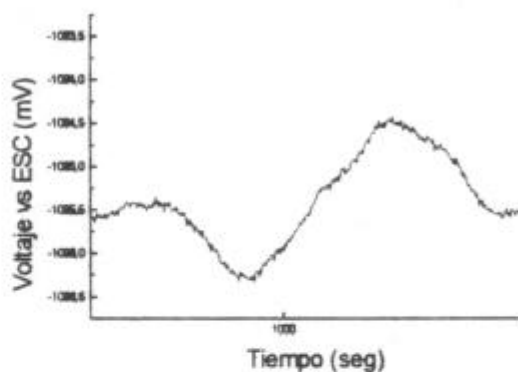


Fig. 66 Serie de tiempo en voltaje, obtenida durante la realización del ensayo de SSRT a 90°C con una solución de 28% NaOH adicionada con Na₂S



a) 28%NaOH



b) 28%NaOH + Na₂S

Fig. 67 Amplificaciones de las series de ruido para diferenciar el comportamiento entre a) y b)

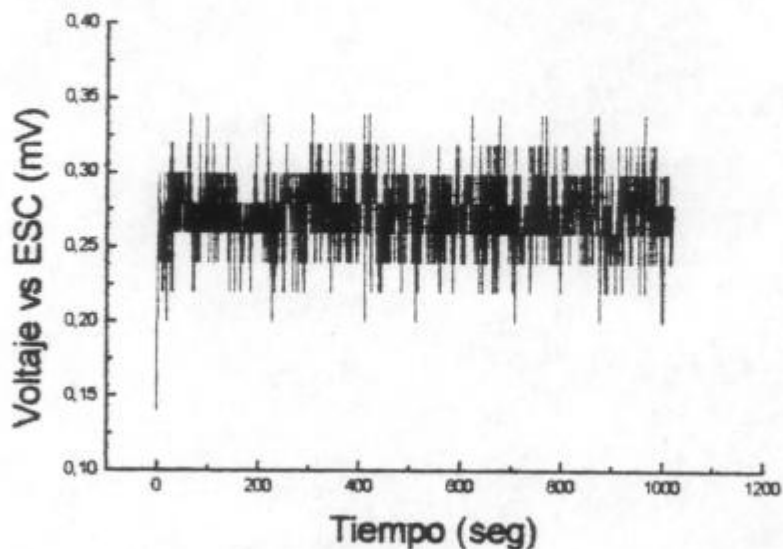


Fig. 68 Ruido de fondo del equipo empleado para las mediciones

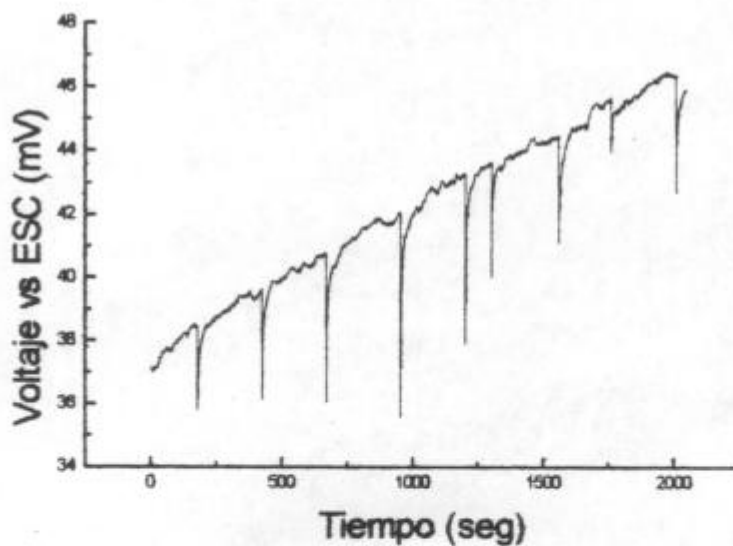


Fig. 69 Comportamiento electroquímico de la solución contaminada con 15% Na_2SO_4 a 90°C

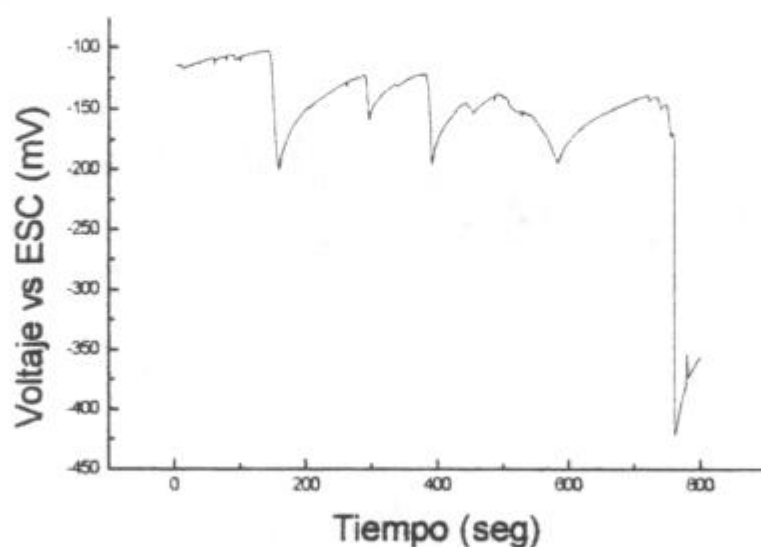


Fig. 70 Ejemplo de un pulso característico de la ruptura de una probeta

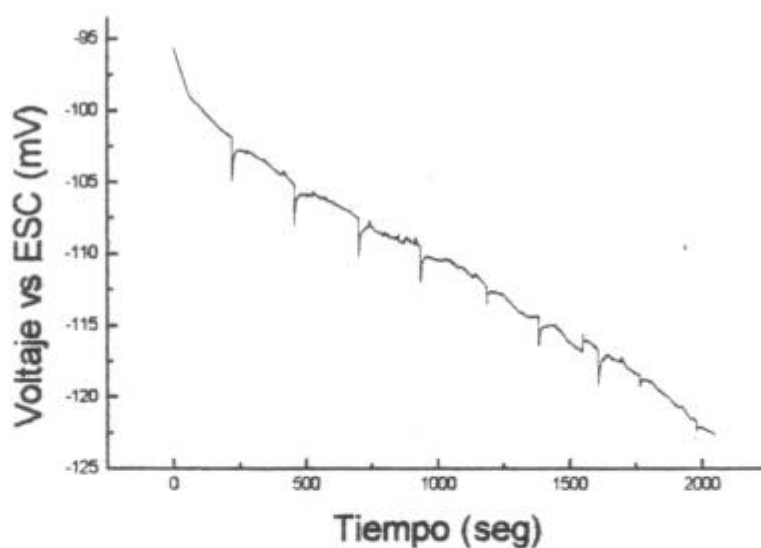


Fig. 71 Comportamiento de las fluctuaciones en voltaje de la probeta ensayada en una solución de 10%Na₂SO₄ a 90°C

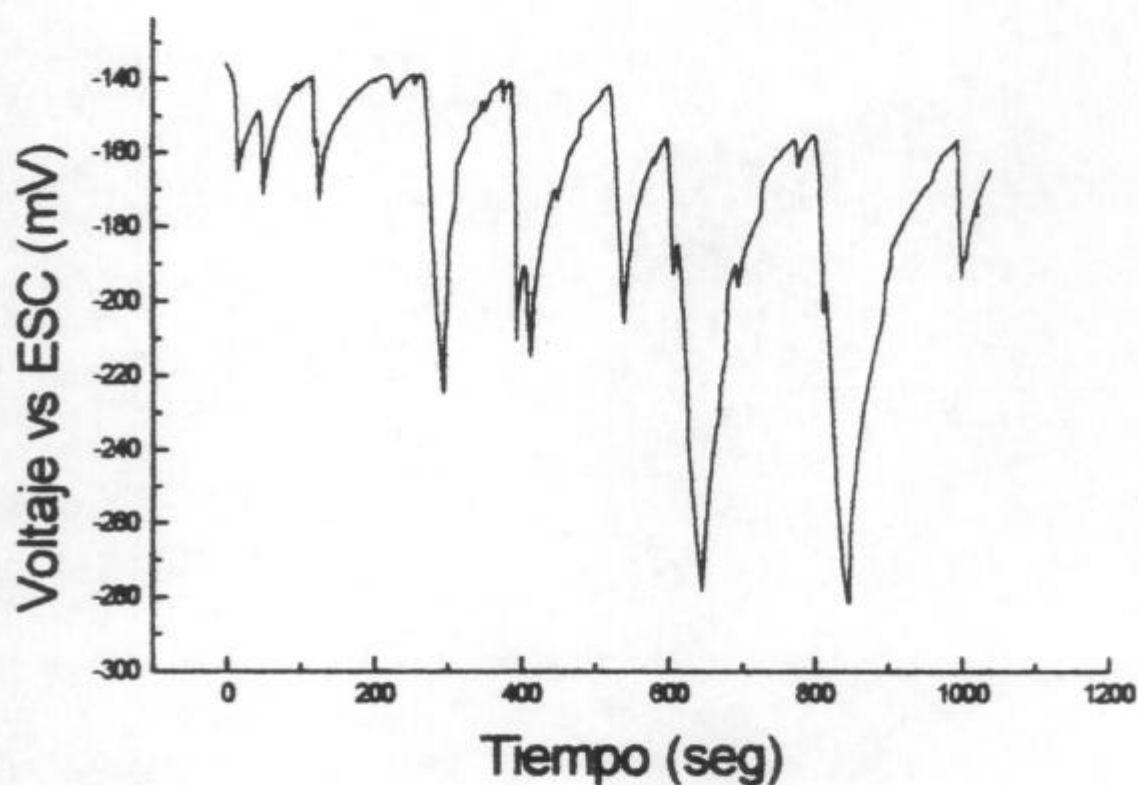


Fig. 72 Series de tiempo en voltaje obtenidas durante la realización de la prueba de SSRT en una solución de sulfatos más cloruros.

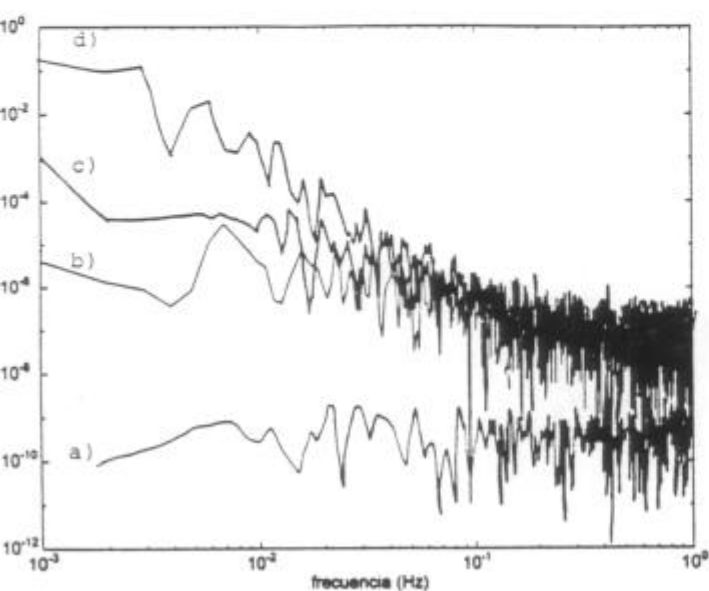
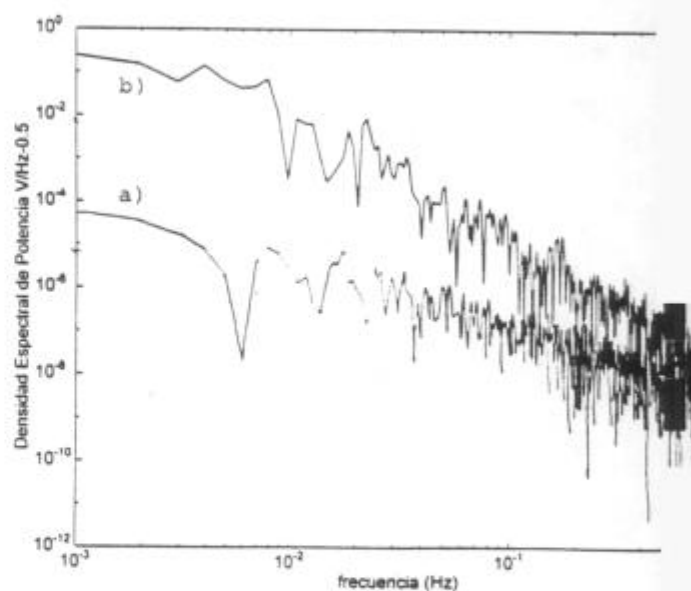


Fig. 73 Espectros de densidad de potencia a partir de las series de ruido en:

- a) Ruido de fondo
- b) 15% Na_2SO_4
- c) 10% NaOH
- d) 3.5% NaCl

Fig.74 Curvas de DEP para las series de tiempo en voltaje de:

- a) 10% Na_2SO_4
- b) 10% Na_2SO_4 + 10% NaCl



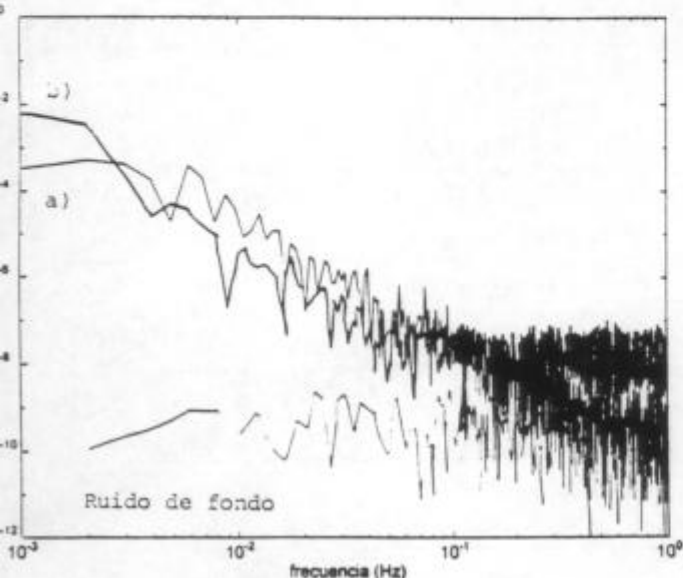


Fig. 75 Densidad espectral de potencia de:

- a) 28% NaOH
- b) 28% NaOH + 0.1M Na₂S

Fig. 76 Comparación entre los espectros de densidad de potencia para:

- a) 20% NaCl pH=5
- b) 20% NaCl pH=3
- c) 3.5% NaCl pH=N

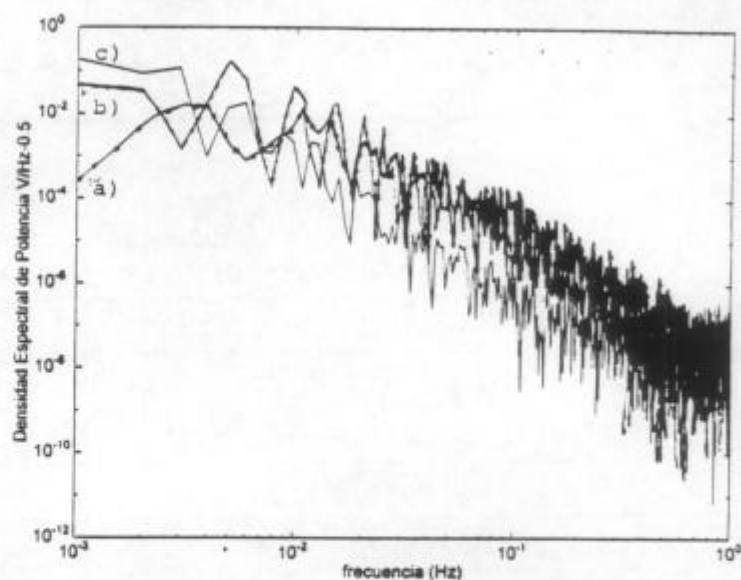


Tabla No. 1
SISTEMAS TIPICOS QUE EXCIBEN CBE

Aleación	Ambiente
Aceros al Carbón	Nitratos, Hidróxidos, y soluciones carbonato/bicarbonato
Aceros de Alta resistencia	Electrolitos acuosos particularmente cuando contienen H_2S
Aceros Inoxidables Austeníticos	Soluciones concentradas de cloruros,
Aleaciones alto níquel	Vapor de alta pureza
Latón	Soluciones amoniacaes
Aleaciones de aluminio	Soluciones acuosas con Cl^- , Br^- , y I^-
Aleaciones de Titanio	Soluciones acuosas con Cl^- , Br^- , y I^- ; líquidos orgánicos
Aleaciones de magnesio	Soluciones acuosas con Cl^-
Aleaciones de zirconio	Soluciones acuosas con Cl^- , líquidos orgánicos

Tabla No.2
Velocidades iniciales recomendadas para realizar SSRT

Sistema	veloc. de def. (s^{-1})
Aleaciones de Al en cloruros	10^{-6}
Aleaciones de Cu en amoníaco	10^{-6}
Inoxidables ferríticos en carbonatos, hidróxidos	10^{-6}
Aleaciones de Mg en cromato/cloruros	10^{-5}
Aleaciones base Ni en H_2O a alta temperatura	10^{-7}
Aceros inoxidables en cloruros	10^{-6}
Aceros inoxidables en agua	10^{-6}
Aleaciones de Ti en cloruros	10^{-5}

Tabla No.3
Composición Química del Acero

%Cr	%Ni	%C	%Cu	%Si	%Mn	%Co
16.37	4.38	0.05	3.98	0.62	0.59	0.13

AUSTENIZADO, TEMPLADO Y ENVEJECIDO POR 4 HORAS A 620°C

Tabla No.4
Propiedades Mecánicas

Máxima resistencia a la tensión (UTS)	930MNm ⁻²
Resistencia a la Cedencia	760MNm ⁻²
Dureza Vickers	277 - 352

TABLA No.5
Resumen de resultados de prueba de SSRT
T=90°C $\varepsilon = 3.4 \times 10^{-5}$ mm/seg

Medio	pH	%RA	I _{sc} (%RA _m %RA _i)	E _{corr} (mV vs FSC)
Inerte	--	66.36	--	--
25%NaCl	6.95	61.93	0.9333	-334
25%NaCl	3	51.52	0.7764	-370.8
20%NaCl	11	68.17	1.027	-438.5
20%NaCl	9	69.58	1.048	-430
20%NaCl	5	53.55	0.8070	-380.5
20%NaCl	7.5	66	0.9945	-400
20%NaCl	3	32.60	0.4912	-329
15%NaCl	6.56	61.57	0.9278	-359.5
10%NaCl	6.87	57.92	0.8728	-259
10%NaCl	3	57.67	0.8725	-451
3.5%NaCl	7.26	68.15	1.02	-260
3.5%NaCl	3	55.86	0.8418	-554
28%NaOH	13.37	58.88	0.8872	-541
10%NaOH	13.80	62.93	0.9843	-544.5
20%NaOH	13.5	55	0.8288	-500
40%NaOH	13.8	56	0.8438	-546
NaOH+Na ₂ S	13	58.88	0.8872	-497
15%Na ₂ SO ₄	4.01	59	0.8891	-190
10% Na ₂ SO ₄	8.77	64.39	0.9704	-147.7
5%Na ₂ SO ₄	3	60.51	0.9118	-284.1

10Na ₂ SO ₄ +10Cl	8.49	55.92	0.8426	-260
*20%NaCl	12	57	0.8589	-650
*20%NaCl	12	58.3	0.8789	-300
*20%NaCl	7.5	45	0.6781	-550
*20%NaCl	7.5	25	SIN GRIETAS	-200

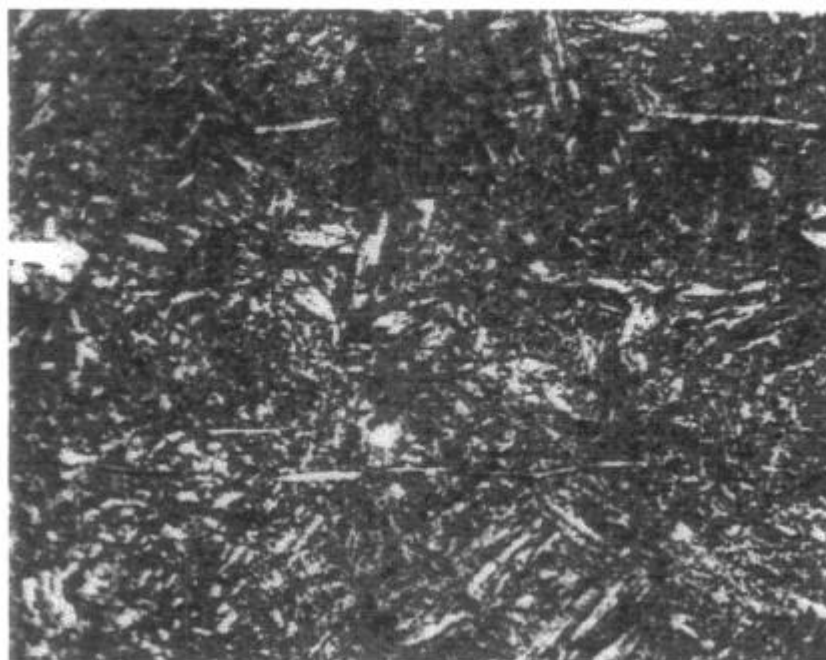
* Muestras polarizadas anódica y catódicamente

Tabla No. 6
Análisis Superficial

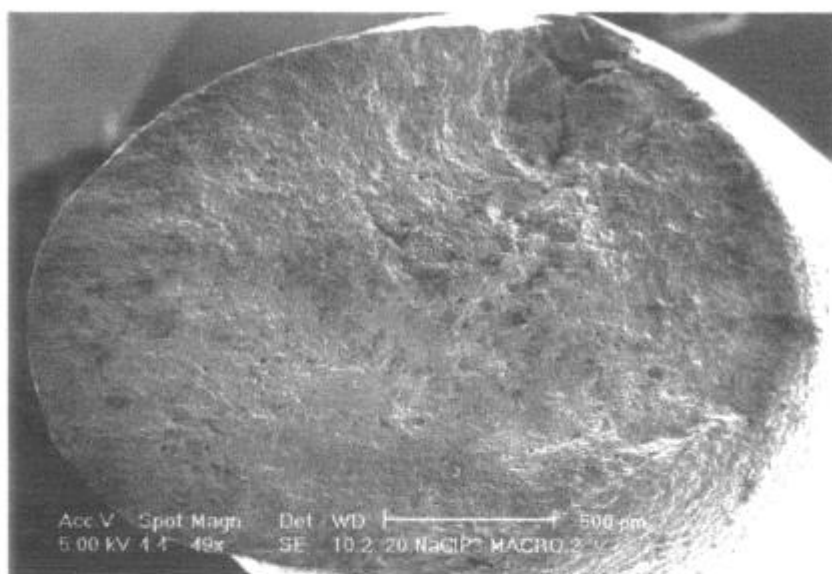
Medio	pH	Estado superficial	Tipo de Fractura
Inerte	--	s/picaduras	dúctil
25%NaCl	6.95	s/picaduras	dúctil
25%NaCl	3	s/picaduras	dúctil
20%NaCl	11	picaduras	dúctil
20%NaCl	9	s/picaduras	dúctil
20%NaCl	5	s/picaduras	dúctil
20%NaCl	7.5	s/picaduras	dúctil
20%NaCl	3	Agrietamiento	Frágil
15%NaCl	6.56	picaduras	dúctil
10%NaCl	6.87	picaduras	dúctil
10%NaCl	3	s/picaduras	dúctil
3.5%NaCl	7.26	picaduras	dúctil
3.5%NaCl	3	picaduras	dúctil
28%NaOH	13.37	s/picaduras	dúctil
10%NaOH	13.80	s/ picaduras	dúctil
20%NaOH	13.5	s/picaduras	dúctil
40%NaOH	13.8	s/picaduras	dúctil
1SO1Cl	7.5	picaduras	dúctil
1SO1Cl	5	picaduras	dúctil
10%SO	7.5	s/picaduras	dúctil
15%SO	4	s/picadura	dúctil
5%SO	3	s/picadura	dúctil
NaOH+Na ₂ S	13	corr.general	dúctil

Tabla No. 7
Parámetros del análisis espectral

Medio	pH	Edo. Sup.	σ	Amplitud máxima 10	Pendiente $f < 0.1\text{Hz}$
Inerte	--	s/picadura	0.02598	-10	0
25%NaCl	6.95	S/picadura	s/registro	--	--
25%NaCl	3	s/picadura	5.15	-1	-60
20%NaCl	11	picaduras	17.20	-1.5	-40
20%NaCl	9	s/picaduras	S/REGISTRO	--	--
20%NaCl	5	s/picaduras	25.56	-1.5	-40
20%NaCl	7.5	s/picaduras	S/REGISTRO	--	--
20%NaCl	3	agrietado	23.55	-1	-64
15%NaCl	6.56	picaduras	4.67	-1.5	-56
10%NaCl	6.87	picaduras	4.07	-1.5	
10%NaCl	3	s/picaduras	S/REGISTRO	--	
3.5%NaCl	7.26	picaduras	8.91	-2.5	-30
3.5%NaCl	3	picaduras	4.81	-4	-30
28%NaOH	13.37	s/picaduras	1.70	-3.5	-60
10%NaOH	13.80	s/picaduras	3.41	-3	-40
1SO1Cl	8.49	picaduras	42	-0.5	-60
1SO1Cl	5	picaduras	S/REGISTRO	--	--
10%SO	7.5	s/picaduras	6.57	-4.3	-20
15%SO	4	s/picaduras	5.50	-3	-30
5%SO	3	s/picaduras	2.06	-2.5	-18
NaOH+Na₂S	13	Corr.gral.	13.64	-2	-70

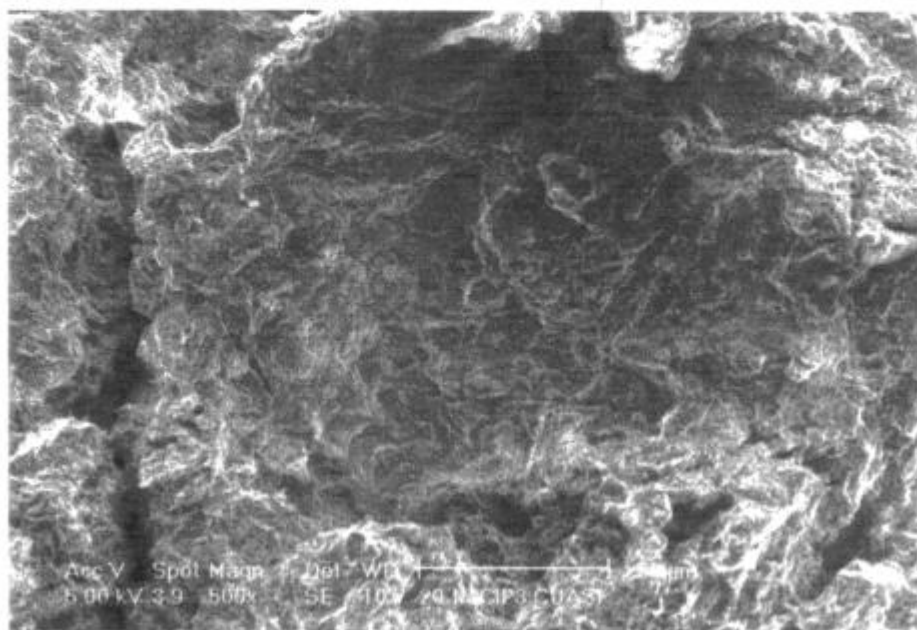


Fotomicrografía No.1 Microestructura del acero 17-4PH mostrando cordones de ferrita en una matriz martensítica



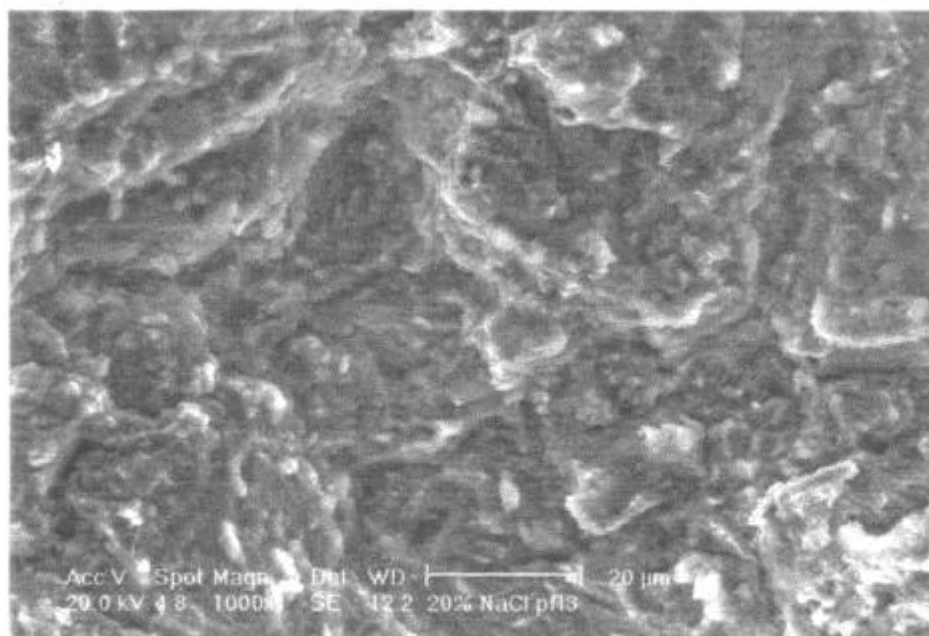
Fotomicrografía No. 2 Fractura frágil de la muestra ensayada en 20%NaCl pH=3 a 90oC

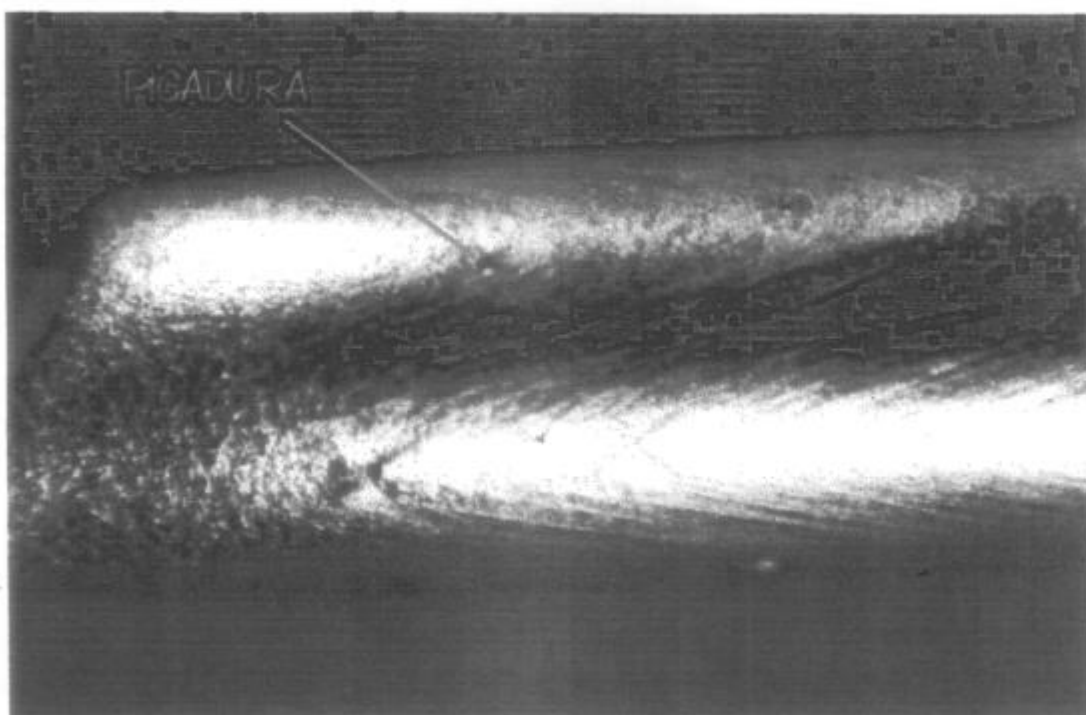
4 a)



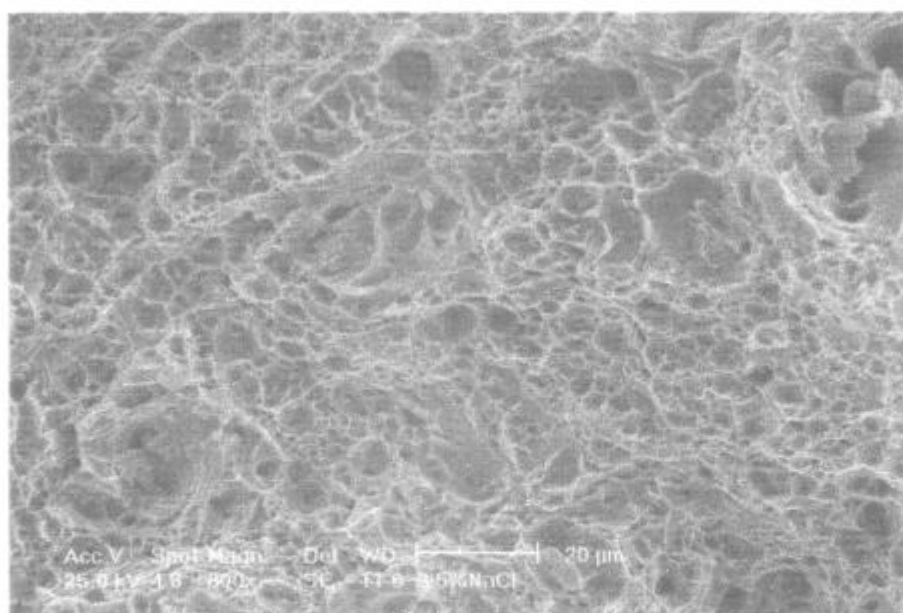
Fotomicrografía No. 4 Fotomicrografía que muestra facetas de cuasiclívaje en la vecindad de la grieta a) 500X y b) 1000X

4 b)

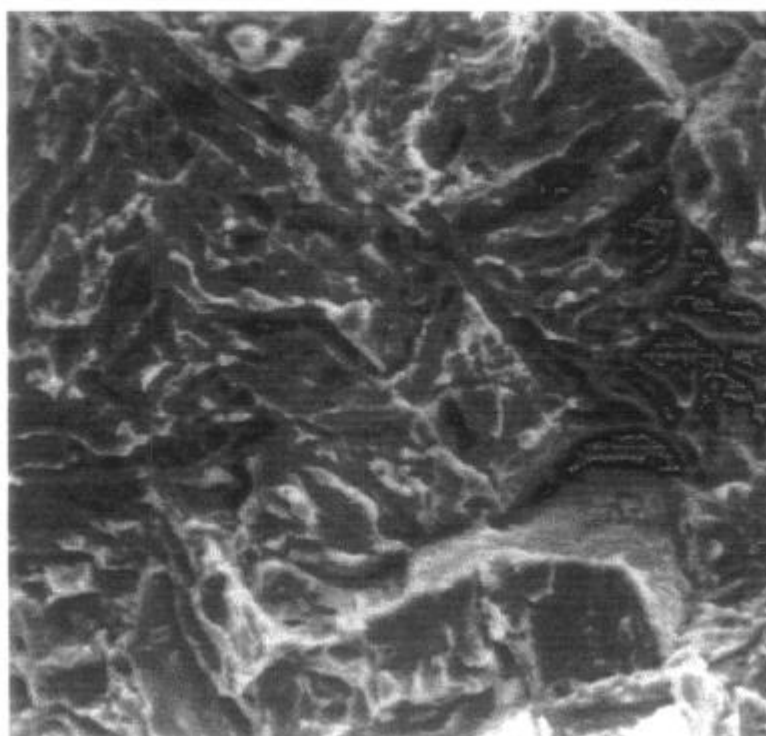




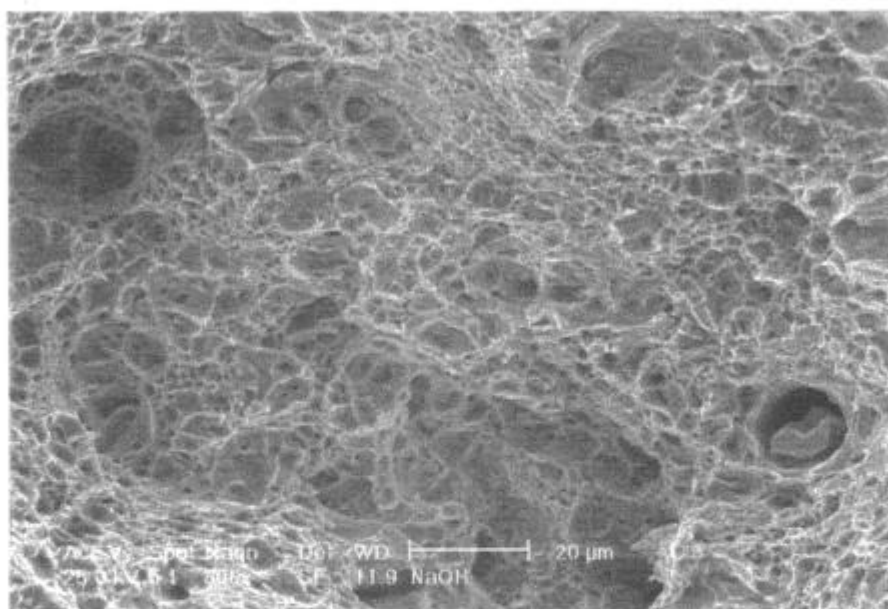
Fotografía No.5 probeta que muestra las picaduras producidas por los iones Cl^- presentes en la solución



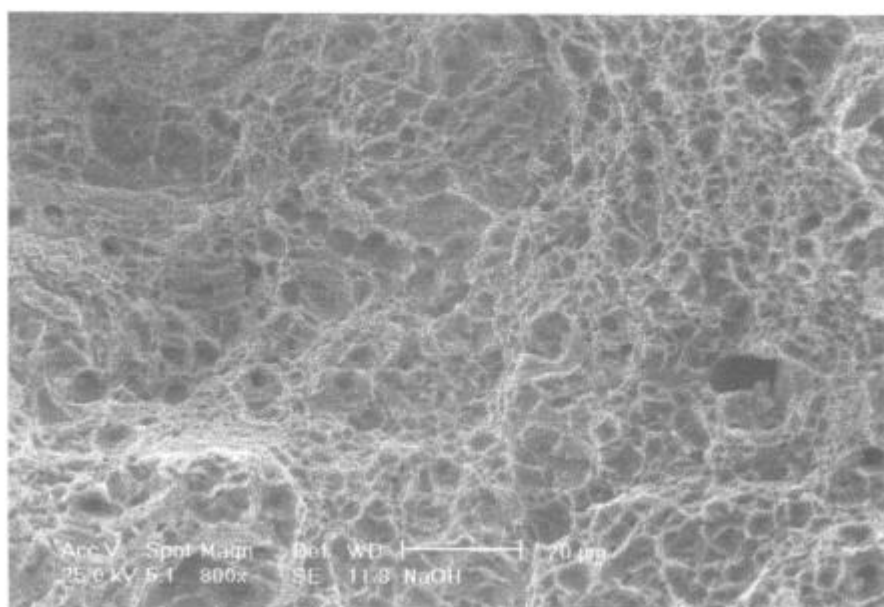
Fotomicrografía No.6 fractura dúctil obtenida después del ensayo de SSRT en una solución contaminada con cloruros



Fotomicrografía No.7 Fractura frágil obtenida del ensayo 20%NaCl pH=N polarizado catódicamente.



Fotomicrografía No. 8 Ejemplo de las fracturas dúctiles obtenidas en las probetas ensayadas en hidróxidos



Fotomicrografía No.9 Ejemplo de una fractura dúctil obtenida para una muestra ensayada en una solución contaminada con sulfatos.

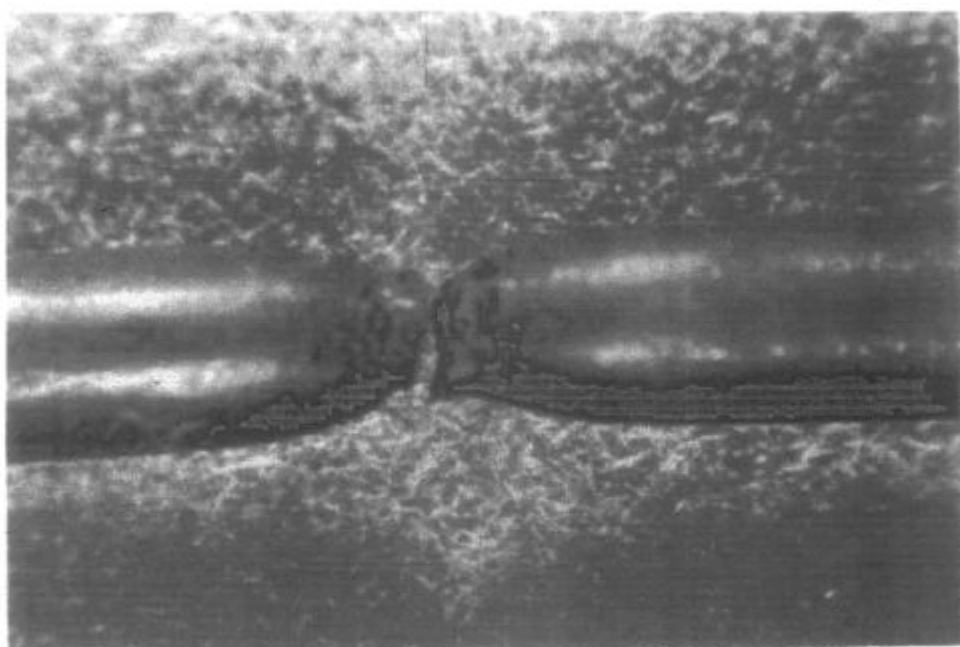


Fig.10 Muestra corroida uniformemente por la adición de sulfuro de sodio a una solución al 28% de sosa

CAPITULO VI CONCLUSIONES

CAPITULO VI CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos en la presente investigación podemos concluir:

Acerca del comportamiento del acero 17-4PH

1. El acero 17-4PH presenta Corrosión Bajo Esfuerzo en soluciones de 20%NaCl a pH=3 (20NaClp3), o durante la aplicación artificial de potenciales catódicos en soluciones de la misma concentración con pH neutro.
2. El agrietamiento superficial se presenta para condiciones específicas de Potencial (-0.329mV vs SCE y pH=3), mismas que se pueden ver modificadas por el propio proceso corrosivo, sobre todo a nivel localizado (ej. formación de picaduras).
3. Electroquímicamente el sistema 20%NaCl pH=3 es el sistema que presenta la mayor facilidad para alcanzar las condiciones de picado tanto por el efecto de la concentración de cloruros, como por el efecto del pH.
4. Termodinámicamente el sistema 20%NaCl pH=3 se encuentra muy cerca de la línea de reducción de hidrógeno, condición que fué rebasada naturalmente durante la realización del ensayo de SSRT ya que se observaron transitorios en voltaje hacia la región catódica de hasta 100mV.
5. La reducción de área de la probeta ensayada en la solución de 20% NaCl pH=3, presenta un porcentaje de reducción de área del 34% con muestra de agrietamiento superficial; esto coloca a la muestra en la categoría de máxima susceptibilidad al fenómeno de CBE de acuerdo al criterio propuesto por McIntayre⁵⁰.
6. El estudio fractográfico realizado por MEB, evidenció el inicio de la grieta en una picadura de la superficie metálica.
7. Las fractografías a más de 500 aumentos mostraron la presencia de facetas de cuasiclivaje en zonas cercanas a la grieta, mismas que pueden asociarse a fragilización por hidrógeno.
8. Considerando los puntos 3, 4, 6 y 7 se concluye que no opera un solo mecanismo de fragilización del material, sino que existe una combinación entre procesos de disolución y de fragilización por hidrógeno.
9. El acero 17-4PH no sufre corrosión bajo esfuerzo en soluciones de 10 a 40% de NaOH y 5-20% de Na₂SO₄, presentando fracturas de tipo dúctil, y altos valores de reducción de área.

Acerca de la aplicación de las Técnicas Electroquímicas

10. En este caso particular, la técnica electroquímica basada en la creación de curvas de polarización anódica a dos velocidades de barrido diferente, sólo permitió valorar el comportamiento general del sistema, sin tener un carácter definitivo para predecir la aparición o no del fenómeno de corrosión bajo esfuerzo.

11. Las fluctuaciones de magnitud elevada (más de 100mV) obtenidas en las series de tiempo en voltaje durante el monitoreo de los experimentos, pueden asociarse a eventos importantes de rompimiento localizado de película pasiva

12. Las pendientes calculadas a partir de los espectros de densidad de potencia obtenidos de la aplicación de Transformada Rápida de Fourier a los registros originales de tiempo; así como la amplitud máxima de los eventos a frecuencias menores a 0.1Hz en estos mismos espectros, dieron la posibilidad de establecer diferencias entre los distintos procesos corrosivos en las soluciones utilizadas en esta investigación.

13. Las variaciones de intensidad elevada en los registros de tiempo durante las mediciones de ruido, dieron lugar a un incremento en las amplitudes máximas de las curvas de densidad de potencia, así como también aumentaron los valores de la desviación estándar.

14. Los parámetros que permitieron establecer diferencias entre los procesos corrosivos en las curvas espectrales fueron, la amplitud máxima de los eventos y la pendiente obtenida en el espectro a frecuencias menores a 0.1Hz.

15. La pasividad de las muestras ensayadas en sulfatos se reflejó en amplitudes del orden de 10^{-6} V/Hz $^{-0.5}$ con pendientes poco pronunciadas (aprox -20db/dec).

16. La corrosión uniforme en hidróxidos mostró grandes pendientes (-40 a -60 db/dec), con amplitudes intermedias de ruido (10^{-4} V/Hz $^{-0.5}$).

17. En la mayoría de las soluciones ensayadas con cloruros se presentaron altas pendientes (del orden -60db/dec) con altas amplitudes de señales (10^{-1} V/Hz $^{-0.5}$) asociadas a la presencia de picaduras.

18. En el estado de la presente investigación, ni el estudio de las series de ruido originales, ni el análisis espectral de potencia permitieron establecer diferencias entre la ruptura de película, la aparición de picaduras, y el inicio y crecimiento de grietas.

19. Para el caso del acero 17-4PH en diferentes medios corrosivos de interés, se pueden generar bancos de datos de ruido electroquímico que sirvan como referencia para que, durante el monitoreo en operación, se puedan detectar situaciones anómalas de corrosión localizada y en su caso, prevenir y corregir fallas indeseables.

20. Cada técnica electroquímica provee información diferente con respecto al proceso corrosivo y es justamente la combinación de los distintos resultados lo que ofrece la identificación de los mecanismos y permite el monitoreo más eficaz y sensible durante la operación misma del sistema.

SUGERENCIAS Y COMENTARIOS

- Continuar con la investigación acerca de la influencia del potencial de corrosión sobre el porcentaje (%) en reducción de área, específicamente a pH's neutros y ácidos, estableciendo de ser posible un potencial de corrosión umbral por abajo del cual el fenómeno de CBE no se presente en la combinación específica de ambiente estudiado.

- La influencia de la microestructura en el comportamiento del acero 17-4PH con respecto a la CBE es un tema poco discutido en la literatura especializada, por ello se sugiere establecer los efectos de las diferentes microestructuras generadas por tratamiento termomecánicos en el fenómeno de CBE.

- Debido a que la solución de 20%NaCl pH=3 fué la única promotora (a potencial libre de corrosión) de agrietamiento superficial, es recomendable realizar nuevas experiencias a ésta concentración, pero monitoreando con mayor detalle las fluctuaciones de potencial estableciendo patrones de comportamiento característicos del sistema.

- Considerando las nuevas experiencias para el caso ya preestablecido de crecimiento de grieta relacionar las constantes de tiempo de las fluctuaciones en potencial con respecto a la velocidad de crecimiento de grieta.

- En muestras preagrietadas realizar experimentos a carga constante en la misma solución, de tal forma que pueda monitorearse en un intervalo de tiempo mayor el proceso de crecimiento y propagación de grietas, y de esta manera correlacionarlo con las fluctuaciones en voltaje.

- Realizar el seguimiento de ruido en corriente con especial atención en el sistema que mostró CBE.

CAPITULO VII REFERENCIAS

REFERENCIAS

1. R. Viswanathan, R.I. Jaffee, and B.C. Syrett "Corrosion problems in steam turbines at fossil and nuclear power stations," Electrical Power Research Institute, 10th ICMC
2. F.F. Lyle, Jr., A.J. Bursle, H.C. Burghard, Jr., and G.R. Leverant "Stress corrosion cracking of steels in low pressure turbine environments," Corrosion 80, Paper number 233, Marzo 1980.
3. R.J. Lindinger and R.M. Curran "Experience with stress corrosion cracking in large steam turbines," Corrosion 81, Paper number 7, Abril 1981.
4. Tomada de referencia 2
5. W.G. Steltz, P.K. Lee, W.T. Lindsay, Jr. "Concentrated Impurities in Low Pressure Steam Turbines," Westinghouse Steam Turbine Generator Technology Symposium, Octubre 1980
6. B.C. Syrett, R. Viswanathan, S.S. Wing, and J.E. Wittin "Effect of Microstructure on Pitting and Corrosion Fatigue of 17-4 PH Turbine Blade Steel in Chloride Environments" Corrosion Vol.38, No.5, Mayo 1982.
7. R.S. Shalvoy, S.K. Duglin, and R.J. Lindinger, "The Effect of Turbine Steam Impurities on Caustic Stress Corrosion Cracking of NiCrMoV Steels," Corrosion 81, Paper Number 9, Abril 1981.
8. Fred F. Lyle, Jr. "Stress Corrosion Cracking Characterization of 3.5 NiCrMoV Low Pressure Turbine Rotor Steels in NaOH and NaCl Solutions," Corrosion Vol.39, No.4, Abril 1983.
9. P.M. Scott "Environmentally Induced Cracking," Material Development Division, Harwell Laboratory, Didcot, Oxon, Julio 1988.
10. Metals Handbook. Corrosion Resistant Material. Vol 3 9th ed

11. American Society for Metals. Stainless Steels, 1989 R.A. Lula
12. Robert E. Reed-Hill "Principios de Metalurgia Física". Compañía Editorial Continental, 2da Edición, México 1980.
13. Inchaurreza Zabala Adrián, "Aceros Inoxidables y Aceros Resistentes al Calor", Ed. Limusa, 1a. Edición, pp 215-220, México 1981
14. United States Steel 9th ed. "The Making Shaping and Treating of Steel". Printed in USA by Herbig and Held. Pittsburgh, Pennsylvania.
15. A. John Sedriks "Corrosion of Stainless Steels" The Electrochemical Society, INC. Princeton New Jersey
16. American Society for Metals "Engineering Properties of Steel", printed in USA 1982
17. Cameron Perry and Joseph C. Jasper "Structure and Constitution of Wrought Precipitation Hardenable Stainless Steels"
18. R.N. Parkins "Current Understanding of Stress Corrosion Cracking", Journal of Materials, Diciembre 1992
19. Handbook of Corrosion "Environmentally Induced Cracking" Vol 3 9th ed.
20. Handbook "Evaluation of Stress Corrosion Cracking" Donald O. Sprowls
21. R.N. Parkins, Mater. Sci. Technol; Vol I, 1985 p 480
22. R.N. Parkins R.P. Gangloff and M.B. Ives Eds, "Environment Induced Cracking of Metals Nace 10 1990 p 1-19
23. E. T. Wessel, W. L. Server, E.L. Kennedy "Fundamentos de la Mecánica de Fractura su Aplicación a la Industria Nuclear" Electrical Power Research Institute
24. Material Técnico Propiedad del alumno
25. Tomada de 1

26. Juan J. Rayuela Arce "Influencia de las Solicitaciones Mecánicas en la Corrosión"
27. Y. M. Bernstein and Anthony W. Thompson "The use of the Electrochemical Permeation Thechnique to Study Hidrogen Transport and Trapping in Iron."
28. R.W. Staehle "Understanding Situation Dependent Strength: a Fundamental Objective in Assessing the History of Stress Corrosion Cracking", EICM Proceeding
29. Ruey Way Lin and Herbert H. Johnson "Gaseous Permeation Technique for Studying Hidrogen Permeation in Metals at Low Temperatures"
30. L.Qiao, W. Chu, and X. Mao "Critical Hidrogen Concentration for Hidrogen Induced Cracking of Type 321 Stainless Steel". Corrosion Science Vol. 52, No. 4, Abril 1996; pp 275-279.
31. Mc. Evil A.T. Jr. Eds. Atlas of Stress Corrosion and Corrosion Fatigue Curves. ASM International 1990
32. R.N. Parkins "Predictive Aproaches to Stress Corrosion Cracking Failure" Corrosion Science Vol. 20, PP 147 a 166.
33. Logan H.L. "Stress Corrosion Cracking of Metals". New York, 1966.
34. X. Mao and D. Li
35. Hoar T. P. , Jones R.W., Corrosion Science, Vol 13, p 725 1973
36. Tomada de 28
37. Tomada de 32
38. P.R. Swann and H.W. Pickering, "Implications of Stress Aging Yiel Phenomena with Regard to Stress Corrosion Cracking", Corrosion 19)1963=, pp 369-372.
39. Birmbaum H.K. "Enviroment Induced Cracking of Metals" R.P. Gangloff and M.B. Ives Eds. Nace 10 p 21-29 1990

40. Newman R. P. and R. C. Procter Brit. Corrosion Journal, Vol.25, No.4, p 259 1990.
41. Tomada de referencia 18
42. Galvele J.R. Corr. Scien. Vol.27, No.1 1987.
43. R.C. Newman and K. Seradki "Brittle Behavoir of Ductile Metals During SCC"
44. T. Magnin, R. Chieragatti and R. Oltra "Mechanism of Brittle Fracture in a Ductile 316 Alloy During Stress Corrosion". Acta Metall. Mater. Vol. 38, No. 7, pp. 1313-1319, 1990.
45. P.M. Scott "Enviromentally Induced Cracking Material Development Division, July 1988
46. A. Turnbull "Test Methods for Enviroment Assisted Cracking", British Corrosion Journal 1992, Vol. 27 No.4 pp. 271-289.
47. Arganis C., Merino J, Méndez E, y Martínez E. "Efecto de la concetración de Cl^- y pH sobre los potenciales de picado y protección en acero AISI 304" . 1er Congreso de Corrosión NACE Región Latinoamericana y 1er Congreso Venezolano de Corrosión, Noviembre 1994 Maracaibo Venezuela,
48. Y.S. Garud "An Incremental Damage Formulation for Stress Corrosion Cracking and its Aplication to Crack Growth Interpretation Based on CERT Data", Corrosion, Vol. 46, No.12. pp 968-974 1990.
49. R.N. Parkins "Strain Rate Effects in Stress Corrosion Cracking", Corrosion Vol. 46, No.3 pp 178-189, 1990
50. D.R. McIntyre, R.D. Kane and S. M. Wilhelm. "Slow Strain Rate Testing for Materials Evaluation in High Pressure H_2S Enviroments", Corrosion Vol. 44, No.12 pp 920-926, 1988
51. R.D. Kane "The Acceptance of Slow Strain Rate Testing Techniques for Enviromentally Assisted Cracking", ASTM Standarization News, May 1993, pp 34-39

52. J.H.Payer, W.E. Berry, and W.k. Boyd, "Constant Strain Rate Technique for Assessing Stress Corrosion Susceptibility". ASTM STP 665 G.M. Ugiansky and J.H. Payer. Eds ASTM 1979
53. J.A. Beavers and G.H. Koh "Limitations of the Slow Strain Rate Test for Stress Corrosion Cracking Testing", Corrosion, March 1992.
54. K.Hladky and J.L. Dawson. "The Measurement of Corrosion Using Electrochemical 1/f Noise", Corrosion Science, Vol22, No.3, pp 231-237, 1982
55. Bertocci Ugo. "Separation Between Deterministic Response and Random Fluctuations by Means of Cross Power Spectrumm in the Study of Electrochemical Noise", J: Electrochemical Soc. Vol. 128, No.3, Marzo 1982
56. D.A. Eden and A.N. Rothwell "Electrochemical Noise Data: Analysis, Interpretation and Presentation", Corrosion 92, Pper No. 292.
57. A.N. Rothwell, D.A. Eden "Electrochemical Noise Techniques for Determining Corrosion Rates and Mechanisms", Corrosion 92, Paper No. 223.
58. U. Bertocci and F. Huet, "Noise Analysis Applied to Electrochemical Systems", Corrosion Vol. 51, No.2 pp 131-144, 1995
59. Stephen C. Gates and Jordan Becker "Laboratory Automation Using the IBM PC", Prentice Hall, 1989.
60. K.Hladky, J.P.Lomas, and D.G. John "Corrosion Monitoring Using Electro Chemical Noise Theory and Practice", Corrosion and Protection Centre Industrial Services UMIST.
61. J.Stewart, D.B. Wells, P.M. Scott and D.E. Williams, "Electrochemical Noise Measurements of Stress Corrosion Cracking of Sensitised Austenitic Stainless Steel in High Purity Oxygenated Water at 288°C", Corrosion Science Vol. No.1 pp 73-88, 1992.
62. ISO 7539-3
63. ISO 7539-4

64. S. Smith and R. Francis "Use of Electrochemical Current noise to Detect Initiation of Pitting Condition on Copper Tubes", Br. Corros. J. 1990 Vol. 25, No. 4
65. J.L. Dawson, D.A. Eden, K.Hladky, "Electrochemical Noise Simultaneous Monitoring of Potential and Current Noise Signals From Corroding Electrodes", Corrosion 86, Paper No. 274, 1986
66. C.A. Loto and R.A. Cottis, "Electrochemical Noise Generation During Stress Corrosion Cracking of Alpha-Brass", Corrosion Vol.48, No.8 pp 499-504, 1987
67. P.R. Roberge "Analysis of Electrochemical Noise by the Stochastic Process Detector Method", Corrosion, Vol. 50 No.7, 1994.
68. R.A. Cottis and C.A. Loto, "Electrochemical Noise Generation during SCC of a High-Strength Carbon Steel", Corrosion, Vol.46, No.1, pp 12-19, 1990.
69. A.Legat and V. Dolecek "Corrosion Monitoring System Based on Measurement and Analysis of Electrochemical Noise", Corrosion Vol.51, No.4 pp 295-300, 1995.
70. T.Shibata, J. Horikawa, and S. Fujimoto, "Corrosion Potential Noise Analysis for 304 Stainless Steel in $MgCl_2$ Solution", Corrosion Engineering 38, pp 175-183, 1989.
71. ASTM G 1.08.06/G011.04 Task Group On Electrochemical Noise Measurement. Mayo 20 1992 Pittsburgh.
72. R.W Steahle: Stress Corrosion cracking and hydrogen embrittlement of iron base alloys (ed. R.W. Steahle et al), p151; 1977 Houston TX, NACE.
73. ISO 7439-6
74. V. Novokshchenov "Brittle Fractures of Prestressed Bridge Steel Exposed to Chloride-Bearing Environments Caused by Corrosion-Generated Hydrogen"; Corrosion Vol. 50, No. 6. 1994 pp.477-485

75. Salinas V.M. y González G. "Stress corrosion cracking susceptibility of 17-4PH turbine steel in aqueous environments". British Corrosion Journal 1995, Vol.30 No.1 p.77-79
76. B.F. Brown "The theory of stress corrosion cracking in alloys (de, J.C. Scully) 186; 1977, Brussels NATO.