

00582

1



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**"Estudio de la Resistencia a la Corrosión-Fatiga Asistida por Microorganismos de un Acero Inoxidable Austenítico de Uso Marino en Agua de Mar Tropical".**

2007-52

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:  
**DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS**  
(Ing. Química)

P R E S E N T A  
M. en C. Narciso Antonio Acuña González

Asesor: Dr. Guillermo Hernández-Duque Delgadillo

Co-Asesor: Dr. Pedro Herrera Franco

MEXICO. D.F.

2001





Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

# **UNIVERSIDAD DEL MAYAB, S.C.**

El presente trabajo de tesis fue realizado en su totalidad en el Laboratorio de Ingeniería de la Facultad de Ingeniería de la Universidad del Mayab, en la ciudad de Mérida, Yucatán. Hago un especial reconocimiento a la Universidad del Mayab, Dr. Guillermo Hernández-Duque y a los Padres José Ma. Sabín, Eamonn O'Higgins, Eduardo Aranda y Salvador Carrillo por todo el apoyo prestado a un servidor durante mis cuatro años de trabajo en la Facultad de Ingeniería.

¡Gracias por su Confianza!



# COORDINACIÓN DEL PROGRAMA DE POSGRADO EN INGENIERÍA

UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE MÉXICO

BIOL. FRANCISCO J. INCERA UGALDE.  
Jefe de la Unidad de Administración del Posgrado.  
Presente.

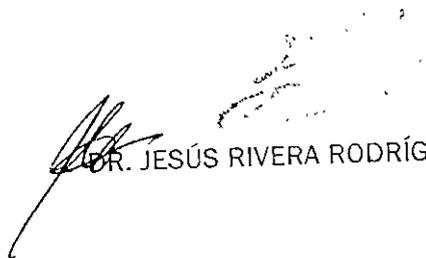
Me es grato informarle que el alumno M. EN C. NARCISO ANTONIO ACUÑA GONZALEZ presentará próximamente su examen para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas (Ingeniería Química) (Clave 582) ante el siguiente jurado:

Presidente:	Dr. Joan Genescá Llongueras (FQ)
Primer Vocal:	Dr. Julio Alberto Juárez Islas (IIM)
Segundo Vocal:	Dr. Benjamín Valdez Salas (UABC)
Tercer Vocal:	Dr. Enrique Augusto Martínez Martínez (IMICORR)
Secretario:	Dr. Jorge Uruchurtu Chavarín (IIE)
Primer Suplente:	Dr. José María Malo Tamayo (IIE)
Segundo Suplente:	Dr. Benjamín Ortega Morales (UA Camp.)

Sin otro particular de momento, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

Atentamente  
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"  
Ciudad Universitaria, D. F., 6 de junio de 2001.

El Coordinador

  
DR. JESÚS RIVERA RODRÍGUEZ

C.c.p. Integrantes del Jurado.  
C.c.p. Departamento de Control Escolar de la Facultad de Química.  
C.c.p. Interesado.  
\*ggm.

.....y preguntó: Señor,  
Tú me dijiste que una vez que decidiera seguirte  
Caminarías siempre a mi lado; pero he notado  
Que en los momentos más difíciles de mi vida  
Sólo hay una serie de huellas.  
No comprendo por qué cuando más  
Te necesitaba, Tú me dejabas solo.

El Señor contestó:  
Hijo mío, te amo y nunca te he abandonado.  
En tus momentos de prueba y sufrimiento,  
Cuando tu solo ves una serie de huellas,  
Era entonces que yo te llevaba en mis hombros.

***Autor desconocido***

## DEDICATORIA

Este trabajo de 5 años, se lo dedico a mis tres grandes amores: **Analiz, Mau y Alex**, por todo el tiempo que no estuve con ustedes, por la paciencia que tuvieron, por su apoyo, comprensión y sobre todo por el amor que siempre me han brindado.

A mi Madre Gladys, a mi Padre Narciso y a mis hermanas y hermano: Gladys, Vanessa, Deysi, Mariela y Luis.

A Dios y a nuestra Señora de Guadalupe, por que siempre he recibido más de lo que merezco.

## AGRADECIMIENTOS

A mis amigos:

Katy, Otto, Jorge Antonio, Tezo, Marisol, Martita, Carlos, Manuel, Mario, Claudia, Mónica, Benjamín Valdez, David, Arturo, Félix y Familia González Sánchez. En forma especial al P. Eamonn.

A mis compañeros del Mayab:

Carmita, Guillermo H., Caroline, Cristy, Luciano, Sergio, Gabriel, Juan Antonio, Leonor, Bety, Alejandrina, Vicente, Sarita, Eric, Mildred, Magali, Fernando, a los Raúles, Jorge, Rubí, Martita Alvarez, Alice, Doña. Carmita, Fco. Otero, Enrique Cohegrus y Anette. A mis alumnos, estudiantes de tesis, gente de limpieza, mantenimiento y jardineros.

A mis compañeros de la UAC:

Mary, Don Felipe, Manuel, Luis, Miguel, Víctor, Javier, Alba, Manuel Mendoza, CP. Lara, Ing. Javier Cú Espejo, Prof. Schorr y Julio Sánchez.

A mis amigos del IT de Mérida y UABC:

Dr. Pedro Herrera, Ing. Jorge Espinosa, Ing. Gonzalo López, Héctor, Armando, Nabor y Antonio.

A Paty Vargas, Dr. Jesús Guzmán, Dr. Enrique Martínez, Dr. Joan Genescá, Dr. Jorge Uruchurtu, Dr. Julio Juárez, Dr. José Ma. Malo, Dr. Fco. Javier, Carlitos y Rosy.

# CONTENIDO

▪ RESUMEN	01
▪ INTRODUCCIÓN	03
▪ CAPÍTULO 1: ANTECEDENTES	08
1.1. TIPOS DE ESTRUCTURAS OFFSHORE	10
1.2. DISEÑO DE ESTRUCTURAS OFFSHORE	11
1.2.1. Corrosión Fatiga de Plataformas Tipo Jacket	11
1.2.2 Cargas Consideradas en el Diseño de Estructuras Offshore	12
1.3. FATIGA	15
1.3.1. Conducta Cíclica del Esfuerzo-Deformación de los Metales	17
1.3.2. Fluctuaciones del Esfuerzo y Acumulación del Daño	26
1.3.3. Concentración de Esfuerzos	27
1.4. FALLAS POR FATIGA	28
1.4.1. Iniciación de Grietas	28
1.4.2. Crecimiento de la Grieta	30
1.4.3. Tipos de Agrietamiento	32
1.5. MECÁNICA DE LA FRACTURA	34
1.5.1. Parámetros en la Punta de la Grieta	36
1.5.2. Conceptos de Mecánica de la Fractura para el Crecimiento de Grietas de Fatiga.	37
1.6. CORROSIÓN FATIGA	56
1.6.1. Agrietamiento por Corrosión y Esfuerzo	58
1.6.2. Corrosión Marina	59
1.6.3. Corrosión por Picaduras	60
1.6.4. Modelos de Corrosión Fatiga por Picaduras	67
1.6.5. Corrosión Inducida Microbiológicamente (CIM)	73
1.6.6. Variables de la Corrosión Fatiga en Agua de Mar	80
1.6.7. Aceros Empleados en Estructuras Marinas	82
1.7. EXPERIMENTOS DE CORROSIÓN FATIGA EN MEDIO MARINO	85
1.7.1. Respuesta de los Materiales a la Fatiga y a la Corrosión Fatiga	86
1.7.2. Mecanismos, Modelos y Patrones de Conducta	87
1.7.3. Datos de Corrosión Fatiga en Estructuras Offshore de Aceros	91
1 7.4. Revisión de la Resistencia a la iniciación de las Grietas	93

▪	<b>CAPÍTULO 2: METODOLOGÍA Y DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>	100
2.1	DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE UNA MÁQUINA PARA ENSAYOS DE FATIGA	100
2.2.	DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA DE AGUA DE MAR	101
2.2.1	Diseño de las Probetas.	107
2.3.	DESCRIPCIÓN DE LOS ENSAYOS Y ANÁLISIS	110
2.4.	CARACTERIZACIÓN DEL ACERO DE LLEGADA	111
2.4.1.	Pruebas electroquímicas.	112
2.4.2.	Pruebas Mecánicas.	113
2.5.	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	114
2.5.1.	Preparación de la Superficie de las Probetas sin Carga	114
2.5.2.	Preparación de la Superficie de las Probetas Bajo Carga Cíclica	114
2.5.3.	Pruebas Electroquímicas.	115
2.5.4.	Medición de Parámetros Físico-químicos.	116
2.5.5.	Análisis Microbiológicos y Bioquímicos.	116
2.5.6.	Ensayos de Tensión	117
2.5.7.	Análisis de Superficie después de la Exposición	118
▪	<b>CAPÍTULO 3: RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	119
3.1.	CONDICIONES EN AUSENCIA DE CARGA	119
3.1.1.	Potencial de Corrosión en el Tiempo	119
3.1.2.	Parámetros Físico-Químicos de los Medios Utilizados	120
3.1.3.	Observaciones por MEB y su Relación con los Análisis Bioquímicos y Microbiológicos.	121
3.1.4.	FTIR	125
3.1.5.	Técnicas Electroquímicas	126
3.2.	CONDICIONES CON CARGA	134
3.2.1.	Resultados de los Ensayos Mecánicos Realizados al Acero en Condiciones de Llegada	134
3.2.2.	Determinación del Límite de Fatiga y Tiempo de Vida en Función de los Cálculos Teóricos.	134
3.2.3.	Potencial de Corrosión en el Tiempo	135
3.2.4.	Técnicas Electroquímicas y MEB	137
3.2.5.	Ensayos Mecánicos y su Relación con los Análisis Microbiológicos y Bioquímicos	153

3.2.6.Mecanismos de Agrietamiento	155
3.2.7.Evaluación de las Picaduras como Iniciadores de Grietas	160
3.2.8.Análisis de las Picaduras como Grietas Afectivas	162
▪ <b>CAPÍTULO 4: CONCLUSIONES</b>	173
▪ <b>SUGERENCIAS</b>	177
▪ <b>REFERENCIAS</b>	178
▪ <b>ANEXO I: CARACTERIZACIÓN DE LA PROBETA PARA ENSAYOS DE FATIGA</b>	192
▪ <b>ANEXO II: CÁLCULO DE LA DEFLEXIÓN DE LA PROBETA MEDIANTE LA ECUACIÓN DE LA ELÁSTICA</b>	195
▪ <b>ANEXO III: ESTIMACIÓN TEÓRICA DEL LÍMITE DE FATIGA AL AIRE Y EL TIEMPO DE VIDA</b>	199
▪ <b>ANEXO IV: DIAGRAMA DE LA MÁQUINA PARA ENSAYOS DE CORROSIÓN-FATIGA</b>	205
▪ <b>ANEXO V: EVALUACIÓN DE SENSITIZACIÓN DEL ACERO UNS S31603 UTILIZANDO LA TÉCNICA DE REACTIVACIÓN POTENCIODINÁMICA CON DOBLE CICLO</b>	209

## RESUMEN

En el presente trabajo se estudió la influencia de la formación del biofilm sobre la resistencia a la fatiga del acero inoxidable UNS S31603 en agua de mar bajo condiciones de esfuerzo cíclico a flexión, a una frecuencia de 0.17 Hz y una relación de esfuerzos  $R = 0$ . Se hizo uso de las técnicas de Ruido Electroquímico, Curvas de Polarización Cíclicas y mediciones del potencial de corrosión en el tiempo. Así mismo, se realizó el análisis y caracterización del biofilm mediante la técnica de Infrarrojo (FTIR), de métodos bioquímicos y microbiológicos. Por medio de SEM se observaron las condiciones superficiales al final de los ensayos. Los resultados mostraron que los biofilms desarrollados sobre la superficie del acero en medio marino natural, son ligeramente más abundantes y densos que en laboratorio. La interacción de los microorganismos con el acero, originó la formación de picaduras, donde las grietas nuclearon y crecieron en forma intergranular. Lo anterior se sugiere como la causa de la disminución en las propiedades mecánicas del acero en ~20 % después de 15 días de experimentación, bajo una amplitud de esfuerzo de 140 MPa, respecto a las propiedades de llegada. En el seguimiento realizado con la técnica de ruido electroquímico, se aprecia una buena correlación entre las características de las transitorias en potencial y corriente con el desarrollo de grietas, las cuales son asociadas con el proceso de agrietamiento intergranular superficial.

## ABSTRACT

This work aimed at studying the influence of biofilm development upon the corrosion fatigue resistance of stainless steel UNS S31603 exposed to seawater using bending cyclic loading at a frequency of 0.17 Hz and a stress ratio of  $R=0$ . The electrochemical techniques such as electrochemical noise, polarization curves and corrosion potential measurements were also carried out. The biofilm was characterized using Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR), biochemical and microbiological methods. SEM analyses were used to determine the specimen surfaces conditions at the end of the trials. The results showed that biofilms growing on surfaces exposed to the natural environment are slightly more abundant and dense than the ones observed in laboratory. The interaction of the microorganisms with the steel, led to the formation of

pits, where the cracks initiated and grew showing an intergranular morphology. This last fact is suggested as the most likely cause of the decrease in the mechanical properties observed in probes of steel (~20%) after 15 days of experimentation, under a stress amplitude of 140 MPa, compared to the initial steel properties. The electrochemical noise technique analysis showed a good correlation between the characteristics exhibited by the transitory in potential and current with the development of cracks on the steel surfaces.

## INTRODUCCIÓN

Se ha observado que las estructuras construidas con materiales de ingeniería se deterioran al ser expuestas a un medio agresivo, acortándose su tiempo de vida útil. La corrosión genera daños que pueden poner en riesgo la capacidad de operación de estructuras, equipos electrónicos, plataformas petroleras o plantas nucleares, entre otras; generando pérdidas de los recursos naturales y daños al medio ambiente.

Se han realizado muchos intentos por estimar los costos de los daños causados por la corrosión que impactan directamente en la actividad económica del país. Estos deben incluir los costos incurridos en sistemas de protección, mantenimiento, reparación ó cambio de partes dañadas.

El Golfo de México es la zona geoeconómica más importante de nuestro país, ya que de sus litorales se extrae aproximadamente el 90% de la producción nacional total de petróleo, además de otras actividades de gran peso, como la generación de energía eléctrica, la agricultura, la pesca y el turismo entre otras, que cuentan con una vasta infraestructura para su desarrollo. En la Sonda de Campeche se encuentran instaladas alrededor de 300 estructuras marinas y más de 1,500 km. de tuberías submarinas, además de diversas boyas tanto fijas como flotantes.

La Sonda de Campeche representa un capítulo excepcional dentro de la actividad petrolera en México. La constante evolución de esta zona ha llevado a México a ser uno de los principales productores de crudo a nivel mundial, siendo PEMEX como empresa, la quinta en esta categoría.

Datos al 1ro. de enero de 1996 revelan que la Región Marina que abarca la Sonda de Campeche contiene el 46% del total de las reservas nacionales de hidrocarburos; el 56% del aceite; el 43 del condensado y 17% del gas seco.

Del presupuesto autorizado de inversión programable a PEMEX para el 2001, que asciende a \$3,139 Millones de Pesos (MP), sólo el 29% fue designado a inversión en sectores estratégicos, mientras que el 71% se utilizará para gastos operacionales, de lo cual, la mayor parte de este último porcentaje será para mantenimiento. Por lo tanto si se

en el Golfo de México, se favoreció la pronta colonización y formación de ataques localizados sobre la superficie del acero, que al compararse con ensayos similares en el Mar de la Bretaña francesa, estableció una mayor agresividad de las aguas del Golfo de México debido a la reducción en los tiempos de aparición de picaduras a potenciales de picado por debajo de los reportados en el mar de Brest.

Estas picaduras, desarrolladas sobre la superficie de las estructuras de acero y bajo condiciones de cargas mecánicas inducidas por el medio, juegan un papel determinante en la reducción de la vida del componente o estructura. El desarrollo de discontinuidades superficiales, como las picaduras, y la presencia de esfuerzos mecánicos cíclicos origina la iniciación de grietas debido a la formación de un gradiente de esfuerzos en la vecindad de la discontinuidad. Las picaduras actúan como concentradores de esfuerzos, los cuales son sitios donde puede iniciarse y propagarse una grieta cuando el valor de intensidad de esfuerzos umbral  $\Delta K_{th}$  es superado debido a un incremento en la magnitud de los esfuerzos locales, reduciendo así los tiempos de iniciación de las mismas.

En este aspecto, el papel de la frecuencia es determinante, ya que a baja frecuencia y baja amplitud de esfuerzo, se permitirá un mayor tiempo de interacción entre el metal y el electrolito en el interior de la grieta, causando un mayor daño por fatiga. Cambiando la frecuencia de carga, invariablemente se afectaría la velocidad de deformación en la punta de la grieta y el tiempo efectivo de carga.

## **HIPÓTESIS**

Los microorganismos tienen un efecto significativo en la resistencia a la fatiga de aceros expuestos en agua de mar, ya que los tiempos de iniciación de grietas se reducen por la presencia de picaduras sobre la superficie del acero.

## **OBJETIVO GENERAL**

Determinar la influencia de la actividad microbiológica sobre el comportamiento y resistencia a la corrosión fatiga en un acero inoxidable austenítico, clasificación UNS S31603, expuesto al agua de mar de clima tropical.

## **OBJETIVOS PARTICULARES**

Diseñar y construir una máquina para ensayos de corrosión fatiga que permita simular las condiciones de carga cíclica y efecto del medio ambiente.

Determinar los mecanismos de iniciación de grietas originadas por corrosión-fatiga, simulando las condiciones físico-químicas, biológicas y mecánicas que prevalecen en la Sonda de Campeche.

Determinar el tiempo de iniciación de picaduras y crecimiento de las grietas mediante la técnica de Ruido Electroquímico.

Analizar la influencia del esfuerzo mecánico cíclico sobre el desarrollo del biofilm mediante técnicas microbiológicas y bioquímicas.

# CAPITULO 1. ANTECEDENTES

La demanda en la explotación y producción de petróleo y gas, fuentes naturales de energía, ha crecido mundialmente en las últimas décadas, lo que ha obligado a su búsqueda en aguas profundas y en medios ambientes hostiles. Como consecuencia de esta búsqueda, la exploración y explotación de fuentes de energía, han promovido innovaciones y desarrollos en la forma de las estructuras, equipo tecnológico, inspección, nuevas técnicas de reparación y la creación de nuevos campos económicos. La provisión de reservas de petróleo en el mundo se estima en alrededor de 70 billones de toneladas, más cerca de 80 trillones de metros cúbicos de gas natural. El petróleo y el gas continuarán como las fuentes de energía más importantes en el siglo XXI. Bajo estas situaciones, el uso de estructuras offshore (de mar adentro) se vuelve inminente. Como ha puntualizado Marshall <sup>[3]</sup>, la vida prolongada de estas estructuras sujetas a fatiga ( $N_f > 10^6$  ciclos para alcanzar la falla) llega a ser una muy importante consideración en el diseño de plataformas fijadas en condiciones extremas, ya que el historial de la aplicación de los esfuerzos cíclicos tiene un extenso número de variaciones en el tiempo.

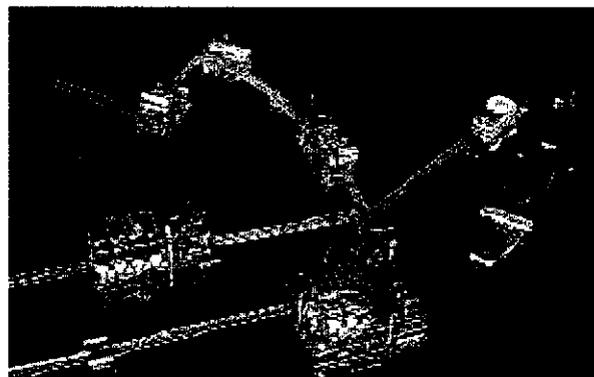
Las características de los mares de baja y gran profundidad han forzado el desarrollo de nuevos tipos de estructuras fabricadas de acero y concreto. La figura 1 muestra plataformas instalada por la empresa Japan National Oil Corporation (JNOC). Esta empresa japonesa tiene sistemas de exploración y producción en Oriente Medio, en la ex Unión Soviética (C.E.I.), Africa, Europa, Asia y Oceanía y en América del Norte y del Sur.



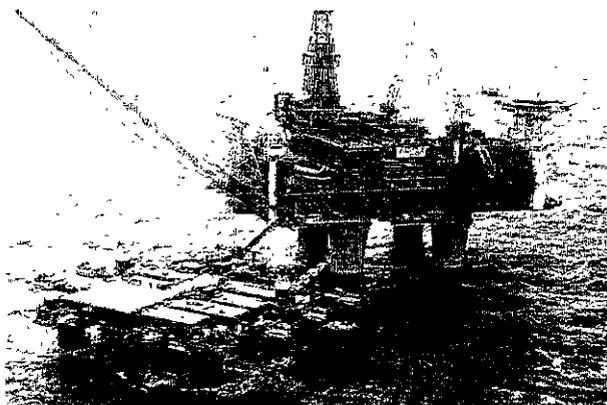
Figura 1. Sistema de Plataformas de la Compañía JNOC

En el Golfo de México, se visualizó un desarrollo espectacular en estructuras offshore desde hace aproximadamente medio siglo; la región de mar profundo en las costas de Norteamérica fue pionera en el desarrollo de estructuras offshore. Este es un medio ambiente de agresividad moderada y altura máxima de oleaje de alrededor de 22 m, donde se instaló la primera estructura para trabajar a profundidades de 300 m. De las plataformas tipo Jacket instaladas en esta región se encuentran la *Bullwinkle* (412 m), construida e instalada de una sola pieza, la plataforma *Jolliet* (537 m) de patas de acero a tensión y la *Auger*, instalada a una profundidad de 872 m.

Dentro del campo petrolero, los desarrollos en el Mar del Norte son importantes en aplicaciones en aguas turbias, mientras las aplicaciones en el Golfo de México son pioneras en aguas profundas.



(a)



(b)

**Figura 2. Plataformas instaladas en la Sonda de Campeche (a) y en el Mar del Norte (b).**

## 1.1 TIPOS DE ESTRUCTURAS OFFSHORE

Las estructuras offshore deben experimentar un movimiento mínimo para proveer un lugar de trabajo estable durante las operaciones, tales como, perforación y producción de petróleo. Estas estructuras son generalmente construidas de acero, concreto o una combinación de ambos, a las cuales se les denomina comúnmente como "construcción híbrida". La primera plataforma petrolera offshore se construyó en el Golfo de México, cerca de la costa de Louisiana en 1947 a 6 m de profundidad. Desde entonces, aproximadamente más de 10,000 estructuras offshore de varios tipos, funciones y tamaños han sido construidas mundialmente, de las cuales 2,000 son principalmente plataformas.

Numerosas categorías de estructuras offshore se han desarrollado en los últimos 30 años, las cuales pueden ser clasificadas en cuatro grupos principales: estructuras de acero tipo Jacket, plataformas de concreto ancladas por gravedad (CAG), estructuras del ártico y plataformas de tipo adaptable (compliant platforms). Cada tipo de estructura se usa para una aplicación particular dependiendo de las necesidades, las condiciones del sitio de trabajo, la profundidad del mar y las condiciones climáticas. Las estructuras offshore están sujetas a una gran cantidad de cargas gravitatorias y fuerzas cíclicas del medio ambiente además de la corrosión y las incrustaciones marinas. Entre las estructuras offshore más importantes se encuentran las plataformas semisumergibles, plataformas de patas a tensión, las jack-up, las de tripie y las de torre articulada.

La instalación de la primera estructura de acero tipo jacket en el Golfo de México en 1947 marcó la pauta para el uso de plataformas offshore tubulares soldadas. Desde entonces, la industria offshore ha visto la evolución en el diseño de este tipo de plataformas. Actualmente, más de 3,700 plataformas de acero instaladas mar adentro son operadas mundialmente, siendo localizadas predominantemente en el Golfo de México, Mar del Norte, Alto Bombay y en el Ártico. La mayoría de las estructuras offshore son estructuras de acero con miembros soldados de sección transversal circular. La razón de su popularidad se debe a su excelente resistencia mecánica y por que ofrecen un área mínima de oposición a las fuerzas del viento y del oleaje. También exhiben flexibilidad en el diseño, propiedades hidrodinámicas y ventajas económicas debido a su peso reducido.

## 1.2 DISEÑO DE ESTRUCTURAS OFFSHORE

La fatiga es un factor importante a considerar en el diseño de los JACKETS de acero en plataformas instaladas mar adentro (Offshore). Las estructuras offshore están sujetas a tipos repetitivos de carga debido a las condiciones ambientales severas, tales como oleaje, viento y corrientes. Estas estructuras están sujetas a más de 100 millones de ciclos durante su vida de trabajo, siendo la frecuencia de carga de alrededor de 0.17 Hz. El problema es más severo en las zonas de concentración de esfuerzos, como en el caso de las juntas. El medio corrosivo es un problema adicional que acelera la falla de la misma. En 1980, en el Mar del Norte, la plataforma semisumergible "*Alexander Keilland*" colapsó, originando la pérdida de 123 vidas y equipo.

### 1.2.1 Corrosión Fatiga en Plataformas Tipo JACKET.

En las plataformas tipo Jacket los problemas son más severos debido a la aplicación de soldaduras en el acero tubular. El factor de concentración de esfuerzos ( $K_t$ ) en este tipo de juntas puede ser tan alto como 20, dependiendo de la geometría de la junta, el tamaño del elemento y el tipo de carga. La acción adicional de medio corrosivo disminuye la resistencia a la fatiga de estas estructuras.

En el diseño de estructuras offshore tipo jacket, la consideración del daño por corrosión fatiga se torna significativa, debido a la naturaleza estocástica de la acción del oleaje y la hostilidad del medio sobre la estructura. Las limitaciones en el tamaño del componente, tiempo y costo restringen el desarrollo de pruebas reales sobre corrosión fatiga en medio ambiente marino. Realmente, la información obtenida de estructuras offshore en servicio es limitada, ya que datos como: la composición química del medio que rodea la estructura (incluyendo las colonizaciones de macro y microorganismos), el historial de las cargas (intervalo de esfuerzos y la frecuencia de su aplicación), el grado de protección catódica, las concentraciones de oxígeno disuelto, los valores de pH, temperatura y el proceso de manufactura (soldaduras) que son varios de los factores de gran influencia sobre la conducta a la corrosión fatiga presentada por la estructura no son de fácil acceso. Los datos obtenidos de la literatura difieren mucho, incluso, son en su mayoría contradictorios, dando pie a que la interpretación de los datos disponibles se vuelva complicada.

Las tres etapas de la vida de un componente estructural sometido a fatiga son: la iniciación de la grieta, su propagación y su falla final. Se ha comprobado <sup>[4]</sup> que el medio

marino tiene una fuerte influencia sobre estos tres estados, por lo que la vida del componente en este medio se reduce aproximadamente al 50% comparado con su vida en un medio inerte. Una adecuada aplicación de la protección catódica será una práctica necesaria para incrementar la vida de los componentes en servicio en agua de mar.

### **1.2.2 Cargas Consideradas en el Diseño de Estructuras Offshore**

Los parámetros más importantes en el diseño de estructuras offshore son: el tamaño del yacimiento, la profundidad del mar, y las condiciones ambientales. La decisión de abrir un campo de explotación depende de su tamaño, su extensión y profundidad, también de la capacidad de producción, ya que el tiempo de vida del campo a considerar depende de la recuperación de las reservas. El criterio económico, combinado con las condiciones ambientales y datos geotécnicos afectan la selección del sistema y las dimensiones principales (tipo de plataforma, método de extracción del crudo, almacenaje, etc.). Mientras en los casos individuales, la construcción, tránsito, instalación, operación y desmantelamiento son también significativos.

En el diseño de estructuras offshore, las fuerzas horizontales son en general aproximadamente 10 veces mayores que las encontradas en estructuras instaladas en tierra (onshore), produciendo momentos flexionantes y torsionantes, como las fuerzas promovidas por el oleaje que actúan cercanas a la superficie del agua. Las dimensiones de la estructuras dependen críticamente de las condiciones marinas, pudiendo ser el diseño dominado por los picos de carga y por la resistencia a la fatiga. Una vez completado el análisis de selección y diseño, la plataforma o estructura offshore debe comportarse satisfactoriamente bajo condiciones de servicio y con seguridad durante casos imponderables como condiciones ambientales extremas y accidentes.

Las plataformas no deben sufrir un colapso progresivo en el caso de temblores, impactos con témpanos de hielo, tormentas extremas o incluso colisiones con navíos. Las plataformas deben soportar las típicas cargas repetidas del medio marino, por ejemplo: debe experimentar durante su vida de servicio  $2 \times 10^8$  ciclos de carga promovido por el oleaje. Las cargas verticales que actúan sobre la estructura, las cuales inicialmente son cargas muertas, pueden ser estimadas con razonable exactitud, sin embargo existe una gran incertidumbre cuando se desea estimar las cargas horizontales. En general, la magnitud de las cargas horizontales varían alrededor del 35% de las cargas verticales. La

figura 3 muestra las diferentes cargas que actúan sobre la estructura offshore. Las cargas que actúan sobre la plataforma pueden ser agrupadas en operacional o funcional y cargas ambientales.

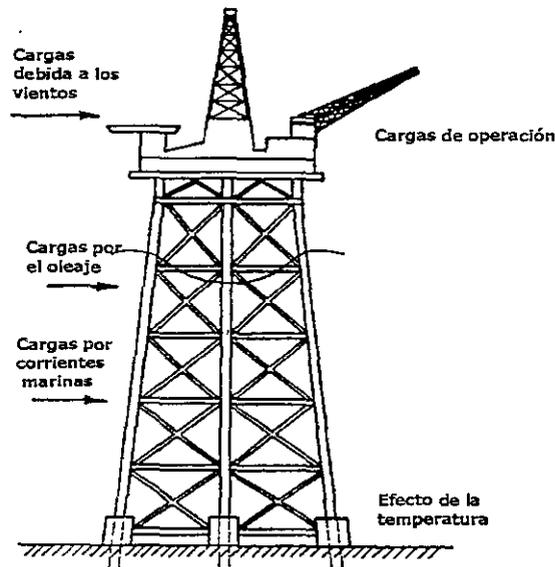


Figura 3. La ilustración muestra las diferentes cargas que actúan sobre la plataforma

Las operacionales pueden ser las cargas estáticas, tanto constantes como variables y las movibles o dinámicas producidas por las actividades de perforación, módulos de producción, suplementos, fluidos, gente, grúas, etc. Todas las fuerzas externas se consideran cargas funcionales (reacción de los soportes y fuerzas de empuje o sustentación). Las cargas ambientales son debidas al viento, oleaje, marea, corrientes, temperatura, formación de hielo, sedimentos marinos, micro y macroorganismos y temblores. Estas fuerzas son de naturaleza irregular, por lo que las cargas escogidas durante el diseño no deben ser menores que las cargas más severas reportadas en un período de 100 años.

Puesto que muy poca información está disponible, en cuanto a la relación de los esfuerzos calculados y los reales, es imposible determinar la validez de cualquier método utilizado para el cálculo de las condiciones y estado de esfuerzos presentes en los diversos equipos y estructuras que constituyen las plataformas marinas. Uno de los criterios más utilizados es el de criterio de 100 años de tormenta, en el cual se consideran las condiciones máximas de altura de la onda (ola), número de ondas y

esfuerzos producidos <sup>[5]</sup>, el cual se resume en las tablas 1, 2 y 3 para diferentes mares en el mundo:

**Tabla 1. Condiciones Máximas de Altura de la Onda.**  
Criterio de diseño de una tempestad a 100 años

Caso de tormenta (Área)	1 Malasia	2 Golfo Pérsico	3 Golfo de México	4 Mar del Norte Meridional	5 Mar del Norte Medio	6 Mar del Norte Septentrional
Altura máxima de olas (metros)	10	11	12	15	23	31
Máxima ráfaga de viento por min. (en nudos)	62	53	74	100	100	100
<b>Relación de severidad comparada con:</b>						
Malasia	1.00	0.92	1.15	1.56	1.83	2.08
Golfo Pérsico	1.09	1.00	1.25	1.70	2.00	2.27
Golfo de México	0.87	0.80	1.00	1.36	1.60	1.82
Mar Meridional Norte	0.64	0.59	0.73	1.00	1.17	1.33
Mar Medio Norte	0.54	0.50	0.63	0.86	1.00	1.14
Mar Septentrional Norte	0.48	0.44	0.55	0.75	0.88	1.00

**Tabla 2. Altura y Número de Ondas.**

Atualización de altura de la ola para el criterio de 100 años de tormenta. (Altura en metros).

Número de olas	Malasia	Golfo Pérsico	Golfo de México	Mar del Norte Meridional	Mar del Norte Medio	Mar del Norte Septentrional
10 <sup>1</sup>	1	1	1	1	1	1
10 <sup>2</sup>	2	3	3	3	4	5
10 <sup>3</sup>	4	4	4	5	7	9
10 <sup>4</sup>	5	5	6	7	10	14
10 <sup>5</sup>	6	7	7	9	13	18
10 <sup>6</sup>	8	8	9	11	17	22
10 <sup>7</sup>	9	9	10	13	20	26
10 <sup>8</sup>	10	11	12	15	23	30

Nota.- Asuma unos 10 minutos máximo de tormenta durante 100 años

**Tabla 3. Número de Ondas y Esfuerzos Producidos**

Anualización de la altura de la ola para el criterio de 100 años de tormenta. (Esfuerzo en MPa).

Número de olas	Malasia	Golfo Pérsico	Golfo de México	Mar del Norte Meridional	Mar del Norte Medio	Mar del Norte Septentrional
$10^7$	25	23	21	17	11	8
$10^6$	50	53	48	41	39	37
$10^5$	75	76	74	70	66	64
$10^4$	100	101	101	91	94	93
$10^3$	132	130	128	124	121	122
$10^2$	157	154	154	153	152	151
$10^1$	182	177	180	182	179	178
$10^0$	207	207	207	207	207	207

En los últimos años, el uso de aceros de alta resistencia en muchas aplicaciones de estructuras offshore se han incrementado. El uso de estos nuevos aceros estructurales, con esfuerzos de cedencia entre 350 a 700 MPa, se ha vuelto muy común. El interés de preservar toda esta infraestructura ha llevado al estudio y comprensión del fenómeno de corrosión fatiga, basado en el comportamiento mecánico de las estructuras ante las cargas impuestas por el medio y la acción de un medio agresivo. Es importante entender los conceptos de fatiga, corrosión marina y el efecto sinérgico de la fatiga y el medio agresivo que derivan en el fenómeno de corrosión fatiga.

### 1.3 FATIGA

La fatiga es un cambio estructural de tipo progresivo, localizado y permanente que ocurre en los materiales sujetos a esfuerzos y deformaciones fluctuantes que pueden dar como resultado el agrietamiento o la fractura después de un número suficiente de fluctuaciones. Las fracturas por fatiga son causadas por la acción simultánea de esfuerzos cíclicos, esfuerzos de tensión y deformación plástica. Si cualquiera de estos tres no está presente, el agrietamiento por fatiga no se iniciará y por ende no se propagará alguna grieta. Los esfuerzos cíclicos inician la grieta y el esfuerzo de tensión produce el crecimiento de la grieta (propagación). La resistencia a la fatiga de un componente o estructura está directamente relacionada con las propiedades del material, la geometría del concentrador de esfuerzos, las condiciones superficiales, presencia de picaduras debidas a corrosión, descarburización, el estado de esfuerzos residuales y las condiciones de carga cíclica. La resistencia a la fatiga de un componente puede ser en

ocasiones sorprendentemente baja, en la cual los datos obtenidos de una prueba de tensión, desafortunadamente, no indican que tan bajo puede ser.

En forma general el proceso de fractura por fatiga puede ser dividida en cuatro etapas (figura 4) :

- (i) iniciación de grietas
- (ii) crecimiento de la grieta en planos donde el valor del esfuerzo cortante es elevado (estado I)
- (iii) crecimiento de la grieta en planos sujetos a elevados valores de esfuerzo de tensión (estado II)
- (iv) fractura del componente

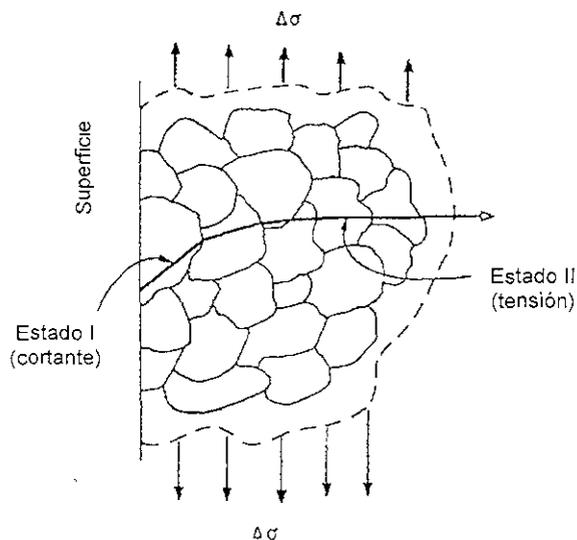


Figura 4. La imagen muestra las etapas del proceso de fractura.

La vida a la fatiga de cualquier probeta o estructura se refiere al número de ciclos esfuerzo (o deformación) requeridos para causar la falla ( $N_f$ ). Este número de ciclos está en función de muchas variables, incluyendo el nivel de esfuerzos, el estado de esfuerzos, la forma de carga cíclica, el medio ambiente, y las características metalúrgicas (composición química y microestructural) del material. El agrietamiento por fatiga normalmente se presenta a esfuerzos cíclicos inferiores al esfuerzo de cedencia del material, calculado a partir de las pruebas esfuerzo-deformación ( $\sigma$ - $\epsilon$ ).

### 1.3.1 Comportamiento Cíclico bajo Esfuerzo - Deformación de los Metales

Los metales tienen un comportamiento metaestable bajo la aplicación de cargas cíclicas. La aplicación de deformaciones plásticas en forma repetida altera drásticamente la respuesta al esfuerzo-deformación de los metales. Dependiendo de las condiciones iniciales del metal (templado y revenido o en estado de recocido) y las condiciones de prueba, el metal puede exhibir las siguientes conductas:

- a) endurecimiento cíclico
- b) ablandamiento cíclico
- c) ser cíclicamente estable
- d) o presentar una conducta mixta (ablandamiento o endurecimiento dependiendo del intervalo de la deformación)

Para explicar estos fenómenos, consideremos los siguientes dos casos, en los cuales se aplican esfuerzos cíclicos reversibles y donde la deformación total media es controlada (figura 5).

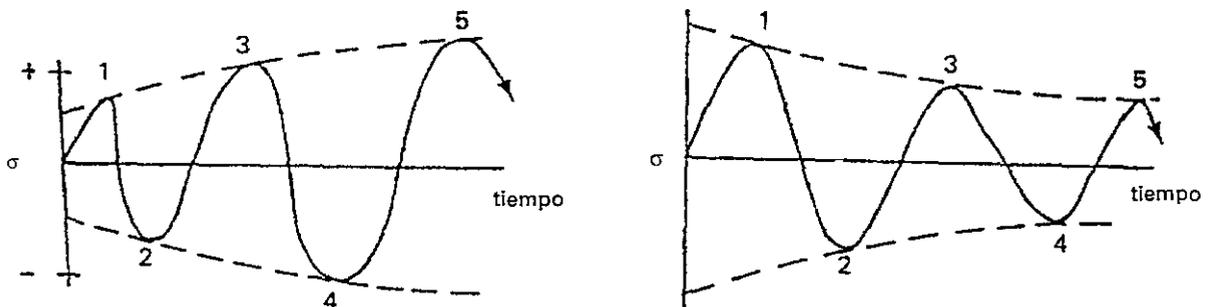


Figura 5. Comportamiento cíclico de los metales. (a) endurecimiento por deformación cíclica y (b) ablandamiento por deformación cíclica.

Si el esfuerzo requerido para generar la deformación se incrementa bajo subsecuentes aplicaciones del esfuerzo en forma reversible, el metal sufrirá un *endurecimiento cíclico* (figura 5 a). Con esto, el material será mucho más duro y por tanto su esfuerzo de cedencia y último a la tensión, obtenidos en una prueba  $\sigma$ - $\epsilon$ , se verán incrementados. Este comportamiento, el *endurecimiento cíclico*, es característico de metales o aleaciones en estado de recocido.

Ahora, si bajo las condiciones de deformación controlada, el esfuerzo requerido para promover la deformación disminuye bajo subsecuentes aplicaciones del esfuerzo en forma reversible, el metal sufre un ablandamiento. Este fenómeno se conoce como *ablandamiento cíclico* (figura 5b). El comportamiento es característico de metales o aleaciones que fueron trabajados en frío. Durante el *ablandamiento cíclico* las propiedades mecánicas de resistencia a la cedencia, el esfuerzo último a la tensión y endurecimiento, disminuyen.

Así, a través del endurecimiento y ablandamiento cíclico se puede obtener un nivel de resistencia intermedia, el cual representa las condiciones de estabilidad cíclica. Algunos metales son cíclicamente estables, con lo cual las propiedades obtenidas de las pruebas de  $\sigma$ - $\epsilon$  describen adecuadamente su respuesta cíclica. Esta condición de estabilidad cíclica se alcanza usualmente entre el 20 y el 40 % de la vida total de fatiga, ya sea bajo condiciones de endurecimiento o ablandamiento del material. Esta conducta cíclica de los metales puede ser descrita en términos de la histéresis de esfuerzo-deformación.

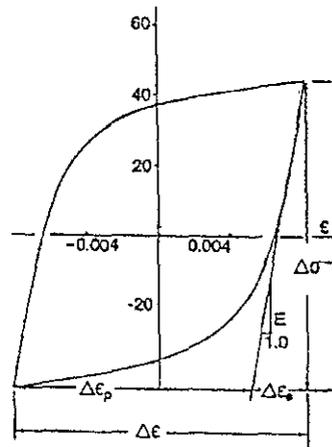


Figura 6. Histéresis de esfuerzo-deformación en los metales sujetos a cargas cíclicas

El ancho total de la histéresis es el intervalo total de la deformación,  $\Delta\epsilon$  y  $\epsilon_a$  es la amplitud de la deformación).

$$\Delta\epsilon = 2\epsilon_a \tag{1}$$



Se establece entonces la siguiente función:

$$\sigma_a = K' (\varepsilon_p)^{n'} \quad (4)$$

donde:

$\sigma_a$  = Amplitud del esfuerzo "estable"

$\varepsilon_p$  = Amplitud de la deformación plástica "estable"

$K'$  = Coeficiente de resistencia cíclica

$n'$  = Coeficiente de endurecimiento por deformación cíclica

La respuesta al esfuerzo-deformación cíclico del material es caracterizado por las siguientes propiedades:

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E} + \left( \frac{\sigma}{K'} \right)^{\frac{1}{n'}} \quad (5)$$

donde :

$E$  = Módulo de Young

Los valores de  $n'$  varían entre 0.1 a 0.2 con un valor promedio muy cercano a 1.5. En general, los metales que poseen un elevado coeficiente de endurecimiento por deformación llegarán a endurecerse cíclicamente, mientras los que poseen valores bajos de  $n$  se suavizarán cíclicamente. *Manson* <sup>[6]</sup> propuso otra manera de establecer la respuesta de los metales ante la aplicación de cargas cíclicas: si  $\sigma_{UTS}/\sigma_{0.2YS} > 1.4$  se espera un endurecimiento, y si  $\sigma_{UTS}/\sigma_{0.2YS} < 1.2$  se espera un suavizamiento en el metal. Si la razón de  $\sigma_{UTS}/\sigma_{0.2YS}$  se ubica entre 1.2. y 1.4, generalmente el metal será estable o podrá endurecerse o suavizarse.

donde:

$\sigma_{UTS}$  = Esfuerzo último a la tensión

$\sigma_{0.2YS}$  = Esfuerzo de cedencia en 0.2 %

**Curvas S-N.** Los resultados de la iniciación de las grietas de fatiga se representan en una gráfica como: esfuerzo máximo, esfuerzo mínimo, o amplitud del esfuerzo contra el número de ciclos,  $N$ , hasta alcanzar la falla, utilizando una escala logarítmica para el número de ciclos. El esfuerzo puede ser representado en la gráfica en forma logarítmica o lineal. Estos resultados dan origen a las curvas S-N.

El número de ciclos de esfuerzo que un metal puede resistir antes de alcanzar la falla se incrementa conforme el esfuerzo decrece. Para algunos metales de ingeniería como el acero y el titanio, las curvas S-N llegan a ser horizontales a cierto valor límite de esfuerzo. Por debajo de este valor de esfuerzo límite, conocido como límite de fatiga, el material puede durar un número infinito de ciclos sin fallar. Esta porción horizontal de la curva S-N representa el máximo esfuerzo que el metal puede soportar en un número infinito de ciclos con sólo el 50 % de probabilidad de falla, el cual es conocido como el límite de fatiga,  $\sigma_f$ . Los aceros de alta resistencia y las aleaciones no ferrosas no exhiben esta conducta, las curvas S-N para ellos continúan cayendo a una velocidad lenta a un elevado número de ciclos. Para estas aleaciones generalmente se reporta la resistencia a la fatiga en vez del límite de fatiga.

En las pruebas de laboratorio, el esfuerzo es aplicado cíclicamente entre un valor máximo y mínimo de tensión, o entre un valor máximo de tensión y un valor máximo de compresión. El esfuerzo máximo de compresión se considera como un esfuerzo de tensión negativo y se representa algebraicamente con el signo menos (-), y por lo tanto se le conoce como el esfuerzo mínimo ( $\sigma_{\min}$ ). Las pruebas pueden realizarse bajo carga cíclica axial de tensión-compresión, en flexión (rotacional o flexión reversible) y tensión pulsante. La nomenclatura utilizada en las pruebas está relacionada con la forma de aplicación del esfuerzo cíclico.

La razón de esfuerzos es la relación algebraica de dos valores específicos de esfuerzo en un ciclo de carga. Las dos razones de esfuerzo utilizadas son,  $A$ , que relaciona la amplitud del esfuerzo alternante con el esfuerzo medio ( $A = \sigma_a / \sigma_m$ ) y  $R$ , que relaciona el esfuerzo mínimo con el esfuerzo máximo ( $R = \sigma_{\min} / \sigma_{\max}$ ). Si el esfuerzo es completamente reversible la relación es  $R=-1$ ; si el esfuerzo es parcialmente reversible la relación varía  $-1 < R < 0$ ; si el esfuerzo es aplicado entre un valor de  $\sigma_{\max}$  y un valor de  $\sigma_{\min}$  igual a cero,  $R=0$ ; si el esfuerzo es dado entre dos esfuerzos de tensión  $0 < R < 1$ , y cuando  $R=1$ , indica

que no hay variación del esfuerzo relacionándose este estudio con cargas estáticas más que con fatiga.

La frecuencia y la forma de aplicación de los esfuerzos máximo y mínimo dan origen a un tipo de onda de carga que describe el comportamiento del esfuerzo en el tiempo (figura 8). De esta curva se pueden definir los tres tipos de esfuerzo,  $\sigma_m$ ,  $\sigma_r$  y  $\sigma_a$ , que juegan un papel importante en la resistencia del componente en fatiga y que caracteriza la trayectoria de la onda de carga durante un ciclo:

1) Esfuerzo medio:  $\sigma_m = \frac{1}{2} (\sigma_{\max} + \sigma_{\min})$ , teniendo un valor de cero en un ciclo reversible.

2) Rango de esfuerzo:  $\sigma_r = \sigma_{\max} - \sigma_{\min}$

3) Amplitud de esfuerzo:  $\sigma_a = \frac{1}{2} (\sigma_{\max} - \sigma_{\min})$  ó  $\frac{1}{2} \sigma_r$

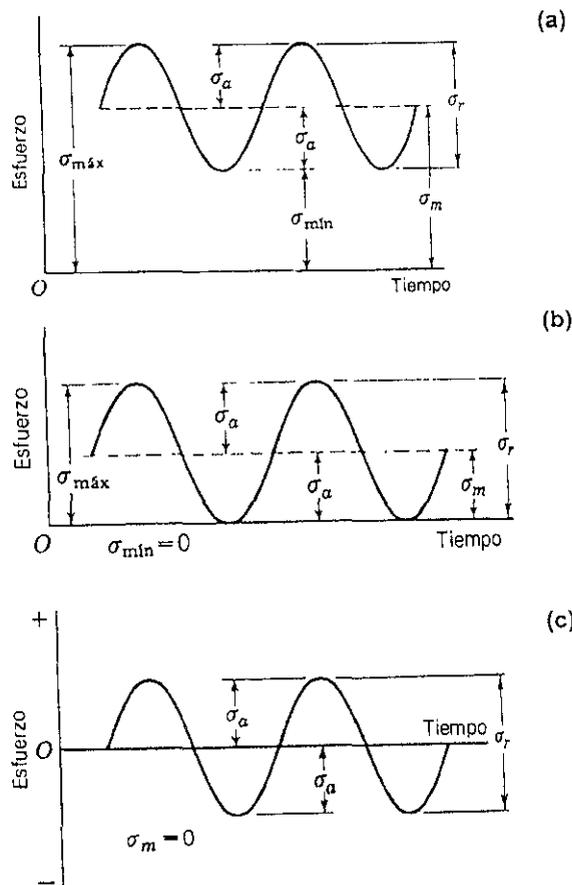


Figura 8. Algunas relaciones esfuerzo - tiempo. (a) Esfuerzo fluctuante sinusoidal, (b) esfuerzo repetido y (c) esfuerzo alternante sinusoidal con inversión completa.

Si se utiliza el valor de la amplitud de esfuerzo y el número de ciclos en una escala log-log, la gráfica tomará una forma lineal, con lo que la amplitud del esfuerzo puede ser relacionada con la vida del material ensayado.

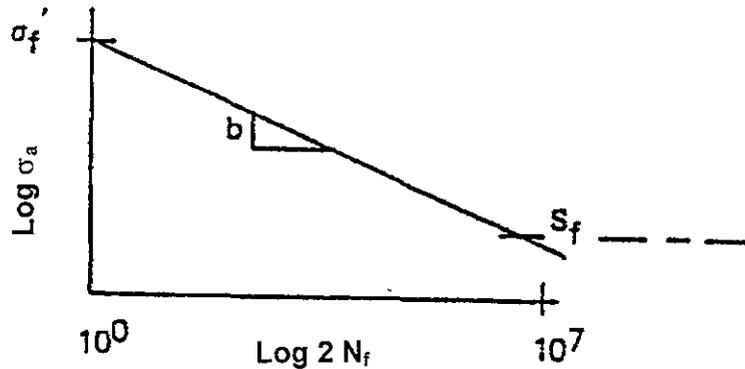


Figura 9. La gráfica muestra la relación lineal entre la amplitud de esfuerzo y el número de ciclos de carga.

$$\sigma_a = \sigma_f' (2N_f)^b \quad (6)$$

donde :

$\sigma_a$  = Amplitud del esfuerzo

$2N_f$  = Inversiones para la falla (1 rev. = 1/2 ciclo)

$\sigma_f'$  = Coeficiente de resistencia a la fatiga

$b$  = Exponente de resistencia a la fatiga(exponente de Basquin)

$\sigma_f'$  y  $b$  son propiedades de fatiga del material,  $\sigma_f'$  es aproximadamente a  $\sigma_f$ , y  $b$  varía entre  $-0.05$  y  $-0.12$ .

*Coffin y Manson* <sup>[7]</sup>, trabajando independientemente sobre un problema de fatiga térmica, encontraron que los datos de la vida del componente bajo deformación plástica podrían ser también linealizados por medio de las coordenadas log-log (figura 10).

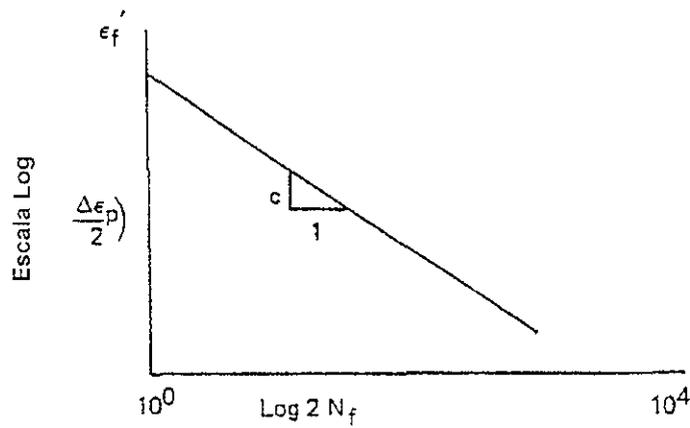


figura 10. Relación lineal entre la deformación y el número de ciclos

La vida del componente bajo deformación plástica puede también ser relacionada con el número de ciclos de la forma siguiente:

$$\frac{\Delta \varepsilon_p}{2} = \varepsilon_f' (2N_f)^c \quad (7)$$

donde :

- $\Delta \varepsilon_p/2$  = Amplitud de deformación plástica
- $2N_f$  = Inversiones para la falla (1 rev. = 1/2 ciclo)
- $\varepsilon_f'$  = Coeficiente de ductilidad de fatiga
- $c$  = Exponente de ductilidad de fatiga

$\varepsilon_f'$  y  $c$  son propiedades de fatiga del material,  $\varepsilon_f'$  es aproximadamente igual a  $\varepsilon_f$ , y  $c$  varía entre  $-0.5$  y  $-0.7$

La deformación total tiene dos componentes, deformación elástica y deformación plástica ( $\varepsilon = \varepsilon_e + \varepsilon_p$ ):

$$\sigma_a = \sigma_f' (2N_f)^b \quad \text{y} \quad \frac{\Delta \varepsilon_e}{2} = \frac{\sigma_a}{E} \quad (8)$$

Se puede obtener la siguiente relación:

$$\frac{\Delta \varepsilon_e}{2} = \frac{\sigma_f'}{E} (2N_f)^b \quad (9)$$

Sumando  $\Delta\varepsilon_e/2$  y  $\Delta\varepsilon_p/2$  obtenemos la ecuación:

$$\frac{\Delta\varepsilon}{2} = \frac{\sigma_f'}{E} (2N_f)^b + \varepsilon_f' (2N_f)^c \quad (10)$$

Esta ecuación es la fundamentación para la aproximación de la deformación cíclica a la fatiga la cual es llamada *relación deformación-vida*. Un parámetro importante se obtiene de la transición de la vida de fatiga ( $N_f$ ), la cual puede ser calculada:

$$2N_f = \left( \frac{\varepsilon_f' E}{\sigma_f'} \right)^{\frac{1}{b-c}} \quad (11)$$

Las pruebas de fatiga pueden ser realizadas a bajos ciclos ( $N < 10^3$  ciclos) o a ciclos altos ( $N > 10^3$  ciclos). Las pruebas a bajos ciclos se desarrollan con ciclos controlados de deformación elástica más deformación plástica, en vez de controlar la carga o los esfuerzos cíclicos.

**Efecto del Esfuerzo Medio sobre la Vida a la Fatiga.** El esfuerzo medio es una variable importante durante las pruebas de fatiga cuando se desea evaluar la respuesta de un material. La vida del componente generalmente disminuye conforme el nivel del esfuerzo medio ( $\sigma_m$ ) aumenta a un nivel de amplitud de esfuerzo dado. Para estimar cuantitativamente el efecto del  $\sigma_m$  sobre la vida de fatiga se han desarrollado relaciones empíricas como una alternativa [8].

Relación de Goodman  $\sigma_a = \sigma_{fat} \left( 1 - \frac{\sigma_m}{\sigma_{UTS}} \right)$  (12)

Relación de Gerber  $\sigma_a = \sigma_{fat} \left[ 1 - \left( \frac{\sigma_m}{\sigma_{UTS}} \right)^2 \right]$  (13)

Relación de Soderberg  $\sigma_a = \sigma_{fat} \left( 1 - \frac{\sigma_m}{\sigma_{ys}} \right)$  (14)

donde

$\sigma_a$  = amplitud del esfuerzo, donde  $\sigma_m \neq 0$

$\sigma_m$  = esfuerzo medio

$\sigma_{fat}$  = resistencia a la fatiga en términos de la amplitud del esfuerzo, donde  $\sigma_m = 0$

$\sigma_{UTS}$  = esfuerzo último a la tensión

$\sigma_{ys}$  = esfuerzo de cedencia

### 1.3.2. Fluctuación del Esfuerzo y Acumulación del Daño

La mayoría de los datos de fatiga se generan en condiciones de esfuerzo a amplitud y frecuencia constante, sin embargo estos resultados no son del todo reales comparados con los que pudieran presentarse durante el servicio. Muchas estructuras están sujetas a un intervalo de fluctuación de cargas durante su vida de servicio. El riesgo se presenta cuando se desea predecir el tiempo de vida a partir de datos basados en cargas de amplitud constante, ya que la vida del componente está sujeto a una historia de carga variable. El daño por fatiga en estructuras offshore es predominantemente un resultado de las cargas producidas por el oleaje. El oleaje que induce los esfuerzos a la estructura, varía en magnitud y ocurre en forma irregular. Por lo que el diseñador necesita encontrar el camino para evaluar el daño que se acumula como resultado del amplio intervalo de las condiciones de carga que se podrían predeterminedar durante el tiempo de vida de la estructura.

Las diferentes teorías de acumulación del daño, propuestas durante las décadas pasadas, describen la importancia de la interacción del esfuerzo y la cantidad del daño (deformación plástica, iniciación y propagación de la grieta) sobre el componente. El modelo de daño por fatiga más ampliamente usado es el de Palmgren-Miner <sup>[9,10]</sup>. Este modelo establece que la fracción del tiempo de vida a la fatiga consumido por un intervalo de esfuerzos dado ( $i^{\text{th}}$  intervalo de esfuerzos) en un año, se define como la relación del número de ciclos en el intervalo de esfuerzos que ocurren en un año,  $n_i$ , al número de ciclos requeridos para que el intervalo de esfuerzos cause la falla,  $N_i$ . El daño total por año está dado por la suma de la fracción de vida consumida. Cuando el daño acumulado alcanza la unidad, el tiempo de vida en la estructura ha terminado. Esta regla se puede expresar matemáticamente:

$$D = \sum_{i=1}^j n_i / N_i \leq 1 \quad (15)$$

donde :

$D$  = daño total

$j$  = número de niveles de esfuerzo observados en el espectro de carga

$n_i$  = número de ciclos aplicados en  $\sigma_i$  (siendo  $\sigma_i$  el nivel de esfuerzos  $i^{\text{th}}$ )

$N_i$  = vida a la fatiga en  $\sigma_i$

Sin embargo esta relación sólo es cierta para componentes muescados, lo que refleja los diferentes efectos de la interacción de la carga sobre los estados de iniciación y propagación en el proceso de fatiga. Para obtener el número de ciclos de falla,  $N_f$ , en un intervalo de esfuerzos dado,  $S$ , se hace uso de las curvas  $S-N$ . Esta aproximación no considera los defectos iniciales en la junta y crecimiento de la grieta durante la vida de la estructura. Un avance importante en el análisis de fatiga se presenta cuando se utilizan métodos basados en mecánica de fractura, ya que esta herramienta considera los defectos iniciales y la velocidad del crecimiento de las grietas de fatiga. El análisis del proceso de daño por fatiga en metales consiste en dos estados: iniciación de grietas de fatiga y propagación de grietas de fatiga. Aunque los dos estados son importantes, en algunos casos uno puede ser más importante que el otro [11].

### 1.3.3 Concentración de Esfuerzos

Los componentes de máquinas y estructuras generalmente no poseen una geometría regular; en la superficie se presentan irregularidades por el maquinado o procesado. Por lo tanto, la distribución de los esfuerzos no es homogénea y depende del tamaño y la forma del componente, así como del cambio en la geometría: agujeros, muescas, picaduras y ralladuras. El lugar donde el esfuerzo axial es elevado es descrito por la alta densidad de líneas de esfuerzo o fuerza, incrementándose la intensidad del esfuerzo conforme la muesca se vuelve más aguda. Para este simple caso, el efecto de los cambios en la geometría pueden darse en términos de un factor de concentración de esfuerzos,  $K_f$ . Este factor se define como el máximo esfuerzo normal (esfuerzo principal) dividido por el esfuerzo nominal en la misma dirección, y su magnitud depende de la geometría y el tipo de carga.

$$K_t = \frac{\sigma_{m\acute{a}x}}{\sigma_{nom}} \quad (16)$$

Los cálculos para la determinación de  $K_t$ , se basan en la teoría de la elasticidad. El esfuerzo máximo se presenta en la raíz de la muesca, siendo el lugar esperado para el inicio de la grieta. Para fatiga existe un factor de muesca, representado por  $K_f$ , el cual es la relación de la resistencia a la fatiga de una probeta lisa (sin muesca) dividido por la resistencia a la fatiga de una probeta o componente con muesca bajo el mismo número de ciclos. Este factor es conocido como *factor de reducción de resistencia a la fatiga*. De aquí se deriva el factor de modificación por concentración de esfuerzo  $K_e$ , el cual está relacionado con  $K_f$  como sigue:

$$K_e = \frac{1}{K_f} \quad (17)$$

La sensibilidad a la muesca en fatiga ( $q$ ) para un material, es determinada por medio de la comparación del  $K_t$  y  $K_f$  para una probeta de un tamaño dado, la cual contiene un concentrador de esfuerzos de cierto tamaño y forma, donde  $q$  puede variar entre cero ( $K_f = 1$ ) y 1 ( $K_t = K_f$ ).

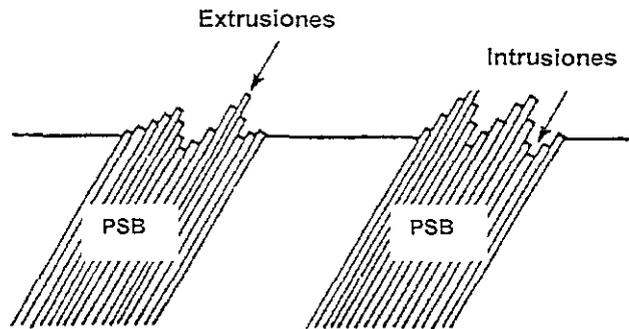
$$q = \frac{(K_f - 1)}{(K_t - 1)} \quad (18)$$

## 1.4 FALLAS POR FATIGA

### 1.4.1 Iniciación de Grietas

Los metales son cristalinos en naturaleza, lo cual significa que los átomos se encuentran arreglados de una manera ordenada. Muchos de los metales presentan una estructura policristalina, que consiste en un gran número de cristales ordenados individualmente o granos. Cada grano cuenta con sus propiedades mecánicas en particular, dirección de ordenamiento y propiedades direccionales. Algunos granos se orientan según los planos de fácil deslizamiento en la dirección del esfuerzo cortante máximo aplicado. El deslizamiento ocurre en metales dúctiles dentro de granos individuales por el movimiento

de las dislocaciones a lo largo de los planos cristalográficos. El deslizamiento puede ocurrir bajo cargas estáticas o cíclicas. En condiciones de esfuerzo cíclico de baja amplitud se presentan deslizamientos finos (figura 11). En condiciones de carga cíclica la superficie del material tiende a deformarse por deslizamientos cíclicos concentrados llamados bandas de deslizamiento persistente (PSBs por sus siglas en inglés) con perfiles de muescado irregular, los cuales consisten en extrusiones e intrusiones.



**Figura 11. Formación de deslizamientos en la superficie del metal. Intrusiones y extrusiones.**

El deslizamiento cíclico continuo permite la profundización de la intrusión y eventualmente la formación de una grieta a lo largo de los planos de deslizamiento. El agrietamiento en el plano de deslizamiento se puede extender sobre algunos granos dentro del material, cambiando a un mecanismo continuo de propagación de la grieta.

Las dislocaciones se apilan en el límite de grano y tienden a formar pares (dipolos), propiciando la interacción entre sus campos de esfuerzo. Un arreglo de vacancias dipolares significa que el material entre ellos tiene algunos medios planos de átomos más que en la matriz, siendo esos medios planos transportados mas allá de la superficie para formar una extrusión. Por otro lado, un arreglo intersticial dipolar significa que el material entre ellos contiene más medios planos de átomos que en la matriz, resultando en una intrusión.

Las bandas de deslizamiento que generan intrusiones actúan como un excelente concentrador de esfuerzos el cual puede ser el lugar donde se inicie la grieta. Este deslizamiento es primeramente controlado por esfuerzos cortantes más que por esfuerzos normales. Mientras mayor sea la amplitud del esfuerzo cortante o el número de repeticiones mayor será el deslizamiento. Las grietas de fatiga generalmente crecen a partir de bandas de deslizamiento permanentes. Las grietas de fatiga inician en bandas de deslizamiento local e inicialmente tienden a crecer en un plano de esfuerzo cortante

máximo. Este crecimiento es más o menos pequeño, generalmente se encuentra en el orden de algunos granos.

#### 1.4.2 Crecimiento de la grieta

Los componentes de maquinaria y estructuras fabricadas de materiales y aleaciones comerciales, pueden contener marcas de maquinado, muescas, picaduras por corrosión y otras formas de concentradores de esfuerzos como inclusiones y poros en las juntas por soldadura, los cuales pueden actuar como grietas ya existentes, reduciendo el tiempo de iniciación de grietas.

La aproximación de la Mecánica de la Fractura Elástico-Lineal (LEFM), asume que todos los componentes y estructuras contienen grietas preexistentes y por lo tanto, consideran sólo la propagación de las mismas. En el crecimiento de la grieta se consideran 2 estados:

**Estado I.** El término estado I en el crecimiento de la grieta fue utilizado por Forsyth <sup>[12]</sup> para describir la primera extensión de una grieta a partir de una banda de deslizamiento bajo esfuerzo cortante cíclico por mecanismos similares a los de iniciación de grietas. La grieta inicia en la superficie libre del componente y comienza a crecer hacia la región de deformación donde la relación esfuerzo cortante – esfuerzo de tensión va disminuyendo. En esta región los deslizamientos controlados por el esfuerzo cortante comienzan a realizarse cada vez con mayor dificultad, por lo que la grieta puede detenerse o cambiar su modo de crecimiento a uno gobernado por esfuerzos de tensión (estado II del crecimiento de la grieta). Para el estado I se ha reportado el crecimiento de la grieta de tipo transgranular, intergranular y modo mixto. Un deslizamiento planar favorece a la extensión en estado I mientras un deslizamiento ondulatorio la reduce.

La transición del estado I al estado II se atribuye a la reducción de la relación entre el esfuerzo cortante y el esfuerzo de tensión en la punta de la grieta. La transición en algunos de los casos ocurre en los límites de grano o, en el caso del agrietamiento intergranular en el estado I, en el punto triple del límite de grano. Es también interesante notar que la eliminación de la carga puede causar un problema reversible, transición de un estado II al estado I. Este tipo de transición puede ser asociada con las grietas de fatiga que no se propagan.

**Estado II.** El estado II de crecimiento de la grieta puede ocupar desde menos del 10 % hasta cerca del 100 % de la vida de fatiga del componente,  $N_f$ , dependiendo de la

geometría, material y estado de esfuerzos. Incluso, cuando el tiempo de vida  $N_f < 10 \%$ , el estado II de crecimiento generará un área muy extensa de superficie agrietada por fatiga.

El estado II de las superficies agrietadas por fatiga muestran en la mayoría de las ocasiones las ya conocidas marcas de progresión macroscópicas de la grieta llamadas marcas de playa (figura 12), las cuales han sido utilizadas como diagnóstico en fallas por fatiga por cerca de un siglo. El estado II de agrietamiento es insensible a la microestructura. Para una amplitud de esfuerzo dada, la velocidad del crecimiento de la grieta dependerá de las propiedades mecánicas del material, tamaño inicial de la grieta y el tratamiento superficial.

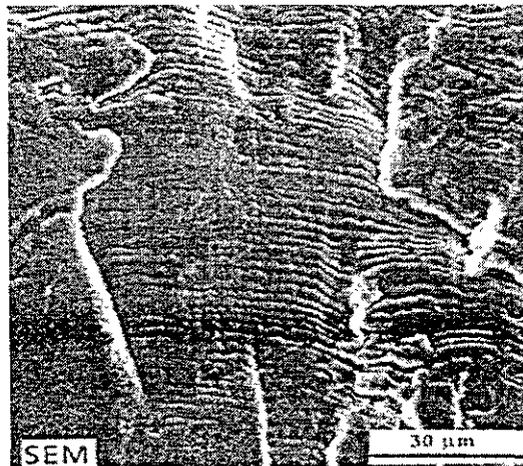


Figura 12. Marcas de playa formadas durante la fractura por fatiga

El proceso de agrietamiento por fatiga, en grietas cortas o largas, puede ser listado como sigue:

- (i) El daño por fatiga es irreversible
- (ii) La vida de fatiga,  $N_f$ , está constituida por el tiempo de iniciación de la grieta,  $N_i$ , y el tiempo de propagación de la grieta,  $N_p$ .
- (iii) Las grietas pequeñas o defectos que actúan como grietas están presentes después de tan sólo un porcentaje de la vida total esperada del componente.
- (iv) El crecimiento inicial de estas grietas es lento
- (v) Estas grietas generalmente inician en la superficie del componente; en casos donde la grieta inicia dentro del material, una segunda fase se acopla al proceso.

- (vi) El estado I del crecimiento de la grieta puede ocupar el 90 % del tiempo total de vida del componente,  $N_f$ , aunque el área de fractura asociada puede ser solamente de tan sólo algunos granos.
- (vii) La iniciación de grietas y el estado I de agrietamiento son dependientes de la microestructura y el tratamiento superficial.
- (viii) El estado II del crecimiento de la grieta generará un área muy extensa de superficie agrietada por fatiga
- (ix) El estado II de agrietamiento es insensible a la microestructura

Existen varios mecanismos de crecimiento de la grieta por fatiga, sin embargo los tres modos más comunes son la formación de estrías, unión de microvacíos, característico en materiales dúctiles, y microclivaje.

### 1.4.3 Tipos de Agrietamiento.

**Agrietamiento Transgranular por Fatiga.** La superficie de fractura por fatiga tiende a ser macroscópica, de forma plana y lisa, tendiendo a mostrar en la mayoría de las ocasiones marcas de playa, la cual ocurre debido a la variación en la historia de carga.

Las marcas de playa pueden ser útiles, ya que dan información sobre la forma del frente de la grieta de fatiga a varios estados del crecimiento, siendo esas formas una manera de diagnosticar el tipo de carga. El área final de la fractura es un indicador de la magnitud de las cargas. Un área extensa en la fractura final indica que  $K_{Ic}$  o  $K_C$  se excedieron a una longitud de la grieta relativamente pequeña, lo cual significa que la carga máxima fue demasiado elevada o que la tenacidad de fractura estuvo muy por debajo del valor esperado, o ambas cosas.

A una escala microscópica la conducta más característica de la fatiga es la formación de estrías que ocurren durante la región II del crecimiento de la grieta. La estriación representa la posición sucesiva del frente de la grieta. Cada estriación se forma durante un ciclo de carga, especialmente bajo condiciones de amplitud de carga variable, ya que no necesariamente cada ciclo de carga propiciará una estriación.

**Agrietamiento Intergranular.** El agrietamiento intergranular es típicamente el resultado de una fractura debido a cargas sostenidas, o debido a una disminución en la ductilidad del material propiciado por elementos fragilizantes, partículas y precipitados en el límite de grano.

No es posible distinguir macroscópicamente entre una fractura intergranular y una fractura frágil transgranular: ambas tienen una conducta facetada. Sin embargo metalográficamente, a través de la superficie de fractura y las grietas se observará si la dirección de la fractura es intergranular o transgranular.

Existen dos tipos principales de la apariencia de la fractura intergranular:

1. La separación de los límites de grano con la unión de microvacíos. Este tipo de fractura intergranular ocurre durante la aplicación de sobre cargas en aceros y aleaciones de aluminio, y otros tipos de materiales.
2. La separación de los límites de grano sin la unión de microvacíos. Este tipo de fractura intergranular ocurre durante la aplicación de sobrecargas en aceros fragilizados durante el revenido y metales refractarios como el tungsteno y durante cargas sostenidas (SCC, fragilización por hidrógeno, metales líquidos y creep).

Las depresiones en el límite de grano facetados es una de las principales características para la identificación de la fractura intergranular por la unión de microvacíos (figura 13). En aleaciones policristalinas, la heterogeneidad química puede existir en los límites de grano debido al equilibrio de segregación del soluto o por la precipitación de fases separadas (electroquímicamente distintas de la matriz), lo cual puede resultar en la disolución preferencial de los límites de grano. Desde luego, la heterogeneidad en los límites de grano puede también influenciar las características de la deformación local, lo cual obviamente impacta en la iniciación y el crecimiento de la grieta.

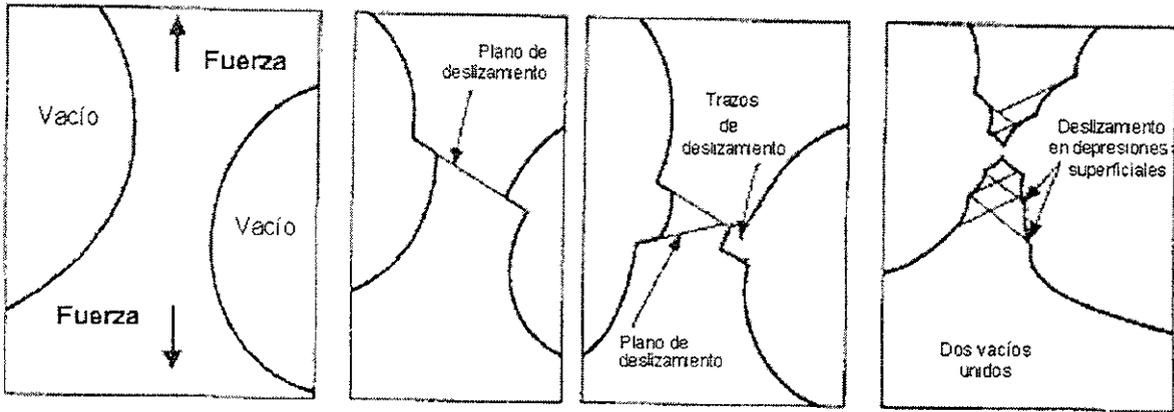


Figura 13. Secuencia de agrietamiento intergranular por unión de microvacíos

**Fractura Frágil.** El modo de fractura frágil se refiere a una rápida propagación de la grieta sin deformación plástica aparente a niveles de esfuerzo por debajo del esfuerzo de cedencia del material. En la práctica, muchas fallas frágiles muestran una deformación plástica muy limitada en la punta de la grieta. La fractura frágil puede ser transgranular o intergranular. Los metales que muestran una conducta dúctil pueden, bajo ciertas circunstancias, actuar de manera frágil permitiendo que la grieta crezca en forma inestable.

El proceso de manufactura, defectos de fabricación, picaduras por corrosión o agrietamiento son lugares de iniciación de grietas por fatiga que pueden, subsecuentemente, ser seguidos por la fractura frágil. Mientras las grietas de fatiga son iniciadas por la aplicación de cargas dinámicas repetidas, la fractura frágil, dadas las circunstancias, es generalmente debida a esfuerzos estáticos.

## 1.5 MECÁNICA DE LA FRACTURA

Muchos de los diseños estructurales en la actualidad se basan en los conceptos de seguridad de falla o seguridad de vida. Esos conceptos de diseño asumen, implícita o explícitamente, que las grietas preexisten en las estructuras desde un inicio, o que puede ser iniciadas en forma temprana durante la vida de servicio de la estructura.

El control de la fractura es la prevención de fallas en estructuras de ingeniería debido a la propagación de grietas. Esto requiere un conocimiento de la susceptibilidad del material a todos los mecanismos de crecimiento de grieta, habilidad para determinar los tamaños

críticos de la grieta en la estructura y la habilidad para detectar, a través de la inspección, defectos que se desarrollan durante el servicio.

Las bases de la mecánica de la fractura se dan en el uso de parámetros los cuales describen las condiciones en la punta de la grieta, desplazamiento, energía o estado de esfuerzos, como la descripción de las fuerzas aplicadas a la grieta, o en términos de un valor crítico, las propiedades del material significativamente resistentes a la propagación. Se puede describir la respuesta de la grieta en términos de crecimiento subcrítico, estable o inestable, a través del equilibrio entre la fuerza aplicada y la resistencia del material. El crecimiento subcrítico de la grieta es descrito usualmente por una ley de crecimiento que pertenece a un mecanismo específico dependiendo si se trata de fatiga o agrietamiento por corrosión y esfuerzo mecánico (SCC). El crecimiento inestable ocurre cuando las cargas mecánicas sobre la grieta exceden la resistencia del material (tenacidad) y se propaga. Puede ser dúctil o frágil. La diferencia principal entre mecánica de la fractura elástico - lineal y elástico - plástica es que ésta última considera una gran zona plástica en la punta de la grieta con la posibilidad de que ocurra un crecimiento dúctil de la grieta de manera estable seguido de un estado global de inestabilidad mecánica.

En general, la mecánica de la fractura puede ser usada en el diseño para,

1. Reducir o eliminar la posibilidad de la falla
2. Determinar el período de las inspecciones durante el servicio, para detectar grietas primarias que crecerán hasta alcanzar un tamaño crítico.

La aproximación tradicional es postular que el defecto más grande, que puede existir en el componente, se encuentra en la región de esfuerzo máximo. Esto proporciona un tamaño de grieta que debe ser comparado al tamaño crítico de la grieta para determinar la posibilidad de falla en el componente. Si el tamaño crítico de grieta no es significativamente mayor que el calculado, entonces el componente debe ser rediseñado o inspeccionado en períodos apropiados. Los conceptos de Mecánica de la Fractura basados en el comportamiento elástico lineal proveen una base útil para este estudio, con el factor de intensidad de esfuerzos en la punta de la grieta,  $K$ , el cual se utiliza ampliamente para caracterizar la energía de activación mecánica en la grieta.

Debido a que la detección de una grieta y los esfuerzos residuales de una estructura, están en función del tamaño de la grieta, la selección del material y los intervalos de

inspección dependen de la velocidad del crecimiento de la grieta y las condiciones de fractura en el material.

### 1.5.1 Parámetros en la Punta de la Grieta

Para determinar la respuesta de la grieta a fuerzas aplicadas es necesario establecer un parámetro el cual describa la intensidad del estado de deformación elástica o elástica-plástica en la región de la punta de la grieta. Con esto es posible medir la cinética del crecimiento estable en términos de este parámetro y expresar las condiciones de inestabilidad de la grieta en términos de un valor crítico de este mismo parámetro.

En la figura 14 se presentan tres parámetros con los cuales se puede estimar el comportamiento en la punta de la grieta. Estos parámetros deben describir el estado del esfuerzo local, por ejemplo, utilizando el factor de intensidad de esfuerzos elástico-lineal,  $K$ , ya mencionado anteriormente. Alternativamente se podría describir la deformación local con el concepto del “crack tip opening displacement” (CTOD),  $\delta$ . Una tercera posibilidad es el parámetro integral- $J$ , que describe el flujo de energía dentro de la región de la punta de la grieta por unidad de extensión de la misma.

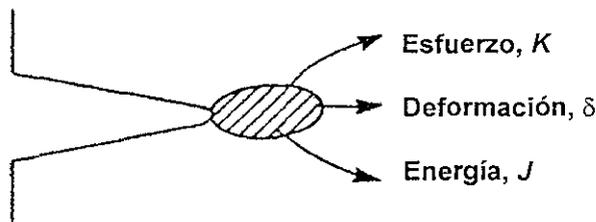


Figura 14. Parámetros en la punta de la grieta.

#### ***Factor de Intensidad de Esfuerzos, $K$ :***

- Proporciona el estado de esfuerzos en la punta de la grieta.
- Se basa en conceptos de elasticidad lineal, por lo tanto no es apropiado para grandes deformaciones plásticas en la punta de la grieta.
- Es adecuado como un parámetro de iniciación de grietas, pero no es apropiado si ocurre una extensión de grieta estable (fractura dúctil).
- La fuerza motriz para grietas en estructuras es fácil de calcular en términos de  $K$ .

### **CTOD, $\delta$ :**

- Es proporcional a la deformación local cercana a la punta de la grieta.
- Las reglas para la independencia de la geometría son menos restringidas.
- Cantidad difícil de medir satisfactoriamente.
- Puede ser adaptado para medir el crecimiento estable de la grieta.
- El cálculo de la fuerza motriz se vuelve difícil.
- Ampliamente usado en tuberías y estructuras offshore en la industria de petróleo y gas.

### **Integral, $J$ :**

- Parámetro de comportamiento elástico plástico en la punta de la grieta
- Rigurosas bases en mecánica de sólidos si las reglas para validar se satisfacen (las reglas generalmente no se satisfacen).
- Metodología para describir el crecimiento estable de la grieta muy avanzada (Curva  $J$ - $R$ ).
- La fuerza motriz puede ser fácilmente calculada para las grietas en la estructura.
- $J$  es fácil de determinar en probetas pequeñas
- La industria nuclear, mundialmente, prefiere el uso de  $J$ .

En muchas aplicaciones, las grietas pueden ser toleradas siempre y cuando su longitud sea inferior al tamaño de grieta crítico. Sin embargo, pueden presentarse fallas catastróficas, si los defectos originalmente pequeños crecen durante el tiempo de operación. Si las leyes del crecimiento de la grieta se definen bajo las condiciones de operación, el tiempo desde la detección de la grieta hasta alcanzar el crecimiento inestable de la grieta, puede ser calculado.

### **1.5.2 Conceptos de Mecánica de la Fractura para el Crecimiento de grietas de fatiga**

Las propiedades de fatiga pueden ser divididas en dos regímenes: iniciación controlada y propagación controlada. Si la resistencia a la fatiga del material es dominada por la iniciación, las curvas  $S$ - $N$  son usadas para determinar la vida de fatiga. Una vez que la grieta de fatiga se ha formado, la ley de crecimiento de la grieta se vuelve importante. La velocidad de propagación dependerá del factor de intensidad de esfuerzos alternante,  $\Delta K$ , el cual se define como:

$$\Delta K = K_{max} - K_{min} \quad (19)$$

Para muchos materiales, el crecimiento de las grietas por fatiga inicia en un aparente valor umbral ( $\Delta K_{th}$ ), y aumenta rápidamente con el incremento del valor de  $\Delta K$ .

La medición del crecimiento de grietas en probetas puede ser directamente relacionado con estructuras reales haciendo uso del factor de intensidad de esfuerzos en la punta de la grieta ( $K$ ), ya que para la mayoría de los metales existe un valor calculado de  $K$ , mejor conocido como  $K_{IC}$  (factor de intensidad de esfuerzo crítico o tenacidad de fractura), por arriba del cual se desarrollan fallas catastróficas. Entonces, por medio de  $K$ , es posible predecir cuando una grieta de fatiga de tamaño subcrítico crece hasta alcanzar un tamaño crítico. Así, la fractura del componente en forma repentina podría ser evitada, reparando o cambiando la parte afectada antes de que la grieta alcance un tamaño crítico.

En un medio corrosivo, como es el agua de mar, la aplicación de cargas puede dar origen a un valor  $K$  menor que  $K_{IC}$ ; sin embargo, es posible que estas cargas causen un crecimiento de la grieta al combinarse factores mecánicos y electroquímicos, resultando en la fractura final del componente. Por lo tanto, se considera que en éste caso, la velocidad del crecimiento de la grieta está en función de la agresividad del medio ambiente.

Para fatiga, en condiciones de amplitud constante de carga, existe una correlación entre la velocidad de crecimiento de grieta ( $da/dN$ ), y el factor de intensidad de esfuerzos ( $\Delta K$ ). La curva que se genera a partir de  $da/dN-\Delta K$  tiene una forma sigmoideal, la cual divide la curva en tres regiones (figura 15). En la región I se presenta un valor umbral ( $\Delta K_{th}$ ), por debajo del cual las grietas no se propagan, pero que por arriba de este valor la velocidad del crecimiento de la grieta se incrementa en función  $\Delta K$ . En esta región no existe una conducta continua, donde hay una gran influencia de la microestructura, esfuerzo medio ( $\sigma_m$ ), y del medio ambiente. En la región I de la curva, la relación  $da/dN-\Delta K$  es casi paralela al eje del crecimiento de la grieta, lo que indica que esta etapa depende fuertemente de  $K$  aunque la velocidad sea lenta. En la región II de la curva, se presenta a veces una relación lineal log-log entre  $da/dN$  y  $\Delta K$ . Esta región muestra una conducta continua con una influencia variable de la microestructura (pequeña o grande) dependiendo del material y una fuerte influencia de la combinación entre el medio ambiente, esfuerzo medio y frecuencia de carga. A valores altos de esfuerzo medio, se incrementará el nivel de intensidad de esfuerzos en la punta de la grieta y prolongará la abertura de la grieta, incrementando el daño por fatiga o corrosión fatiga en cada ciclo.

Finalmente, en la región III, la velocidad del crecimiento de la grieta en la curva se incrementa en forma asintótica donde el factor de intensidad de esfuerzos máximo ( $\Delta K_{m\acute{a}x}$ ) llega a ser igual al factor de intensidad de esfuerzos crítico ( $\Delta K_C$ ), resultando en una falla súbita.

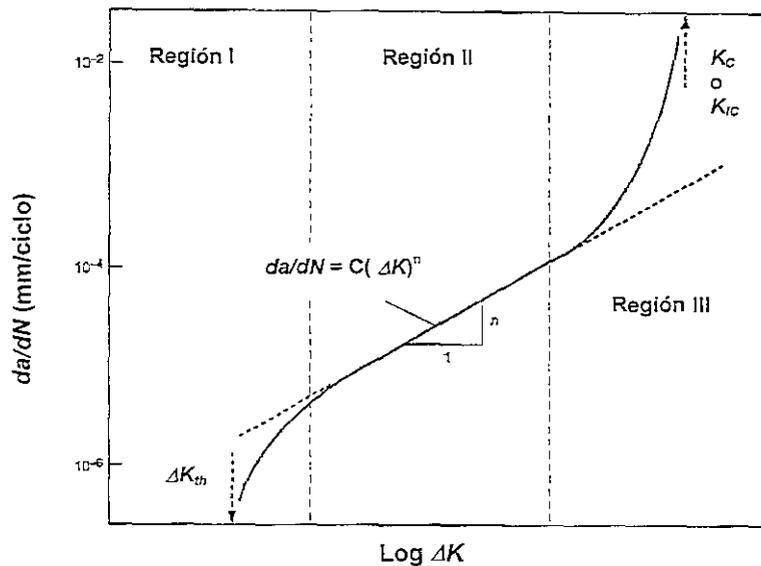


Figura 15. Gráfica  $da/dN$  vs  $\Delta K$ .

La velocidad del crecimiento de la grieta en la región II puede ser estimada a partir de la ecuación de **Paris**:

$$da/dN = C \Delta K^n \quad (20)$$

Donde  $n$  es la pendiente de la curva y  $C$  es el coeficiente encontrado al prolongar la línea a  $\Delta K = 1 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ . Generalmente, el valor de  $n$  en la ecuación de Paris se encuentra entre 3 y 4 para la mayoría de los materiales. Algunos aceros de alta resistencia exhiben valores tan altos como 10.

La Kuo y Liu <sup>[13]</sup> propusieron un modelo basado en consideraciones teóricas y estimaciones experimentales de COD y deformaciones cercanas a la punta de la grieta, de las cuales obteniendo la siguiente fórmula semi-empírica:

$$\frac{da}{dN} = \frac{0.019(1-\nu^2)\Delta K^2}{E\sigma_{ys}^c} \quad (21)$$

El estudio de los mecanismos del crecimiento de las grietas de fatiga es importante para el entendimiento sustancial y la adecuada estimación de la conducta del crecimiento de estas grietas. Una cantidad considerable de investigaciones realizadas a través del uso de la microscopía se ha realizado para identificar los detalles de los mecanismos [14-16]. Sin embargo, la mayoría de ellas se basan en observaciones posteriores al crecimiento. El trabajo realizado por Jono y Sugeta [17], se basó en el diseño de un sistema de cargas por fatiga que operaba en el interior de un microscopio electrónico de barrido (SEM), a través del cual se realizaron pruebas de crecimiento de grietas de fatiga. Por medio de las imágenes obtenidas por SEM y el concepto de COD y CTOD, ellos pudieron determinar  $\Delta K$ , medir la longitud de la grieta,  $a$ , y  $da/dN$ . Establecieron que conforme se incrementa el valor del ángulo de la grieta con respecto a un plano perpendicular a la aplicación de la carga, el valor de  $K$  disminuye al igual que el valor de  $da/dN$  (figura 16).

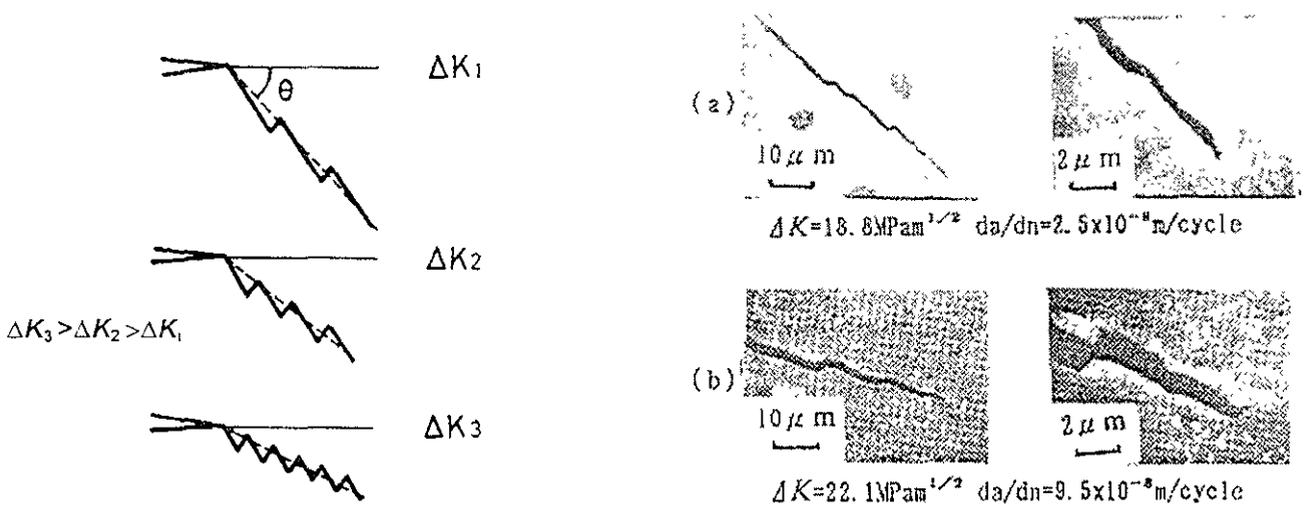


Figura 16. Variación de  $K$  y  $da/dN$  en función del ángulo de inclinación de la grieta [17].

A pesar de que se han desarrollado varias ecuaciones empíricas y diferentes métodos para determinar la velocidad del crecimiento de grietas, la ecuación de Paris sigue siendo la ecuación más popular a valores de  $R=0$  o cercanos a cero. Para aceros inoxidables austeníticos se ha sugerido una ecuación de Paris muy conservadora:

$$da/dN \text{ (m/ciclo)} = 5.6 \times 10^{-12} \Delta K^{3.25} \text{ (MPa}\sqrt{\text{m)}} \quad (22)$$

El crecimiento de grietas de fatiga es fuertemente afectado por un medio corrosivo y depende en forma particular del sistema metal - electrolito. Un cambio del aire a agua de mar reducirá el valor de  $\Delta K_{th}$ , y acelerará la velocidad del crecimiento de la grieta independientemente del valor de  $K$ . Como la intensidad de esfuerzos asociados a la punta de la grieta se incrementa conforme ésta crece, es posible que las diferentes reacciones entre el metal y el medio ambiente modifiquen el comportamiento mecánico en la punta de la grieta.

Para los aceros estructurales se ha observado que la velocidad del crecimiento de grietas está en función de la temperatura y que se puede presentar con una ley tipo Arrhenius, de la siguiente forma:

$$da/dN = A \exp(-Q/RT) \quad (23)$$

Donde  $A$  es un coeficiente pre-exponencial dependiente de la temperatura,  $R$  constante de los gases,  $T$  temperatura absoluta y  $Q$  energía de activación ( $\Delta G$ ).

La velocidad del crecimiento de grieta en corrosión fatiga puede propagarse en forma intergranular o trasgranular, dependiendo de la orientación de los esfuerzos principales con respecto a la orientación preferencial de los límites del grano.

Para aceros estructurales ensayados en aire, la velocidad de propagación de grietas no es sensible a la microestructura, frecuencia o razón de esfuerzos. En contraste con pruebas al aire, la velocidad de propagación de grietas en agua de mar es dependiente de la frecuencia y razón de esfuerzos, como también sensible a la microestructura del acero<sup>[18]</sup>.

El efecto del agua de mar sobre  $\Delta K_{th}$  no es claro aún. En estudios realizados con valores de  $0 < R \leq 0.1$ , a condiciones de potencial de corrosión, se observó una reducción de un 20% en el valor de  $\Delta K_{th}$  obtenido al aire, siendo recuperado este valor en pruebas bajo protección catódica. Sin embargo, la velocidad de propagación de la grieta en condiciones de protección catódica es mayor que las reportadas en aire, pero sin exceder las desarrolladas a potencial de corrosión.

Una grieta puede crecer si está sujeta a esfuerzos alternantes, incluso cuando el pico de la amplitud del esfuerzo es menor que la resistencia del material. Existe una relación entre la amplitud del esfuerzo,  $S$ , y el número de ciclos,  $N$ , de tensión o compresión necesarios para promover la falla, en el cual el número de ciclos se incrementa conforme la amplitud del esfuerzos disminuye.

Hay tres aspectos que se deben de considerar durante el crecimiento de la grieta de fatiga:

- (1) La propagación umbral de la grieta de fatiga,  $\Delta K_{th}$
- (2) La relación entre el tamaño de la zona plástica cíclica, microestructura y las regiones I y II del crecimiento de la grieta de fatiga
- (3) Predicción del modo II del crecimiento de la grieta de fatiga

La propagación umbral de la grieta de fatiga,  $\Delta K_{th}$  depende marcadamente de:

- Módulo de elasticidad,
- La microestructura, especialmente del tamaño del grano en el acero, y la morfología de las fases y textura en las aleaciones de titanio,
- El medio ambiente
- La relación de esfuerzos,  $R$ .

Yu y Yan <sup>[19]</sup> sugirieron que en condiciones umbral la deformación plástica cíclica,  $\epsilon_p^c$ , en la punta de la grieta de radio finito,  $\rho$ , llega a ser igual que la deformación verdadera en la fractura,  $\epsilon_f$ . Ellos asumieron que la zona plástica formada por la carga cíclica reversible es circular y su diámetro,  $r_y^c$ , puede ser obtenido a partir de la zona plástica desarrollada en una prueba de tensión bajo condiciones de esfuerzo plano, sustituyendo  $K_I$  por  $\Delta K$  y  $\sigma_{ys}$  por  $2\sigma_{ys}$  (flujo plástico reversible).

$$r_y = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{K_I}{\sigma_{ys}} \right)^2 \quad \text{Prueba de tensión bajo esfuerzo plano} \quad (24)$$

$$r_y^c = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{\Delta K_I}{2\sigma_{ys}} \right)^2 \quad \text{Carga cíclica bajo deformación plana} \quad (25)$$

La distribución de la deformación plástica dentro de la zona plástica cíclica fue tomada como:

$$\varepsilon_p^c = 2\varepsilon_{ys} \left( \frac{r_y^c}{r + \rho} \right)^{1-n} \quad (26)$$

Donde  $r$  es la distancia desde la punta de la grieta,  $n$  es el exponente de endurecimiento por deformación y  $\varepsilon_{ys}$  representa el flujo plástico por carga cíclica reversible.

Sustituyendo la ecuación (25) en la ecuación (26):

$$\varepsilon_p^c = 2\varepsilon_{ys} \left( \frac{\Delta K^2}{8\pi\sigma_{ys}^2 (r + \rho)} \right)^{1+n} \quad (27)$$

En el umbral  $\Delta K = \Delta K_{th}$  y  $\varepsilon_p^c = \varepsilon_f$  en la punta de la grieta ( $r = 0$ ). Así,

$$\varepsilon_f = 2\varepsilon_{ys} \left( \frac{\Delta K_{th}^2}{8\pi\sigma_{ys}^2 \rho} \right)^{\frac{1}{1+n}} \quad (28)$$

o

$$\Delta K_{th} = 2\sigma_{ys} \left( \frac{\varepsilon_f}{\varepsilon_{ys}} \right)^{\frac{1+n}{2}} \sqrt{2\pi\rho} \quad (29)$$

ya que  $\varepsilon_{ys} = \sigma_{ys}/E$ ,

$$\Delta K_{th} = 2\sigma_{ys} \left( \frac{E\sigma_{ys}}{\varepsilon_{ys}} \right)^{\frac{1+n}{2}} \sqrt{2\pi\rho} \quad (30)$$

Yu y Yan <sup>[19]</sup> asumieron que  $n = 1$ , lo cual es válido solamente para deformación elástica. Por lo que la ecuación (30) llega a ser:

$$\Delta K_{th} = E\varepsilon_f \sqrt{2\pi\rho} \quad (31)$$

Esta ecuación es válida para  $R = 0$  y una punta de grieta de radio mínimo,  $\rho_{\min}$ , el cual no puede ser menor que el vector de Burger de las dislocaciones causadas por la deformación plástica.  $\rho_{\min}$  tiende a ser  $\sim 0.25 - 0.29$  nm dependiendo del material.

En muchas aplicaciones, las grietas pueden ser toleradas siempre y cuando su longitud sea inferior al tamaño de grieta crítica. Sin embargo, pueden presentarse fallas catastróficas si los defectos originalmente pequeños crecen durante el tiempo de operación. Si las leyes del crecimiento de la grieta se definen bajo las condiciones de operación, el tiempo desde la detección de la grieta hasta alcanzar el crecimiento inestable de la grieta puede ser calculado.

Dawes<sup>[20]</sup> argumentó que para grietas pequeñas ( $a/W < 0.1$ ) y a esfuerzos aplicados por debajo del límite de cedencia se puede obtener una expresión para el tamaño máximo de grieta permisible,  $a_{\max}$ , sustituyendo el valor crítico de COD,  $\delta_{I\text{crit}}^c$ .

$$a_{\max} = \frac{\delta_{I\text{crit}} E}{2\pi(\sigma_1 - 0.25\sigma_{ys})} \quad \text{Para } 0.5 < \sigma_1/\sigma_{ys} < 2 \quad (32)$$

Donde  $\sigma_1$  es asumido como la suma de todos los componentes de esfuerzo (general y local), como esfuerzos residuales en una soldadura o picos de esfuerzo debido a las discontinuidades geométricas.  $\sigma_1$  puede llegar a alcanzar valores tan altos como dos veces  $\sigma_{ys}$ .

Muchos esfuerzos se han realizado para calcular la tenacidad de fractura en condiciones de deformación plana,  $K_{Ic}$ , a partir de otras propiedades del material:

- (1) La distribución del esfuerzo - deformación en la zona plástica adelante de la grieta debe ser conocida o asumida. En este aspecto el endurecimiento por deformación es muy importante
- (2) El criterio de fractura propuesto debe ser escogido. La fractura dúctil es controlada por la deformación (la deformación local debe exceder un valor crítico). Se considera algunas veces que ésta debe ser una deformación uniforme en una prueba de tensión, y en otros casos se considera como la deformación de fractura en la punta de la grieta

- (3) La deformación crítica debe ser alcanzada o excedida sobre cierta distancia o volumen. Se asume razonablemente que esta distancia es igual al espaciamiento,  $d$ , de la partícula. Sin embargo, hay una complicación. La deformación crítica depende fuertemente del estado de esfuerzo, el cual varía significativamente cerca de la punta de la grieta.
- (4) El cálculo de  $K_{IC}$  se basa en el supuesto de que una fractura estable ocurre cuando el criterio de fractura se satisface. Pero la estimación actual de  $K_{IC}$  envuelve el 2% de la extensión de la grieta, el cual, si es estable, puede causar un incremento significativo en la intensidad del esfuerzo. Consecuentemente, los valores calculados y medidos de  $K_{IC}$  necesitan no ser comparables.

Debido a estos problemas, no es una sorpresa que la estimación de  $K_{IC}$  es a veces inadecuada. Uno de los modelos más reales y simples es el modelo semiempírico de Rosenfield y Hahn [21]. Este modelo (figura 17) muestra una región de deformación plástica intensa en la vecindad de la punta de la grieta. El ancho de esta región es  $\lambda$ , dependiendo de las características del coeficiente de endurecimiento del material, representado por el exponente de endurecimiento por deformación,  $n$ .

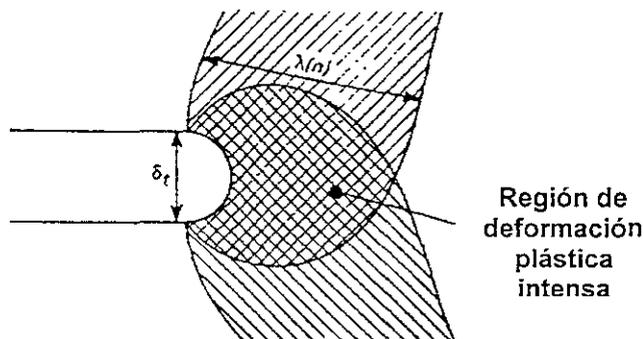


Figura 17. Deformación plástica en la punta de la grieta

La deformación por cortante en la punta de la grieta está dada aproximadamente por

$$\gamma = \left( \frac{\delta_t}{2} \right) \frac{1}{\lambda(n)} \quad (33)$$

Ahora, se asumen dos aspectos:

- (1) El promedio de la deformación por tensión,  $\varepsilon_{prom}$ , en la región de deformación plástica intensa es de aproximadamente  $\gamma/2$ .
- (2) Se asume que la distribución de la deformación es lineal

Por lo tanto, la máxima deformación por tensión en la punta de la grieta es.

$$\varepsilon_{max} = 2\varepsilon_{prom} = \gamma = \frac{\delta_f}{2\lambda(n)} \quad (34)$$

En la fractura  $\delta_f = \delta_{fcrit}$ ,  $\varepsilon_{max} = \varepsilon_f^*$  y  $\lambda(n) = \lambda(n)_{crit}$

$$\varepsilon_f^* = \frac{\delta_{fcrit}}{2\lambda(n)_{crit}} \quad (35)$$

Rosenfield y Hahn <sup>[21]</sup> midieron  $\lambda(n)_{crit}$  para varios aceros, aleaciones de aluminio y titanio.

Encontraron que  $\lambda(n)_{crit} \sim 0.025 n^2$ . Ellos argumentaron que la deformación durante la fractura en la punta de la grieta se puede relacionar con la deformación verdadera,  $\varepsilon_f$ , de una prueba de tensión por  $\varepsilon_f^* = \varepsilon_f/3$ .

Por lo tanto,

$$\delta_{fcrit} = \frac{\varepsilon_f [2(0.025n^2)]}{3} \quad (36)$$

$$\delta_{fcrit} = \frac{0.05\varepsilon_f n^2}{3} \quad (37)$$

Experimentos realizados por Robinson y Tetelman <sup>[22]</sup> mostraron que bajo condiciones de deformación plana, la relación entre  $\delta_f$  y  $K_I$  tiende al valor predicho por la aproximación de Dugdale <sup>[23]</sup>:

$$\delta_f = \frac{K_I^2 (1 - \nu^2)}{\alpha E \sigma_{ys}} \approx \frac{K_I^2}{E \sigma_{ys}} \quad (38)$$

Sustituyendo  $\delta_{\text{crit}}$  y  $K_{IC}$ , en la ecuación anterior se obtiene:

$$K_{IC} = n \sqrt{\frac{0.05 \varepsilon_f E \sigma_{ys}}{3}} \quad (\text{en MPa}\sqrt{\text{m}}) \quad (39)$$

Esta ecuación propuesta por Rosenfield y Hahn, se adecua dentro de un 30% para 11 diferentes materiales.

Un análisis más reciente realizado por Garrett y Knott <sup>[24]</sup>, nos dice que se puede llegar al mismo resultado considerando  $\varepsilon_f^* = \delta_{\text{crit}}/\lambda_{\text{crit}}$  y  $\delta_t \sim K^2/2E\sigma_{ys}$ , el cual es más adecuado en condiciones de deformación plana.

**Grietas Cortas.** Se ha creado una gran controversia al decidir cuando una banda de deslizamiento (extrusión/intrusión) u otro sitio de iniciación llega a ser una grieta. Una forma útil pero más o menos arbitrario, en esta distinción es el separar las grietas microscópicas de las macroscópicas. La distinción entre una grieta microscópica de una grieta macroscópica, o como recientemente las han nombrado, grietas cortas y grietas largas, es muy importante ya que el tratamiento del crecimiento de grietas por mecánica de la fractura elástico lineal (MFEL) tiene que ser realizado con cautela. Para la MFEL, las grietas que se propagan a bajos niveles de esfuerzo son denominadas “grietas largas”. Sin oponer resistencia al uso normal de la palabra “corta”, una grieta larga llega a ser corta simplemente por el incremento en el nivel del esfuerzo aplicado, violando los límites permitidos por MFEL. Para esta instancia el término “corta” no tiene relación con el tamaño actual de la grieta, sin embargo describe la intensidad de la carga o el grado de plasticidad experimentada. El régimen del crecimiento de la grieta de fatiga para amplitud constante se divide en tres: grietas cortas de tipo metalúrgico, grietas cortas de tipo mecánico y grietas largas.

Los trabajos de las últimas décadas han aportado un mejor entendimiento de los primeros estados del proceso de fatiga, los cuales se ubican entre el estudio de iniciación de las grietas y estudios de la mecánica de la fractura. Ahora, se acepta en forma general, que el proceso por el cual la grieta se inicia y crece a través de los primeros granos son fundamentalmente diferentes a los descritos por la mecánica de la fractura para grietas largas. En el primer régimen, grietas cortas de tipo metalúrgico, el esfuerzo promedio requerido para continuar la propagación de la grieta es el límite de fatiga, y donde la

microestructura juega un papel dominante. En el segundo régimen, a veces también llamado grietas cortas de tipo físico, el crecimiento de la grieta puede ocurrir a niveles de esfuerzo por debajo del límite de fatiga y del factor de intensidad de esfuerzos umbral.

**El Diagrama de Kitagawa-Takahashi.** Un avance significativo en el entendimiento de la conducta de las grietas cortas fue realizado por Kitawaga y Takahashi <sup>[25]</sup>, quienes propusieron un diagrama que muestra el efecto del tamaño del defecto sobre el esfuerzo límite de fatiga. Para defectos grandes, el esfuerzo permisible para una vida infinita debe ser bajo, dentro del régimen de la MFEL, y, por lo tanto, las condiciones límite están dadas por una línea recta de pendiente negativa, una mitad correspondiente al factor de intensidad de esfuerzos umbral  $\Delta K_{th}$ , como sigue:

$$\Delta K_{th} = Y \Delta \sigma \sqrt{\pi a}. \quad (40)$$

La desviación desde la línea recta de MFEL puede usualmente observarse por un pico en el nivel de esfuerzo por encima de un tercio del esfuerzo de cedencia.

La definición más general del problema de grietas cortas en fatiga es cuando la relación funcional establecida entre  $da/dN$ ,  $\Delta K$ , y  $R$  para grietas largas no concuerda.

Un interés particular se ha puesto de manifiesto en la velocidad de crecimiento lenta o la región cercana a la conducta umbral de la grieta, donde estas anomalías parecen ser más evidentes. En esta región, la relación lineal entre  $\log da/dN$  y  $\log \Delta K$ , la cual se observa a valores de velocidad de crecimiento mayores, no es ampliamente aplicable, y el valor de  $da/dN$  a sucesivos valores inferiores de  $\Delta K$  tienden en forma asintótica a  $\Delta K_{th}$ , por debajo del cual el crecimiento de grietas largas no ocurre.

La conducta de las grietas cortas en la región cercana al umbral es de importancia, ya que se ha observado en un gran número de estudios <sup>[26-29]</sup> que el crecimiento de la grieta por fatiga puede ocurrir a valores de  $\Delta K$ , calculados elásticamente, inferiores a  $\Delta K_{th}$  para grietas largas. Una de las representaciones más importantes de los datos para grietas cortas es la gráfica de Kitagawa, la cual relaciona el intervalo de esfuerzo aplicado hasta alcanzar la falla,  $\Delta \sigma_0$ , contra la longitud de la grieta  $a$ , utilizando una escala logarítmica (figura 18). Esta gráfica muestra en forma clara las regiones de conducta debido a fatiga

descritas por las aproximaciones de las curvas S-N y de la Mecánica de la Fractura Elástico Lineal para grietas largas.

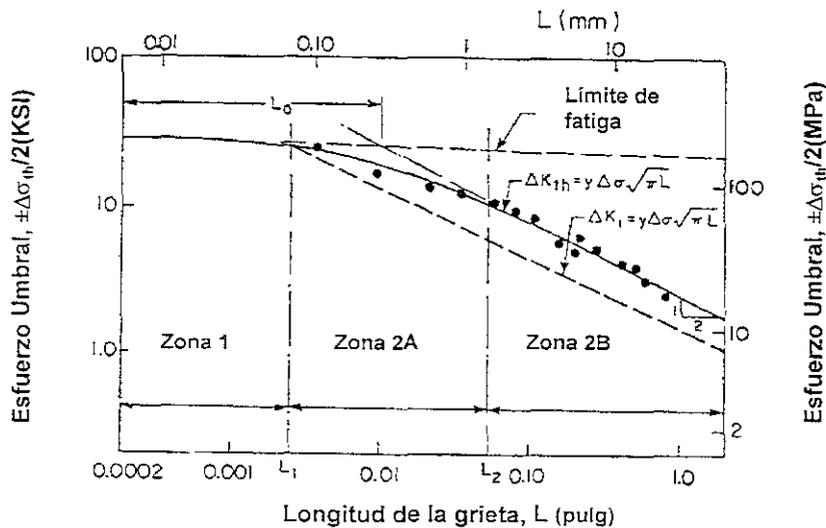


Figura 18. Diagrama de Kitagawa y Takahashi

**Grietas cortas microestructurales.** La figura 18, relaciona el esfuerzo umbral para cargas aplicadas a amplitud constante de tipo reversible en coordenadas logarítmicas contra la longitud de la grieta, sugerido por Kitagawa y Takahashi (1976), y donde pueden ser observados tres regímenes de crecimiento de grietas. En el régimen de grietas largas (zona 2B), el esfuerzo umbral es gobernado por la mecánica de la fractura,  $\Delta K_{th}$ . Sin embargo, cuando la longitud de la grieta llega a ser mas corta (zona 2A), el esfuerzo umbral se incrementa cayendo más adelante hasta un valor inferior al asociado con  $\Delta K_{th}$  en la parte final de la zona de grieta cortas o pequeñas de tipo “físico o mecánico”, donde se alcanza el valor del límite de fatiga del material. En una longitud más corta, (zona 1), las grietas metalúrgicamente cortas, o de tipo microestructural, pueden crecer temporalmente a niveles de esfuerzo por debajo del límite de fatiga hasta alcanzar una barrera, la cual las detendrá.

La iniciación de grietas en probetas lisas ocurre en partículas intermetálicas, límites de grano y otros defectos del material, así como también por mecanismos clásicos de extensión a lo largo de las bandas de deslizamiento, como ya se ha mencionado. El crecimiento inicial es usualmente de tipo cristalográfico asociado con deformaciones cíclicas locales. Debido a que el nivel del esfuerzo se incrementa, la iniciación de

microgrietas toma lugar en los lugares donde la gran mayoría de los granos están sometidos a deformación plástica reversible.

Las condiciones microestructurales asociadas con la iniciación de grietas son un defecto, una banda de deslizamiento o un límite de grano, los cuales están actuando como un concentrador de esfuerzo localizado en un grano, el cual, por la orientación de su celda cristalina y forma, contienen un valor de esfuerzo cortante elevado. Una vez iniciada la grieta, ésta crecerá inicialmente en forma rápida, disminuyendo conforme la punta de la grieta se aproxime a un límite de grano u otra barrera microestructural. En algunos casos<sup>[30]</sup> la disminución en la velocidad de propagación de la grieta se repite dentro de los primeros límites de grano, mientras que en el caso de una lámina de perlita en el acero, las primeras barreras producirán una pronunciada disminución en la velocidad del crecimiento de la grieta. Los distintos tipos de barreras que se oponen al crecimiento de microgrietas establecen el límite de fatiga del metal y la longitud de la grieta. Ésta última se representa con como  $L_1$  en la figura 18, sobre la cual la grieta continuará creciendo siempre y cuando el nivel del esfuerzo sea similar o superior al límite de fatiga.

La longitud  $L_1$ , la cual define el final de la zona 1 y el régimen de las grietas metalúrgicamente cortas, tiene una magnitud de algunos espacios de las barreras metalúrgicas características que impiden el crecimiento de la grieta. Así, una vez que la grieta ha atravesado algunas de esas barreras, el frente de la grieta se extenderá sobre muchas de las unidades microestructurales, donde la velocidad del crecimiento de la grieta estará dado por la resistencia provista por las barreras. Como se observa en la figura 18, desde un punto de vista macroscópico, una adecuada estimación de  $L_1$  está provista por la interacción del límite de fatiga ( $\sigma_e$ ) con el esfuerzo umbral dado por el factor de intensidad de esfuerzos intrínseco de la longitud de la grieta  $\Delta K_I$ . Sin embargo, se ha observado una inconsistencia entre el uso del valor de  $\Delta K_I$  por medio de mecánica de la fractura elástico lineal (MFEL), usado en grietas largas para determinar el esfuerzo umbral y los altos niveles de esfuerzo en el límite de fatiga, el cual para datos de aceros reportados por Kendall *et. al* <sup>[31]</sup> sería del orden del esfuerzo de cedencia cíclico. Ellos encontraron que la diferencia entre grietas largas y cortas en las zonas 2A y 2B fueron primeramente debidas al cierre de la grieta.

**Grietas cortas de tipo físicas (mecánicas).** Las grietas en la zona 2A de la figura 18, son determinadas como físicamente cortas y se propagan a esfuerzos umbrales de fatiga por debajo del límite de fatiga para grietas largas dado por  $\Delta K_{th}$ . Miller <sup>[32]</sup> sugirió que un límite superior,  $L_2$ , debe ser colocado en ésta región a un intervalo de esfuerzos de un tercio del esfuerzo de cedencia debido a que esfuerzos mayores provocarían errores significativos en la resolución por medio de MFEL usada para grietas largas. Taylor <sup>[33]</sup>, utilizando también el criterio para la validación de MFEL, sugirió que  $L_2$  sea definido por un valor 10 veces superior a los espacios de las barreras metalúrgicas o 10 veces mayor al tamaño del grano. Por otro lado Kendall <sup>[31]</sup> y Blom <sup>[34]</sup> encontraron que para aceros y aleaciones de aluminio de alta resistencia, la evidencia experimental indica que el análisis por MFEL fue adecuado si el cerrado de la grieta fuera tomado en cuenta. Quizá el énfasis sobre la aplicabilidad de MFEL no es muy importante ya que una deformación basada en la intensidad de los esfuerzos, el cual llega a ser idéntico a  $K$  en MFEL para deformaciones elásticas e idéntico a  $J$  en niveles de deformación inelástica, correlacionan adecuadamente el crecimiento de la grieta en la zona 2A con las grietas largas. Topper y Haddad <sup>[35]</sup> usaron el parámetro de longitud  $L_0$ , mostrado en la figura 18, para aproximar el incremento en el factor de intensidad de esfuerzos umbral con la longitud de la grieta, y el cual está dado por:

$$\Delta K_{th} = \Delta K_{th} \sqrt{\frac{L}{L_0 + L}} \quad (41)$$

donde :

$\Delta K_{th}$  es el factor de intensidad de esfuerzos umbral a una longitud dada

$\Delta K_{th}$  es el factor de intensidad de esfuerzos umbral para grietas largas

Esta expresión empírica es adecuada para obtener una medida buena de  $\Delta K_{th}$  para grietas cortas mediante la siguiente forma:

$$\Delta \sigma_{th} = \frac{\Delta K_{th}}{\alpha \pi(L + L_0)} \quad (42)$$

donde

$\alpha$  es el factor de geométrico para MFEL para grietas cortas

$\Delta\sigma_{th}$  es el esfuerzo umbral

La propagación de la grieta se detendrá cuando el esfuerzo en la punta de la grieta alcance el valor del límite de fatiga. Una grieta también se puede arrestar en la zona 2A, en la cual el factor de intensidad de esfuerzos umbral se está incrementando con el cierre de la grieta si en algún punto el  $\Delta K$  aplicado llega a ser menor a  $\Delta K_{th}$ . Donde el límite inferior para el crecimiento de la grieta definido por el límite de fatiga superior a una longitud de grieta  $L_1$  y después por  $\Delta K_{th}$ , el cual se incrementa desde  $\Delta K_i$  en  $L_1$  a  $\Delta K_{th}$  en  $L_2$  de acuerdo a la figura 18.

Las fallas de los metales por fatiga bajo condiciones de carga cíclica de tensión,  $\Delta\sigma$ , es causado por el crecimiento de la grieta en el estado I, seguido por el estado II de agrietamiento (figura 4).

Las curvas S-N son influenciadas por el tamaño y la distribución de los defectos en el material. Un componente de fundición o forja contiene típicamente una distribución eventual de múltiples defectos de 1 a 100  $\mu\text{m}$  en tamaño. Los materiales que contienen una consistente población de pequeños defectos, determinados por un proceso de control, fallan cuando  $\Delta\sigma_0$  excede el límite de endurecimiento (región T en la figura 18).

En estas aplicaciones la mecánica de la fractura, actualmente, es conceptual y no cuantitativa, y la vida del componente se determina directamente a partir de las curvas S-N. El problema con grietas cortas, en términos de diseño, es determinar si las curvas S-N para un material de proceso controlado (utilizando técnicas no destructivas) pueden ser no conservativas. Hay, desde luego, interés científico en examinar la extensión a la cual la MFEL se puede extender para defectos extremadamente pequeños y las situaciones en que los componentes son diseñados para operar a intervalos de esfuerzos aplicados que exceden el límite de endurecimiento, cuando el número de ciclos para alcanzar la falla puede ser menor que  $10^6$  ciclos. La conducta de grietas microestructuralmente cortas que originan esos pequeños defectos no siguen la conducta ilustrada en la zona I de la figura 18.

Los métodos de la MFEL son ampliamente aceptados para los análisis de tolerancia al daño <sup>[34]</sup>. Para obtener un aceptable tiempo de vida sin una significativa penalización en peso, los análisis deben asumir una pequeña grieta inicial. Sin embargo, desde mediados

de 1970, numerosos investigadores <sup>[36-45]</sup> observaron que las características del crecimiento de pequeñas grietas de fatiga en placas y en muescas pueden diferir considerablemente de la conducta mostrada por las grietas largas en el mismo material. Estos estudios se han concentrado en el crecimiento de grietas pequeñas que van desde 10  $\mu\text{m}$  a 1 mm. A través de las bases de MFEL, las grietas pequeñas generalmente crecieron mucho más rápido que las velocidades que podrían ser estimadas a partir de los datos para las grietas largas, aunque en algunos casos su velocidad fue menor. Ésta conducta se ilustra en la figura 19, donde la velocidad del crecimiento de la grieta es trazada en una gráfica contra el factor de intensidad de esfuerzos elástico lineal,  $\Delta K$ . La curva de líneas interrumpidas muestra la conducta típica de una grieta larga, generalmente de 2 mm de largo, de un material y un medio ambiente dado bajo amplitud de carga constante. Algunos comportamientos típicos para grietas cortas se muestran en la misma figura como líneas sólidas. Los resultados muestran que las grietas pequeñas crecen a valores inferiores al  $\Delta K_{th}$  para grietas largas, así como que las grietas cortas pueden crecer más rápidamente que las grietas largas a los mismos valores de  $\Delta K_{th}$ . Basados en MFEL, algunos materiales y condiciones de carga evidencian la existencia de un fuerte efecto de las grietas pequeñas bajo carga cíclica reversible tensión-compresión, como las aleaciones de aluminio y titanio. Mientras otros materiales, como los aceros de alta resistencia <sup>[46]</sup>, muestran una conducta muy similar entre las grietas cortas y las grietas largas sobre un amplio intervalo de condiciones de carga, y donde la aplicabilidad de MFEL es aceptable. Sin embargo, en todos esos estudios, la aplicabilidad del concepto de MFEL para el crecimiento de grietas corta es aún muy cuestionada.

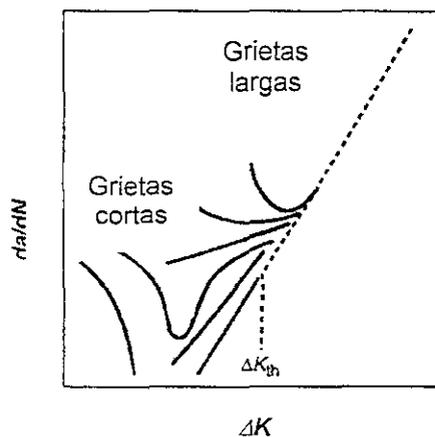


Figura 19. Comportamiento del crecimiento de grietas cortas comparado con el de grietas largas.

Algunos de los “experimentos clásicos” con grietas cortas <sup>[36-39]</sup> se realizaron a niveles elevados de esfuerzo, lo cual puede invalidar los procedimientos de MFEL debido a la formación de zonas de cedencia plástica, la cual puede ser mayor, comparado con el tamaño de la grieta.

Los conceptos de mecánica de la fractura no-lineales o elástico-plástico, como J-integral y cerrado de la grieta se han utilizado para explicar los efectos observados en el crecimiento de las grietas cortas.

En adición, la similitud metalúrgica ha disminuído para las grietas cortas, lo cual significa que la velocidad del crecimiento no es mayor que un promedio tomado sobre muchos granos. Así, la conducta del crecimiento local es controlada por las características metalúrgicas <sup>[45,47]</sup>. Si el material es marcadamente heterogéneo y anisotrópico (diferencias en los módulos y en el esfuerzo de cedencia en las diferentes direcciones cristalográficas), la orientación local del grano tendrá una fuerte influencia sobre su velocidad de crecimiento, y la relación de la velocidad del crecimiento diferirá en las diferentes direcciones. Las irregularidades del frente de la grieta y las pequeñas partículas e inclusiones afectan las condiciones del esfuerzo local y, por lo tanto, la respuesta del crecimiento de la grieta. En el caso de las grietas largas (las cuales tienen un frente de grieta grande), todos los efectos metalúrgicos son promediados sobre muchos granos, excepto en materiales de tamaño de grano muy grande.

**Tipos de grieta cortas.** Las grietas en las estructuras de acero y componentes no son uniformes en su morfología, origen o estado de esfuerzo, y otros factores que pueden tener influencia en el subsecuente crecimiento en fatiga. La conducta común desde la cual las grietas cortas de fatiga pueden crecer en los aceros pueden generalmente dividirse en:

- a) Defectos de fundición y en soldaduras
- b) Grietas por hidrógeno
- c) Inclusiones
- d) Grietas de temple y daño en la superficie

Las características del sitio en el cual una grieta de fatiga inicia, puede influenciar su temprano crecimiento.

Si se desea utilizar la aproximación de la mecánica de la fractura para describir la conducta de las grietas físicamente cortas en fatiga, es esencial considerar la geometría de la grieta y el estado del campo de esfuerzos residuales a su alrededor.

**Límite de Fatiga en Muecas.** Las diferencias entre una muesca y una grietas, y entre la conducta de las grietas que se propagan y las grietas que no se propagan son características esenciales para el entendimiento del límite de fatiga en los materiales y del límite de fatiga de los componentes con discontinuidades geométricas. El límite de fatiga de un metal se relaciona con su microestructura mientras que el límite de fatiga de un componente que contiene una muesca puede ser dependiente de la geometría de la carga y de la forma. Adicionalmente, cuando el rango de esfuerzo cíclico se incrementa, la máxima longitud de la grieta que no se propaga, en un material libre de muecas, disminuye. Contrariamente, la máxima longitud de una grieta que no se propaga en la raíz de la muesca se incrementa cuando el rango de esfuerzo cíclico se incrementa.

Posiblemente el primer estudio para ilustrar la conducta retardadora de las grietas en muecas a valores de  $\Delta K$  inferiores a  $\Delta K_{th}$  fue realizado por Hammouda y Miller <sup>[48]</sup>. Este trabajo siguió el realizado primeramente por Smith y Miller <sup>[49]</sup> quienes mostraron que si el valor de  $\Delta K_{th}$  (MFEL) es eventualmente alcanzado, podría dejar de ser una grieta que no se propaga y la falla podría ocurrir bajo las siguientes condiciones (figura 20):

- (1) La condición límite entre alcanzar o no la falla en probetas con muecas muy agudas no es dependiente del valor del factor de concentración de esfuerzos,  $K_t$ .
- (2) La condición del límite de fatiga para muecas con un concentrador de esfuerzos,  $K_t = X$  en la figura 20, es dependiente de la profundidad de la muesca, el cual será diferente para un componente grande ( $D_L$ ) y uno pequeño ( $D_S$ ) que simula el componente en el laboratorio.
- (3) En la zona A-B<sub>1</sub> (probetas pequeñas) o la zona A-B<sub>2</sub> (probetas grandes), el límite de fatiga es dependiente de la conducta del material, mientras un valor muy elevado del concentrador de esfuerzos es principalmente dependiente de la geometría.

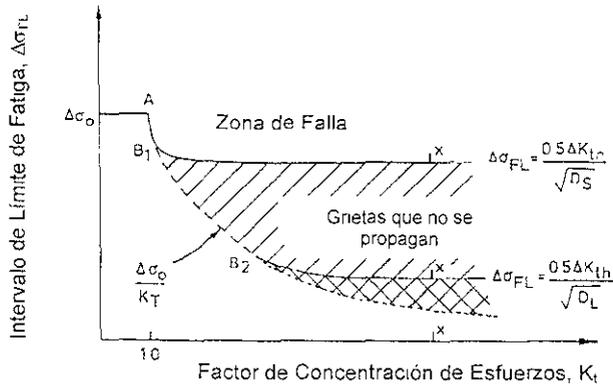


Figura 20. Grietas cortas que no se propagan.

## 1.6 CORROSIÓN FATIGA

La corrosión fatiga es el daño que ocurre bajo la acción conjunta de cargas cíclicas y un medio agresivo. En la norma ASTM E206, fatiga se define como el proceso progresivo de cambios estructurales permanentes de tipo localizado que ocurren en el material sujeto a condiciones que producen esfuerzos fluctuantes y deformaciones en el mismo punto o puntos, que puede culminar en la aparición de grietas o la fractura del componente después de un número suficiente de fluctuaciones. La norma ASTM 742 define a la corrosión fatiga como el efecto sinérgico de fatiga y de un medio agresivo que actúan simultáneamente, el cual permite un proceso de degradación bajo las características de fatiga. El daño ocasionado se manifiesta en la aceleración de la iniciación y propagación de grietas, desde luego, reduciendo significativamente la resistencia a la fatiga obtenida para cualquier material en un medio ambiente inerte. Las grietas de fatiga se propagan más rápidamente debido a la acción de esfuerzos de tensión cíclicos que modifican la estructura cristalina del metal. La frecuencia de aplicación de estos esfuerzos cíclicos tiene un efecto pronunciado sobre la corrosión fatiga. El efecto es mayor a bajas frecuencias de carga, ya que la red cristalina deformada está mayor tiempo en contacto con el medio agresivo. Como en el caso de corrosión bajo esfuerzo, la corrosión fatiga ocurre más comúnmente en soluciones o electrolitos que promueven el desarrollo de la corrosión localizada. Las picaduras actúan como concentradores de esfuerzos e iniciadores de grietas.

Las aleaciones ferrosas expuestas en agua de mar tienden a perder sus características de límite de fatiga presentadas en aire. Las aleaciones de ingeniería contienen, inherentemente, defectos además de ser susceptibles a un lento crecimiento subcrítico de la grieta durante el servicio. Si la falla es debida a cargas cíclicas el modo de falla es de fatiga; si es debida a la acción conjunta de un esfuerzo estático sostenido y un medio ambiente agresivo, entonces el modo de falla es agrietamiento por corrosión y esfuerzo, y la acción conjunta de los dos es conocida como corrosión fatiga. El término *crecimiento subcrítico*, implica un lento agrietamiento bajo cargas que son demasiado pequeñas para causar una falla súbita.

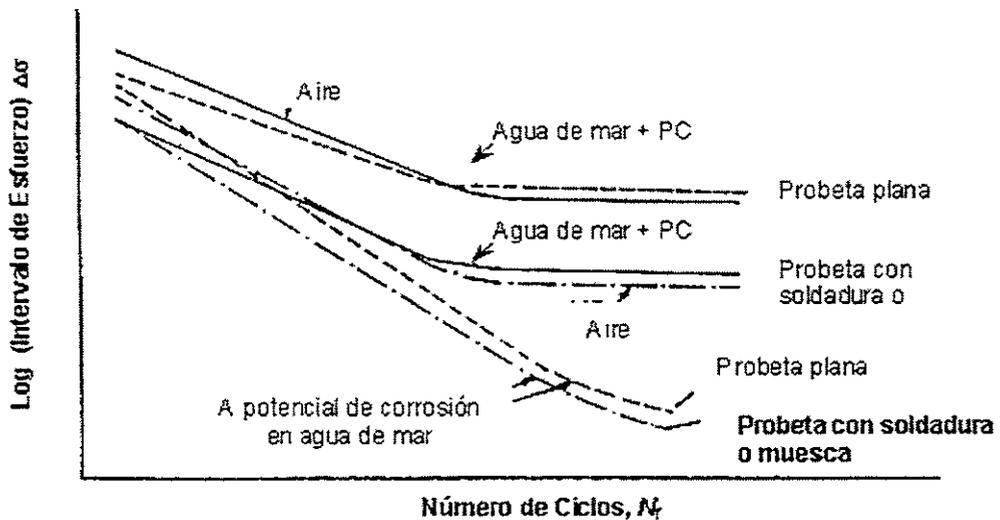


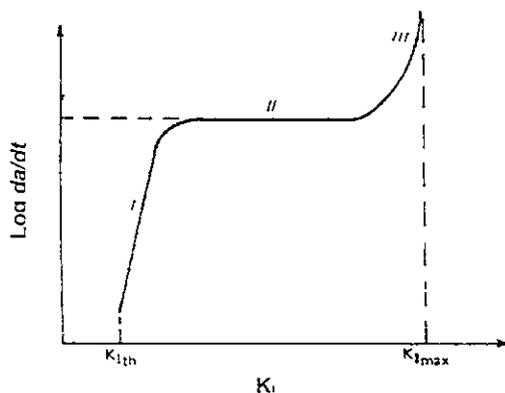
Figura 21. En el gráfico se muestra una relación esquemática de la resistencia a la fatiga del metal en un medio corrosivo y en aire.

En el caso de aleaciones de baja resistencia, la corrosión fatiga ocurrirá en un mayor intervalo de medios que la corrosión bajo esfuerzos (SCC). Sin embargo, esto no significa que todos los medios ambientes que son corrosivos para un metal en particular promoverán la corrosión fatiga. Existen medios agresivos que retardan la propagación de la grieta a través de un embotamiento en la punta de la grieta. En este caso, la frecuencia de carga en la punta de la grieta, en un cierto medio agresivo, jugará un papel importante en la conducta de la misma.

### 1.6.1 Agrietamiento por Corrosión y Esfuerzo.

El agrietamiento por corrosión y esfuerzo es el efecto combinado de cargas de tensión estáticas y un medio corrosivo. El término de agrietamiento por corrosión y esfuerzo es diferente al agrietamiento causado por la fragilización por hidrógeno. En este último caso, el hidrógeno atómico, formado en la superficie del metal durante la reducción del ión hidrógeno en un medio que contiene concentraciones elevadas de compuestos de hidrógeno, se difunde al interior del metal alojándose en vacancias o dislocaciones causando la disminución en la resistencia y ductilidad del metal. Las grietas de corrosión bajo esfuerzo crecen en dirección perpendicular al esfuerzo de tensión aplicado. La propagación de la grieta puede ser influenciado por el medio ambiente. Un material puede tener un comportamiento dúctil en un medio, pero frágil en otro, y la velocidad del crecimiento de la grieta puede ser drásticamente diferente bajo las mismas condiciones de esfuerzo. El fenómeno es llamado *agrietamiento por corrosión y esfuerzo (SCC, por sus siglas en inglés)*.

SCC incluye el proceso de disolución anódica del material deformado, por medio de reacciones químicas, y el proceso de reducción catódica con la generación de hidrógeno que se difunde al interior del material y causa la fractura en la punta de la grieta por el mecanismo de fragilización por hidrógeno. La velocidad de crecimiento por SCC depende de muchos factores incluyendo la temperatura, las condiciones químicas del medio ambiente, microestructura y la fuerza aplicada en la punta de la grieta, descrita por el factor de intensidad de esfuerzos,  $K$ . La mecánica de la fractura, para estimar el crecimiento de la grieta por SCC, asume que ya existe una grieta desde el principio. La curva de la velocidad del crecimiento de la grieta tiene una forma sigmoïdal (figura 22). El crecimiento de la grieta inicia en un valor por encima del factor de intensidad de esfuerzos umbral,  $K_{ISCC}$ , bajo el cual la grieta no crece. Conforme  $K$  aumenta, la pendiente de la curva decrece a veces a un valor constante (estado II), en algunos casos la pendiente es cero indicando que el proceso es controlado por transporte de las especies hacia la punta de la grieta. Conforme  $K$  se aproxima a  $K_{IC}$ , la velocidad del crecimiento de la grieta se incrementa rápidamente, debido a que la microestructura llega a ser mecánicamente inestable.



**Figura 22. Comportamiento de la grieta en SCC**

Este modo de falla se debe a la acción conjunta de un esfuerzo estático sostenido por arriba de un valor umbral y la presencia de un medio corrosivo. Los esfuerzos presentes son usualmente producidos por algún tratamiento previo como el trabajado en frío. El crecimiento de picaduras muy agudas actúan como concentradores de esfuerzos, los cuales pueden llevar a la falla por fatiga o fractura frágil en algunas aleaciones ferrosas. En estos casos, las fallas pueden ocurrir a valores de esfuerzo muy por debajo del esfuerzo de cedencia del material y en un medio ambiente el cual podría ser clasificado como no corrosivo para materiales no esforzados. SCC puede ocurrir a valores de esfuerzo muy bajos, en algunos casos tan bajo como el 10 % del esfuerzo de cedencia del material. Debido a que SCC requiere de la exposición de un material a un medio, al cual es susceptible, y bajo condiciones de esfuerzo por arriba del valor umbral, la solución al problema podría darse controlando cualquiera de las variables.

### 1.6.2 Corrosión Marina

La corrosión de metales en agua de mar se debe principalmente a su interacción con el medio, causado por reacciones electroquímicas, las cuales ocurren sobre la superficie del mismo. Un metal en agua de mar se corroe por la reducción del oxígeno disuelto en las regiones catódicas del metal acelerando la disolución de las zonas anódicas pobres en oxígeno:



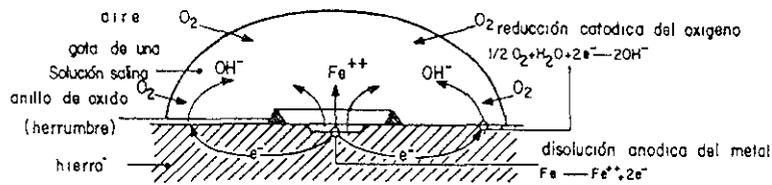


Figura 23. Modelo de Evans de la gota salina para la reacción electroquímica del hierro en agua [50]

Las reacciones electroquímicas que entran en consideración en el proceso de corrosión de los metales en agua de mar son:

1) Proceso anódico de oxidación del metal



2) Proceso catódico de reducción de oxígeno



3) Proceso catódico de reducción del agua



Todas las variables presentes en el agua de mar como, salinidad, pH, temperatura, oxígeno disuelto, presión, velocidad del flujo, actividad biológica, influyen en el proceso de corrosión de los metales o aleaciones expuestas a este medio. Las características metalúrgicas como la composición, tratamientos, microestructura, y las **mecánicas** (tipo de procesado y comportamiento en el servicio) del metal o aleación, son determinantes en el proceso.

### 1.6.3 Corrosión por Picaduras

Se considera [51,52] que el 90 % de fallas presentes en equipos expuestos a medios acuosos son causados por corrosión localizada. La corrosión por picaduras es una de las formas de corrosión más catastrófica, que puede causar fallas en metales o aleaciones por perforación, indetectable a simple vista. La pérdida de peso en el metal es prácticamente nula. Este tipo de corrosión es de naturaleza altamente localizada que

origina picaduras con distintas morfologías con geometría cónica, poligonal o hemiesférica [53,54]

La picadura ocurre cuando una pequeña área de la superficie metálica llega a ser anódica por rompimiento de la capa pasiva mientras el resto de la superficie permanece protegida por la capa pasiva. En los aceros inoxidable, por ejemplo, hay un incremento en la reacción de disolución del área activa y la picadura progresa rápidamente.

El fenómeno de corrosión por picadura está directamente relacionado con la ruptura de la capa pasiva. Existen varios mecanismos que inducen la ruptura de la capa pasiva en los aceros:

- 1) Rompimiento de la capa pasiva por esfuerzos presentes en el acero (SCC, corrosión fatiga)
- 2) Rompimiento debido a la presencia de zonas ocluidas, en las cuales se desarrolla progresivamente un medio ácido (corrosión por hendiduras)
- 3) Rompimiento en ausencia aparente de heterogeneidades mecánicas y geométricas de la superficie (por ataque químico o efectos mecánicos)

Varios factores entran en juego para que se verifique el proceso de corrosión, después de que la capa pasiva ha sido destruida:

- Tendencia del acero a repasivarse o disolverse anódicamente.
- Modificación en la composición local del medio.
- Formación de productos de corrosión.

El proceso de corrosión localizada (picadura), puede ser separado en un estado de iniciación o nucleación y un estado de crecimiento, seguido por una rápida repasivación o por la estabilidad de la picadura [55].

La corrosión localizada en forma de picaduras se inicia con la ruptura de la capa pasiva y formación de una celda localizada en este punto, a potenciales que exceden el potencial crítico de picado,  $E_{pit}$  [56]. Esto da origen a una alta densidad de corriente en la zona anódica de la picadura, polarizando la superficie que lo rodea a valores inferiores a  $E_{pit}$ . Cuando el metal está expuesto al agua de mar, el potencial de circuito abierto o potencial

libre,  $E_{\text{corr}}$ , es fijado por la reacción catódica y la picadura aparece cuando  $E_{\text{corr}}$  llega a ser muy cercano o mayor a  $E_p$  (también llamado potencial de nucleación).  $E_p$  es utilizado como criterio para determinar la resistencia a la corrosión de un metal o aleación en un medio dado. Su valor está también ligado a la concentración de iones cloruro.

El inicio de la picadura puede ser dividida en dos etapas:

**Tiempo de incubación:** durante esta etapa la capa pasiva y/o la interfase formada entre la capa pasiva y la solución cambia, sin muestra aparente del fenómeno de corrosión.

**Nucleación:** la etapa de incubación termina y el rompimiento de la capa pasiva se desarrolla. La tendencia del acero a repasivarse o disolverse anódicamente, la modificación de la composición local, y la formación de productos de corrosión son factores que intervienen directamente en la iniciación del proceso de picadura una vez que la capa pasiva ha sido destruida.

Hay controversia entre los modelos propuestos para la iniciación de la picadura. Se asume que la picadura inicia en la interfase metal/óxido, y otro, que se inicia en la interfase óxido/electrolito <sup>[57]</sup>. El medio que promueve principalmente la corrosión por picadura es el agua de mar, debido a la presencia de iones cloruro. Existen varios mecanismos que tratan de explicar la iniciación de la corrosión por picadura debido a la presencia de los iones cloruro. La teoría asume que iones agresivos ( $\text{Cl}^-$ ), se acumulan sobre la capa pasiva por adsorción <sup>[58]</sup> y penetran a la capa pasiva por los puntos microestructurales de mayor susceptibilidad (red cristalina, defectos, vacancias) <sup>[54,59]</sup> o por migración y difusión <sup>[60]</sup>, destruyendo la capa pasiva de esos sitios.

El efecto del pH sobre la acción de los iones cloruro en la teoría de adsorción, es explicada de la siguiente manera <sup>[57]</sup>: a pH's alcalinos la superficie oxidada es cargada negativamente ( $\text{OH}^-$ ), por lo que la adsorción de iones cloruro no se realiza; pero a pHs ácidos, el ion  $\text{Cl}^-$  y otros iones halógeno pueden ser adsorbidos.

En estudios distintos, Vetter <sup>[59]</sup> sugiere que la acción de los iones  $\text{Cl}^-$  sobre la capa pasiva, durante la iniciación de la picadura, se debe al intercambio entre el ion cloruro y el oxígeno presente en la capa pasiva. Kolotyркиn y Uhlig <sup>[60]</sup> desde la teoría de adsorción,

establecen que la formación de picaduras es el resultado de la competencia entre el oxígeno y el ion cloruro para ser adsorbidos en la capa pasiva. Rosenfeld<sup>[60]</sup> asume que el intercambio del ion cloruro por oxígeno se realiza en sitios donde el enlace metal-oxígeno es muy débil.

En conclusión, se pueden establecer cuatro mecanismos para la nucleación de picaduras<sup>[61]</sup>:

- 1) Desplazamiento del oxígeno de la capa pasiva por algunas especies iónicas presentes en la solución.
- 2) Acumulación de iones presentes en la solución sobre la capa de oxihidróxidos formada en la superficie metálica
- 3) Intercambio iónico entre la capa protectora e iones agresivos presentes contenidos en la solución
- 4) Penetración de iones agresivos al interior de la red cristalina de la película de óxido.

Brauns y Schwenk<sup>[60]</sup>, encontraron que para aceros inoxidable en medios de pH neutro o ácido, que contengan iones cloruro, la resistencia a la corrosión por picaduras decrece con un incremento en el potencial de corrosión.

La resistencia a la corrosión por picadura de metales o aleaciones es mayor mientras más homogénea sea su microestructura. La presencia de irregularidades en la microestructura como carburos, nitruros, sulfatos, óxidos y fases secundarias, son la causa probable de nucleación de picaduras<sup>[51]</sup>. Los sulfuros de manganeso no son estables en medios corrosivos, y su disolución induce una fuerte acidificación local como también un enriquecimiento de especies en forma de sulfuros. Las inclusiones de sulfuro de manganeso y hierro son los sitios más favorables para la iniciación de la picadura al igual que el hierro- $\delta$ <sup>[60,61]</sup>. A pH menores de 4.8<sup>[61]</sup> las inclusiones de MnS se disuelven formando  $H_2S$  e iones de manganeso. Los aceros inoxidable de reciente fabricación en Europa, contienen bajo manganeso, lo cual mejora la resistencia a la corrosión por picadura debido a la formación de sulfuros con alto contenido de cromo. Los sulfuros de titanio son más o menos insolubles<sup>[51,60]</sup> por lo que no presentan la desventaja de los MnS.

Sin embargo, los carburos de titanio exhiben mayor corriente de disolución que los carburos de niobio a potenciales nobles, por lo que los carburos de titanio son menos resistentes a la disolución selectiva. Cuando los MnS no están presentes en cantidades suficientes, los óxidos ( $MgO$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ) y nitruros son los que asumen este papel. También los límites de grano, carburos y dislocaciones actúan como tal. En medios acuosos con iones cloruro, donde la ruptura de la capa pasiva es promovida por picaduras, las regiones donde existen carburos de cromo, las zonas pobres en cromo que rodean los carburos de cromo, son sitios de iniciación de picaduras. La precipitación de carburos de cromo en límites de grano (sensitización del acero inoxidable), hace a éstos, sitios preferenciales para el ataque localizado debido a la ruptura de la capa pasiva por inicio de corrosión por picaduras. La formación de compuestos intermetálicos ricos en cromo y molibdeno como las fases chi, sigma <sup>[62,63]</sup> y laves abaten el potencial de picado asociado con el ataque directo de la matriz empobrecida de cromo y molibdeno.

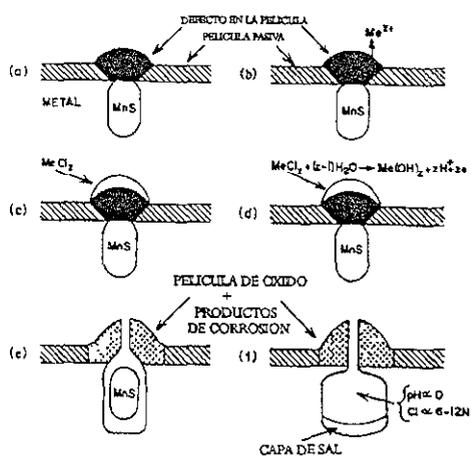


Figura 24. Nucleación y desarrollo de picaduras en inclusiones de sulfuros de manganeso en aceros inoxidables <sup>[63]</sup>.

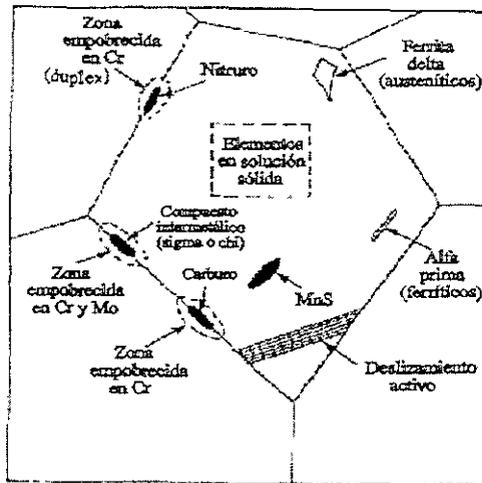


Figura 25. Efecto de la microestructura sobre la iniciación de corrosión por picadura [63]

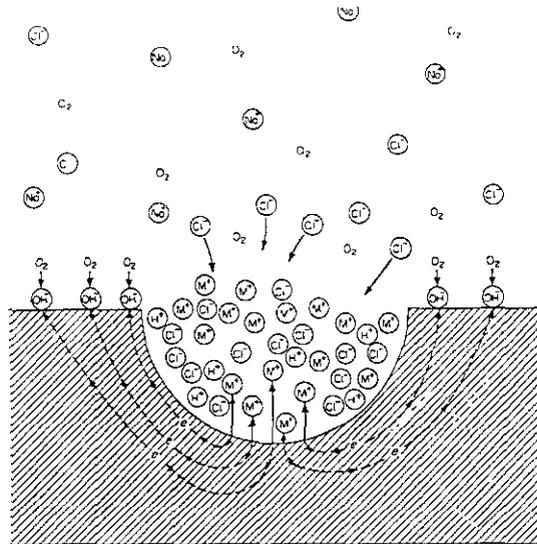
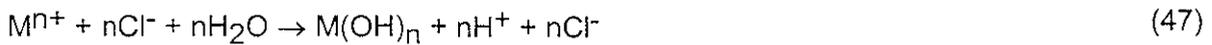


Figura 26. Proceso autocatalítico realizándose dentro de la picadura [52]

Una vez que la picadura ha iniciado, sigue su crecimiento si los valores locales de pH y la concentración de iones cloruro son suficientes para evitar la repasivación. El crecimiento de la picadura es controlado por la velocidad de depolarización en las áreas catódicas. En el agua de mar, el control es ejercido por la cantidad y disponibilidad de oxígeno disuelto. La reacción de disolución anódica en el fondo de la picadura (ecuación 44) es balanceada por la reacción catódica (ecuación 45) de la superficie adyacente a la picadura.

El incremento en la concentración de iones metálicos ( $M^{n+}$ ) dentro de la picadura promoverá la migración de iones  $Cl^-$  al interior de la picadura para mantener la neutralidad eléctrica, formando una solución concentrada de cloruro de hierro, de cromo y níquel (en aceros inoxidables), favoreciendo a la acidificación derivada de la hidrólisis. El cloruro metálico formado es hidrolizado por el agua, originando hidróxidos metálicos y ácido libre (pH aproximado de 1 a 1.5).



La alta concentración de iones cloruro y pHs bajos aseguran que la picadura permanezca activa. El crecimiento de la picadura se detiene si la repasivación se inicia, permitiendo a la picadura alcanzar los mismos valores de potencial presentes en el resto de la superficie.

La acción de estos factores depende de la aleación, composición nominal del medio, condiciones hidrodinámicas y condiciones geométricas del lugar de iniciación. Sin embargo el aspecto principal del mecanismo de propagación es la estabilidad de la corrosión localizada.

El concepto de estabilidad de la picadura se basa en los cambios de composición del electrolito dentro de la picadura<sup>[64]</sup>, la formación de sales metálicas o caída óhmica dentro de la picadura. Galvele<sup>[65]</sup> considera a la acidificación localizada como la razón principal para la estabilización del crecimiento en la picadura. Sato<sup>[66]</sup> desarrolló dos modelos para explicar la estabilización de la picadura, la de disolución activa la cual ocurre a potenciales bajos y disolución transpasiva que se da a potenciales nobles. Para el primero una concentración crítica de iones hidrógeno debe ser alcanzada y el segundo requiere una concentración crítica de iones  $Cl^-$ . Pickering y Frankental<sup>[64]</sup> han establecido un nuevo modelo para la propagación de picaduras. La presencia de hidrógeno en forma de burbujas gaseosas dentro de las picaduras da origen a una gran caída óhmica. Hay una gran variación del potencial en función del tiempo en el interior de la picadura, sin embargo este proceso no es asociado con la evolución de burbujas del interior de la picadura.

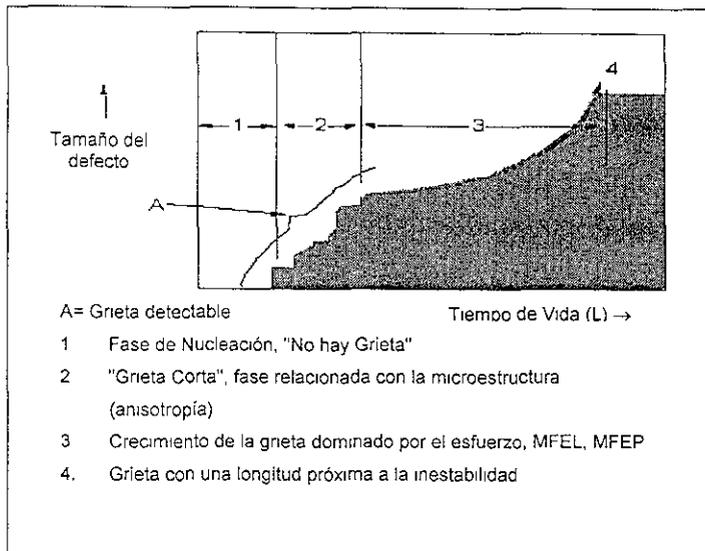
El desarrollo de nuevas clases de aceros inoxidables resistentes al agua de mar que han aparecido en el mercado mundial, ha sido tema de estudio desde su aparición en las últimas décadas <sup>[67-72]</sup>.

#### **1.6.4 Modelos de Corrosión Fatiga por Picaduras**

Una vez que una picadura o un grupo de picaduras se forman, la velocidad del crecimiento de la picadura depende principalmente del material, las condiciones ambientales, y el tipo o estado de esfuerzos. Para entender este fenómeno, se han propuesto en el pasado y en la actualidad, modelos basados en mecanismos de fatiga debido a corrosión por picaduras (PCF, por sus siglas en inglés), utilizando ambas teorías, la de picadura y la de crecimiento de grietas. El primer modelo conceptual se presentó en 1971 y subsecuentemente la teoría de la velocidad del crecimiento de picaduras, propuesta por Godard, se combinó con los conceptos de crecimiento de grietas por fatiga.

Las fases en la vida de una estructura pueden clasificarse como siguen (figura 27):

- Nucleación o formación del daño por un específico, físico o proceso de corrosión que interactúa con el proceso de fatiga. La corrosión, como otros procesos, pueden actuar individualmente para originar daños. La transición del estado de nucleación a la siguiente fase del proceso se le conoce como Fase L<sub>1</sub>.
- La grieta dominada microestructuralmente y su propagación (Régimen de grietas cortas o pequeñas) se ubican en la Fase L<sub>2</sub>.
- La propagación de la grieta en el régimen donde MFEL, MFEP o MFFP puede aplicarse tanto para el análisis como para la caracterización del material (Régimen de grieta larga). Fase L<sub>3</sub>.
- Inestabilidad. Fase L<sub>4</sub>.



**Figura 27. Fases de la vida de una estructura**

Así, la vida total ( $L_T$ ) de una estructura es  $L_T = L_1 + L_2 + L_3 + L_4$ .

La iniciación, como frecuentemente se usa por la comunidad técnica, es generalmente parte de la nucleación (o formación), crecimiento de grietas cortas, y crecimiento de la grieta dominada por los esfuerzos. Vamos a asumir la "iniciación" como el inicio de un proceso de degradación específico como corrosión, fatiga, o iniciación de la propagación de la grieta.

Aunque la mayoría de los esfuerzos han sido destinados al entendimiento de la conducta de propagación de grietas en materiales, algunos estudios se han enfocado al estado de la nucleación de la grieta en todos los procesos de fatiga <sup>[73-75]</sup>. McAdam <sup>[76]</sup> sugirió que las picaduras inducidas por corrosión actúan como concentradores de esfuerzos donde las grietas podrían iniciarse. Un gran número de factores químicos o electroquímicos, tales como el potencial, capa pasiva, pH, y composición del medio ambiente afectan el proceso de PCF. Así mismo, factores mecánicos semejantes como el intervalo de esfuerzos, frecuencia de carga, relación de esfuerzos ( $R$ ), y la forma de la aplicación cíclica de la carga y factores metalúrgicos (composición química del material, microestructura, tratamiento térmico y la orientación) pueden influir en el proceso de PCF. La nucleación de grietas desde picaduras ha sido reportado en aceros y aleaciones de aluminio sujetos a condiciones de fatiga <sup>[73,77-81]</sup>.

Una vez que la picadura se forma, la velocidad del crecimiento de la picadura depende principalmente del material, las condiciones locales de la solución y el estado de esfuerzos. Para estimar la vida total de una aleación sujeta a corrosión fatiga, es importante desarrollar modelos reales que establezcan la relación entre la velocidad de propagación de la picadura y el estado de esfuerzos.

Los conceptos de Mecánica de la Fractura Elástico Lineal (MFEL) han sido ampliamente utilizados para caracterizar la conducta del crecimiento de grieta en materiales bajo carga cíclica en diferentes condiciones ambientales. La teoría de velocidad de crecimiento de grieta propuesto por Godard se combinó con los conceptos de crecimiento de grieta por fatiga. El tiempo (o ciclos o ambos) para que una grieta cargada en modo I nucleee a partir de una picadura (bajo carga cíclica), podría ser modelada usando los conceptos de MFEL. Basados en esta idea, algunos modelos <sup>[75,82-84]</sup> han sido propuestos. Todos estos modelos asumen que la forma de las picaduras cuentan una geometría hemisférica y la correspondiente relación de intensidad de esfuerzos se usa para determinar la profundidad crítica de la picadura a través del crecimiento de la grieta umbral ( $\Delta K_{th}$ ) determinado empíricamente. Para picaduras de geometría hemiesférica, esos modelos proveen una razonable estimación para la vida total de la estructura o componente sujeto a corrosión fatiga.

#### **Modelos propuestos**<sup>[75,82-84,172]</sup>:

**Hoepfner (1971 – actualidad).** Propuso un modelo para determinar la profundidad crítica de la picadura para que nucleee en ella una grieta cargada de modo I bajo condiciones de PCF. Combinada con las teorías de velocidad de crecimiento de la picadura y las curvas de crecimiento de grietas por fatiga en un medio ambiente corrosivo, los ciclos necesarios para desarrollar una picadura de tamaño crítico que dará origen a una grieta de fatiga en modo I puede ser estimada.

$$t = \left( \frac{d}{c} \right)^3 \quad (48)$$

donde, t es el tiempo, d es la profundidad de la picadura, y c es un parámetro dependiente del sistema material / medio ambiente.

**Lindley et. al. (1982).** Propusieron un modelo similar al de Hoepfner, en el cual se aplica un método para determinar el valor umbral al cual la grieta crece a partir de una picadura. Las picaduras se consideran como grietas de geometría semielíptica. Usando la solución de intensidad de esfuerzos de Irwin para grietas elípticas en una placa de tamaño infinito, se puede estimar el factor de intensidad de esfuerzos umbral relacionado a nucleación de grietas de fatiga a partir de picaduras.

$$\Delta K_{th} = \frac{\Delta \sigma_{th} \sqrt{\pi a} \left[ 1.13 - 0.07 \left( \frac{a}{c} \right)^2 \right]}{\left[ 1 + 1.47 \left( \frac{a}{c} \right)^{1.64} \right]^{\frac{1}{2}}} \quad (49)$$

Donde  $\Delta \sigma$  es el intervalo de esfuerzos,  $a$  es el eje menor, y  $c$  es el eje mayor de una grieta elíptica.

A partir de la geometría de la picadura (relación  $a/c$ ), es posible calcular el factor de intensidad de esfuerzos umbral.

Para una relación  $a/c$ , se puede estimar la profundidad de la picadura.

- La relación de intensidad de esfuerzos propuesta puede ser usada en condiciones de carga tensión – tensión, situación donde la intensidad de esfuerzos para picaduras y grietas es similar.
- La profundidad crítica de la picadura en probetas agrietadas puede estimarse usando el valor de intensidad de esfuerzos existente.
- El modelo es válido solamente en condiciones en las cuales los conceptos de MFEL son aplicables
- Depende del material

**Kawai and Kasal (1985).** Propusieron un modelo basado en la estimación del esfuerzo permisible bajo condiciones de corrosión fatiga con énfasis en picaduras.

Como la corrosión no es usualmente considerada en el desarrollo de las curvas de fatiga S-N, se ha propuesto un modelo para la intensidad de esfuerzos umbral permisible relacionado con corrosión fatiga. Se consideró a la picadura como grieta elíptica.

Basados en datos experimentales generados en aceros inoxidable, se propuso un nuevo esfuerzo permisible basado en la intensidad de esfuerzos umbral permisible.

$$\Delta S_{al} I = \frac{\Delta k_{al} I}{F \sqrt{\pi h_{\text{máx}}}} \quad (50)$$

Donde  $\Delta k_{al}$  puede ser determinado a partir de las curvas  $da/dN$  vs  $\Delta K$  del material en cuestión,  $h_{\text{max}}$  es la profundidad máxima de la picadura, y  $F$  es un factor geométrico.

- Este modelo es válido en condiciones de en las cuales MFEL es aplicable
- Se puede estimar el esfuerzo permisible en relación a la corrosión fatiga umbral como una función del tiempo.
- Depende del material

**Kondo (1989).** La vida de fatiga puede ser determinada estimando las condiciones críticas de la picadura y usando la relación del factor de intensidad de esfuerzos, así como la relación de la velocidad de crecimiento de la picadura. El diámetro de la picadura se fue midiendo durante las pruebas de corrosión fatiga. De los resultados, se propuso una ley de crecimiento de la picadura:

$$2c \propto C_p t^{\frac{1}{3}} \quad (51)$$

Donde,  $2C$  es el diámetro de la picadura,  $t$  es el tiempo, y  $C_p$  es un parámetro del sistema material / medio ambiente. Entonces, la condición crítica de la picadura ( $\Delta K_p$ ) en términos del factor de intensidad de esfuerzos, se propuso asumiendo a la picadura como una grieta.

$$\Delta K_p = 2.24 \sigma_a \sqrt{\frac{\pi C a}{Q}} \quad (52)$$

Donde,  $\sigma_a$  es la amplitud del esfuerzo,  $a$  profundidad de la picadura, y  $Q$  es un factor de forma. La condición crítica de la picadura fue determinada por la relación entre la teoría de velocidad de crecimiento de la picadura y la velocidad de crecimiento de la grieta por fatiga:

$$C = C_p \left( \frac{N}{f} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (53)$$

donde,  $N$  es el número de ciclos de carga,  $f$  es la frecuencia de carga, y  $2c$  es el diámetro de la picadura. La velocidad del crecimiento de la picadura  $dc/dN$  fue desarrollada usando la relación de  $\Delta K$  como sigue:

$$dc/dN = \frac{1}{3} C_p^3 f^{-1} \alpha^2 \pi^2 Q^{-2} (2.24 \sigma_a)^4 \Delta K^4 \quad (54)$$

$dc/dN$  se determina usando el parámetro experimental  $C_p$ .

Finalmente, el tamaño crítico de la picadura  $2C_{cr}$  fue calculado desde la relación del factor de intensidad de esfuerzos.

$$2C_{cr} = \left( \frac{2Q}{\pi a} \right) \left( \frac{\Delta K_p}{2.24 \sigma_a} \right)^2 \quad (55)$$

Para determinar la longitud de transición picadura-grieta, es necesario determinar la fase  $L_1$  (tiempo o ciclos para que nucleee una picadura) de un componente bajo condiciones PCF. Una vez que las picaduras se han formado, es necesario estimar el tiempo o el número de ciclos para que la picadura alcance una condición crítica o profundidad crítica para que nucleen las grietas de fatiga desde esas picaduras ( $L_2$ ). Primero, la transición de picaduras a grietas cortas se lleva a cabo y el crecimiento de las mismas alcanzará el tamaño para denominarlas grietas largas <sup>[85]</sup>.

Por lo tanto, el tiempo o ciclos para formar una grieta corta desde picaduras sujetas a fatiga y su propagación en modo I necesita ser determinado para estimar la etapa de vida  $L_2$  de un componente. El modelo propuesto por Hoepfner es el más adecuado para estimar las etapas  $L_1$  y  $L_2$  de la vida total de fatiga.

Estudios de transición picadura-grieta en aleaciones de aluminio<sup>[174]</sup> han sugerido que el tamaño de picadura en la transición se encuentra en un intervalo de 40 a 200  $\mu\text{m}$ . El

comportamiento de la grieta es un tanto compleja, ya que depende del intervalo del factor de intensidad de esfuerzos, de la concentración de oxígeno disuelto y de la frecuencia.

Las picaduras que nuclean y se desarrollan en componentes o estructuras en regiones de esfuerzo elevado son sitios desde los cuales las grietas de corrosión fatiga nuclean y crecen. Se asume que las picaduras son de forma hemisférica, y se asume que en un principio las grietas superficiales son de forma semicircular, las cuales eventualmente crecen hacia el interior del material.

En el modelo de crecimiento de grietas a partir de picaduras<sup>[172]</sup>, se asume que las picaduras son hemisféricas y crecen a una velocidad volumétrica constante que es determinada por la ley de Faraday, dependiente de la temperatura expresada a través de la relación de Arrhenius. La profundidad de la picadura  $a$ , por encima del tamaño de transición  $a_{tr}$  en la cual nuclea la grieta, está dada por la ecuación:

$$a = \left[ \left( \frac{3MI_{PO}}{2\pi nF\rho} \right) \exp\left( -\frac{\Delta H}{RT} \right) t + a_0^3 \right]^{\frac{1}{3}}; a \leq a_{tr} \quad (56)$$

donde:

M = peso atómico

n = es el número de oxidación

$\rho$  = es la densidad

$\Delta H$  = es la entalpía de activación

F = es la constante de Faraday (96,514 C/mol)

T = es la temperatura absoluta promedio del sistema (°K)

$I_{po}$  = es el término pre-exponencial en la relación de Arrhenius para la corriente de picadura

### 1.6.5 Corrosión Inducida Microbiológicamente (CIM)

Cuando se inició la producción de petróleo costa afuera en México (años cincuenta) y en el Mar del Norte (años sesenta), no se le dio importancia a la influencia biológica sobre las estructuras<sup>[86]</sup>. La instalación de plataformas y estructuras en los diferentes mares del globo terrestre hacia fines de los años ochentas generó un número considerable de

información sobre problemas debidos a corrosión microbologica en estructuras offshore [86].

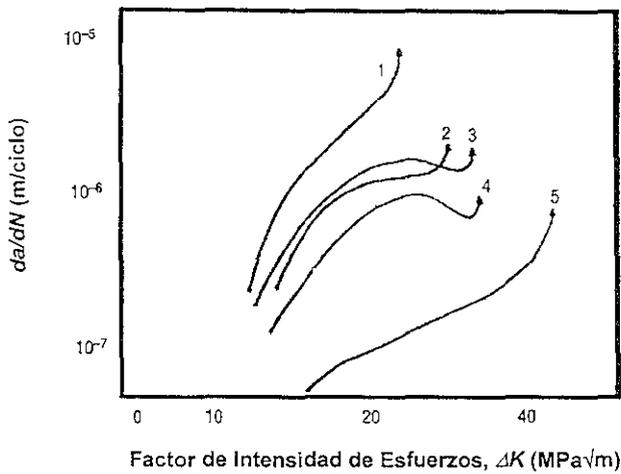
Una gran variedad de organismos y microorganismos colonizan y ensucian las estructuras offshore. Generalmente van desde colonias microscópicas a una gran variedad de algas incluyendo una variedad de especies animales. Incluso, en una profundidad fija en un jacket en particular, puede haber una significativa variación en la colonización en función de la geometría local y la temperatura. El tipo y extensión de la colonización es una función de un número de variables que incluyen: nutrientes y concentración de oxígeno, nivel de luz y profundidad, temperatura, fuerza del oleaje, corrientes marinas y condiciones de marea.

El biofilm, el ensuciamiento duro y el suave, son las tres principales categorías de colonización en las estructuras. El biofilm no es importante desde el punto de vista de acción mecánica sobre la estructura, pero puede modificar el proceso electroquímico de corrosión como las condiciones de corrosión fatiga. El ensuciamiento duro incluye las densas capas de macroorganismos como balanos y moluscos quienes se adhieren firmemente a la estructura, y tienen una densidad específica de 1.3 a 1.4. El ensuciamiento suave incluye toda clase de plantas también como ciertos organismos tales como esponjas y anémonas. Estos últimos tienen una densidad específica muy cercana a la del agua. Se ha encontrado en las plataformas de Bombay<sup>[4]</sup>, que el crecimiento marino es generalmente de 5 a 10 cm de espesor, con un bioensuciamiento suave que alcanza los 15 cm. Cuando la colonización ha alcanzado un gran espesor y la actividad es lo suficientemente alta para consumir el oxígeno en la superficie del acero, se da origen a un medio ambiente anaeróbico. En situaciones de corrosión fatiga, el sulfuro de hidrógeno estimula la absorción de hidrógeno atómico en el metal causando fragilización por hidrógeno y depolarización de la reacción catódica. Este último efecto reduce los potenciales catódicos dentro de las grietas de fatiga incrementando su velocidad de crecimiento.

Mientras la presencia de bacterias aumenta la incorporación de hidrógeno al metal cuando se compara con niveles similares de sulfatos generados ambióticamente, la velocidad del crecimiento de grietas bajo corrosión fatiga es más lenta en ambientes biológicos que en un ambiente no biológico equivalente.

Se ha reportado recientemente que el efecto microbiológico sobre la corrosión puede promover tanto la inducción de la corrosión localizada como su inhibición. La característica común en ambos efectos es la formación de un biofilm, el cual es un gel que contiene 95% o más de agua, células microbiológicas suspendidas y dentritas inorgánicas en una matriz de sustancia de exopolisacáridos (EPS). La interacción del biofilm con los factores que promueven la fragilización por hidrógeno y corrosión es un tema de actualidad; ambos mecanismos son la principal causa de fallas en la industria productora de petróleo. La figura 28 muestra los resultados de experimentos con el acero RQT701<sup>[87]</sup> en agua de mar con diferentes concentraciones de sulfato. Estos resultados indican que los medios ambientes con actividad biológica tienen un efecto menor sobre la corrosión fatiga que los medios estériles con niveles similares de sulfatos.

La acción protectora del biofilm y sus EPS se ha reportado para aceros inoxidable en agua de mar <sup>[88, 89]</sup> y para aceros al carbono en presencia de bacterias termofílicas o microalgas <sup>[90]</sup>. En el primer caso, la fijación de células microbianas al metal y la subsecuente formación del biofilm deben disminuir la difusión de productos de corrosión desde la superficie del metal. Esta acción inhibidora demanda la presencia de células bacterianas activas que pudieran ser asistidas por los nutrientes en la superficie que a su vez podrían aumentar su actividad metabólica. En el segundo caso, la presencia de una de tres bacterias termofílicas (*Bacillus* sp.) y la microalga *Deleya marina* fueron capaces de reducir drásticamente la corrosión del acero al carbono a través de la acción de su biofilm. Estos resultados fueron respaldados con datos de curvas de polarización los cuales mostraron una completa pasivación en la superficie reduciendo la velocidad de corrosión en un 94%. Este efecto se atribuyó a la capacidad de unión de los productos exopoliméricos con el metal.



**Figura 28. Velocidades de crecimiento de la grieta del acero RQT701 agua de mar biológicamente activa y en agua de mar ambiótico con sulfuro ( $R=0.7$ ,  $f=0.167$  Hz). (1) 589 ppm de sulfuro ambiótico, (2) 500 ppm biótico, (3) 184 ppm de sulfuro ambiótico, (4) 200 ppm de sulfuro biótico, y (5) agua de mar sin sulfuro<sup>[87]</sup>.**

Los productos exopoliméricos y otras sustancias orgánicas relacionadas son asociados con biofilms que disminuyen el proceso de disolución metálica, disociación de reacciones y procesos de adsorción en la grieta. Incluso, bajo cargas cíclicas de baja frecuencia, la punta de la grieta abre y cierra rápidamente. La formación del biofilm dentro de la grieta puede tener un efecto bloqueador. Los microorganismos tienen la facultad de modificar el potencial de corrosión del acero en el tiempo, lo que durante la actividad microbiana acelera los procesos de disolución de capas pasivas y la formación de picaduras, reduciendo el potencial crítico de picado ( $E_{pit}$ ) a valores muy inferiores a los reportados en agua de mar artificial<sup>[91]</sup>.

El trabajo realizado con el acero UNS S31603 en agua de mar natural por N. Acuña et.al.<sup>[2]</sup>, muestra que los aceros son susceptibles a presentar picaduras desde los primeros días de estudio debido a la actividad de los microorganismos quienes modificaron el potencial en sentido noble. También se observó que la resistencia a la corrosión del acero en el Golfo de México es menor que la reportada en estudios realizados en el Mar del Norte<sup>[92]</sup>. La formación de un biofilm sobre la superficie del acero facilita la aparición de picaduras en la superficie colonizada, ya sea por aireación diferencial o por la producción de metabolitos ácidos que disuelven la capa pasiva, como en el caso de los aceros inoxidables. Cuando se presentan picaduras en la superficie de un acero que está sujeto

a la acción del oleaje, el fondo de ellas, como se mencionó anteriormente, actúa como un concentrador de esfuerzos, reduciendo la etapa de iniciación de grietas.

La presencia de microorganismos en la estructura desarrolla heterogeneidades en la superficie, que llevan a la formación de zonas anódicas y catódicas en el acero. En estas zonas se establece una diferencia de potencial, que combinado con la presencia de una picadura, sólo requiere de un pequeño grado de polarización para que la picadura de tamaño crítico crezca en condiciones de carga. Con esto, se indica que las condiciones prevalcientes en el medio que son responsables de la iniciación de una grieta, también pueden ser responsables de su propagación.

A pesar de la fuerte influencia que pueden tener los microorganismos sobre las propiedades mecánicas del acero o material colonizado, pocos estudios se han realizado para estimarla. En otro trabajo, Vaidya et. al <sup>[93]</sup> observaron que la respuesta al esfuerzo-deformación de la aleación de aluminio UNS A96061 y esta misma aleación reforzada con alúmina, fue alterada cuando se expuso a un sistema con microorganismos. La resistencia a la deformación y su  $\sigma_{UTS}$  fueron dramáticamente reducidos por CIM. Esta conducta fue atribuida a la presencia de vacíos y picaduras como resultado de la formación del biofilm y la actividad microbiológica. Esto nos lleva a reflexionar sobre la importancia de estudiar la formación de un biofilm en aceros con capas pasivas, ya que estos seres tienen la capacidad de destruir las películas protectoras por diferentes mecanismos <sup>[94]</sup>, modificar las condiciones de pH, atrapar iones y permiten el flujo de iones desde el exterior al interior del biofilm.

La corrosión inducida por microorganismos se conoce en el ambiente internacional como CIM <sup>[95,96]</sup>. Se requieren cuatro pre-requisitos para que ocurra la corrosión por microorganismos <sup>[94]</sup>:

- Los microorganismos deben estar presentes en la superficie del metal
- El intervalo de temperatura de servicio debe ser soportado por el metabolismo microbiano
- El medio debe soportar la actividad microbiológica
- El metal o aleación debe ser susceptible a CIM

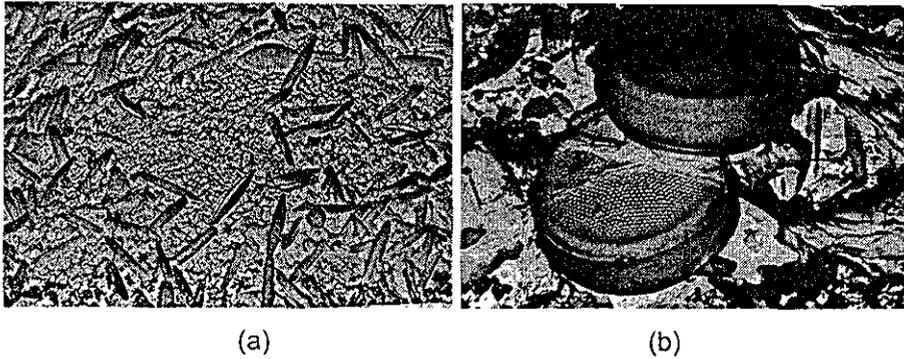


Figura 29. Microorganismos presentes en superficies metálicas expuestas al agua de mar, (a) diatomeas pinnadas (forma alargada), y (b) diatomeas discoidales (forma de tambor) <sup>[97]</sup>.

Los microorganismos presentes en el agua de mar, varían en tamaño (0.2-5.0µm de ancho y 1-10µm de largo) <sup>[98]</sup> y morfología. Se clasifican en el reino de los protistas, y se dividen en protistas superiores (células eucarióticas), y protistas inferiores (células procarióticas). También por la fuente de carbón, necesaria para su metabolismo (autótrofos o fotosintéticos), y por su requerimiento de oxígeno molecular (aerobios, anaerobios y facultativos). Las temperaturas entre 25 y 40 °C son óptimas para el rápido crecimiento y desarrollo de los microorganismos marinos <sup>[97]</sup>. En agua de mar los principales grupos de organismos que intervienen en el proceso de corrosión de estructuras son algas, bacterias, moluscos y crustáceos <sup>[99, 99, 100]</sup>. Se denominan **sesiles** a los microorganismos que se adhieren a superficies sólidas en el agua de mar <sup>[101]</sup>. La formación de una capa biológica sobre la superficie del metal es conocida como biocapa (biofilm), compuesta por los microorganismos mencionados anteriormente. Los primeros en llegar a formar la biocapa son las bacterias y compuestos orgánicos <sup>[102, 103]</sup>. La formación de esta biocapa se da en cuatro pasos <sup>[103, 104]</sup>:

- Adsorción química de microorganismos y compuestos orgánicos
- Adición de los primeros microorganismos colonizadores
- Interacción de nuevos microorganismos
- Desarrollo de la biocapa por acumulación de partículas

La mayoría de los microorganismos crecen en biocapas adheridas al metal por medio de una sustancia polimérica extracelular que ellos producen (polisacáridos) <sup>[103, 105]</sup>. Este proceso de crecimiento y desarrollo se verifica en un período de tiempo que va de horas y

días a semanas (1-4), dependiendo de las condiciones ambientales bióticas y metabólicas. Los microorganismos forman comunidades sinérgicas con otros microorganismos, o altas formas de vida, que dan origen a complejas reacciones químicas en parejas o grupos.

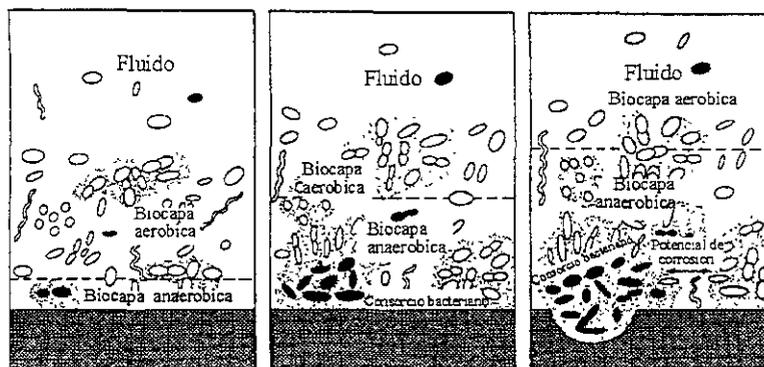


Figura 30. Esquema de formación de la biocapa [105].

Más que una nueva forma de corrosión, los microorganismos actúan como catalizadores en el proceso de corrosión [94,106]. Las formas más comunes de corrosión inducida por microorganismos en agua de mar son [94, 107]:

- Producción de metabolitos de diferente composición, tales como ácidos orgánicos, ácidos minerales, amoníaco o bien ácido sulfhídrico, los cuales actúan como medio corrosivo y en otros casos pueden concentrar halógenos ( $Cl^-$ ), que provocan corrosión localizada severa.
- Consumo de especies químicas presentes en el medio o en la película protectora que reviste al metal
- Formación de una capa viviente que da origen a corrosión por hendiduras, estableciendo microceldas de aireación diferencial, debido a la absorción de nutrientes como el oxígeno.
- Aceleración de la velocidad de corrosión en presencia de microorganismos que son capaces de cambiar las condiciones físico-químicas del medio.
- Consumo de especies químicas, para su metabolismo, producidas durante la reacción físico-química del metal en el proceso de corrosión.
- Actúan como depolarizadores de reacciones anódicas y catódicas, acelerando el proceso de corrosión.

Los tres tipos de microorganismos principalmente asociados con CIM son, las bacterias sulfato reductoras (BSR), las bacterias oxidantes de hierro y manganeso, y la oxidante de azufre. Las bacterias oxidantes de hierro y manganeso son las más comúnmente asociadas en la corrosión de aceros inoxidables <sup>[108]</sup>, debido a la producción de metabolitos de hierro y manganeso, los cuales forman depósitos sobre la superficie del metal. Los microorganismos que están presentes en las estructuras pueden favorecer a la formación de corrosión localizada. En algunos casos el biofilm puede ser benéfico como en el caso de una colonización cuasihomogénea que actúa como recubrimiento, aislando eficazmente la superficie del acero de la corrosión. Las corrientes marinas incrementan la velocidad de corrosión.

### **1.6.6 Variables de la Corrosión Fatiga en Agua de Mar**

Un medio ambiente agresivo, como el agua de mar, acompañado de esfuerzos o deformaciones cíclicas aplicadas a un componente, tiene un efecto más severo que la suma de ambos en forma separada. La vida de los componentes bajo corrosión fatiga está fuertemente influenciada por un gran número de variables, divididas en tres categorías <sup>[109, 110]</sup>: mecánicas, metalúrgicas y ambientales.

#### ***Variables mecánicas:***

- Esfuerzo máximo o el factor de intensidad de esfuerzos
- Esfuerzo cíclico o intervalo de la intensidad del esfuerzo
- Frecuencia de la carga cíclica
- Forma de la onda de carga (carga de amplitud constante)
- Interacción de la carga en condiciones de amplitud variable
- El estado de esfuerzos
- Esfuerzos residuales
- Tamaño y forma de la grieta y su relación con el tamaño y geometría del componente

#### ***Variables metalúrgicas:***

- Composición de la aleación
- Distribución de los elementos de aleación y las impurezas
- Microestructura y estructura cristalina
- Tratamiento térmico
- Trabajado mecánico

- Orientación preferencial de los granos y de los límites de grano (textura)
- Propiedades mecánicas (resistencia, tenacidad de fractura, etc.)

***Variables ambientales:***

- Temperatura
- Concentración de especies (oxígeno disuelto)
- Potencial electroquímico
- pH y la forma del ciclaje de carga
- Recubrimientos, inhibidores, etc.

**Temperatura.** Desafortunadamente, el proceso de corrosión fatiga es más complicado cuando interviene el factor temperatura, siendo directamente proporcional la velocidad de propagación de la grieta de fatiga al incremento en la temperatura del medio. Estudios realizados con probetas de acero en una solución salina muestran que la velocidad de propagación de la grieta se duplicó cuando la temperatura del medio se elevó 15°C. La velocidad de propagación de grietas es más acentuada en las aguas cálidas del Golfo de México que en los mares fríos del Mar del Norte; aunque las bajas temperaturas del Mar del Norte son una desventaja en el comportamiento frágil de las estructuras.

**Contenido de Oxígeno.** Como se mencionó anteriormente, la solubilidad del oxígeno en agua de mar, varía inversamente con la temperatura y también con la salinidad, siendo más importante el efecto de la primera. La distribución del oxígeno disuelto varía desde la superficie hasta el fondo del mar. El oxígeno no sólo llega al agua de mar desde la atmósfera, también es producido por plantas marinas microscópicas durante la fotosíntesis. En agua de mar, el oxígeno es un compuesto químico, que en un proceso de corrosión se reduce durante la reacción catódica, mientras que el hidrógeno se encuentra en cantidades muy bajas. El oxígeno entra a jugar un papel muy importante en el proceso de corrosión de los metales expuestos en agua de mar. Las aleaciones que tienden a pasivarse requieren de oxígeno para entrar a un estado de mínima velocidad de corrosión o pasivación, pero altos niveles de oxígeno favorece a una fuerte reacción catódica y tiende a incrementar la propagación de picaduras o de una hendidura después de su inicio. En aleaciones que cuentan con un potencial de corrosión activo, la velocidad de corrosión, a temperatura constante, es una función lineal de la concentración de oxígeno disuelto.

La presión hidrostática puede tener un efecto reductor en la vida del componente sujeto a corrosión fatiga. La región crítica durante el fenómeno de corrosión fatiga es por debajo de la línea agua-aire a una profundidad donde los efectos de aireación y presión hidrostática se combinan para generar mayores condiciones adversas.

**Potencial.** El potencial electroquímico es parte fundamental en la iniciación de grietas de fatiga. Estudios realizados con aceros inoxidables ferríticos en una solución con cloruros [11], mostró claramente la influencia del medio ambiente sobre la iniciación de grietas:

- i) Entre -300mV y +500mV/ECS existe una influencia sobre la estabilidad de la capa pasiva
- ii) Entre +500 y 800 mV/ECS se presenta una influencia sobre el comportamiento de las picaduras
- iii) A potenciales inferiores a -800 mV/ECS el hidrógeno juega un papel importante

**pH y la forma del ciclo de carga.** Además de los parámetros ya mencionados, existen dos parámetros que tienen una gran influencia en el límite de fatiga: pH y la forma de aplicación de la carga cíclica en el tiempo. En agua de mar, la variación en el valor de pH no es muy grande por lo que los resultados arrojados por pruebas realizadas bajo las condiciones que prevalecen en el Mar del Norte indican que su influencia en la corrosión fatiga no es muy marcada. El efecto del medio ambiente durante el proceso de corrosión fatiga ocurre cuando se aprecia un incremento en el valor del esfuerzo de tensión en la onda cíclica y no durante la porción de la onda donde la carga es constante en cada uno de los ciclos. Por lo tanto una distribución de esfuerzo sinusoidal o triangular puede ser más dañina que una distribución de onda con forma cuadrada.

### 1.6.7 Aceros Empleados en Estructuras Marinas

Los aceros utilizados en estructuras instaladas en mares profundos se caracterizan por su alta resistencia a la cedencia, donde los efectos ambientales pueden causar una disminución en su ductilidad, presentándose fracturas asistidas por el medio. Estas fracturas pueden desarrollarse por corrosión bajo esfuerzos, por corrosión fatiga o una combinación de ellas.

Las estructuras offshore son fabricadas de acero estructural de baja y media resistencia, los cuales poseen un esfuerzo último a la tensión (UTS) de 690 MPa o menores. Generalmente se utilizan aceros al carbono o de baja aleación en condiciones de rolado o normalizado, debido a que son fáciles de fabricar y soldar. A pesar de que son altamente susceptibles a corroerse en medio marino, su uso se justifica por su bajo costo, fácil fabricación, disponibilidad y el amplio intervalo de esfuerzos al que pueden ser sometidos.

En los aceros al carbono, la velocidad de corrosión puede incrementarse de 3 a 6 veces, si el flujo de agua es de 1.5 m/s o 3 m/s respectivamente. Cualquier incremento en la temperatura, salinidad y oxígeno disuelto incrementará la velocidad de corrosión. Se debería considerar la variación de estos parámetros durante el año. La corrosión por picaduras es altamente localizada, siendo la velocidad de corrosión promedio en la zona de marea de 0.2 mm por año en el Golfo de México.

Ya que la resistencia a la fatiga de este tipo de aceros disminuye al ser expuestos al agua de mar, debido a la corrosión, este factor debe ser tomado en cuenta a la hora de realizar los diseños de estructuras o sistemas de protección. Por lo tanto, el tiempo de vida de las estructuras sujetas a fatiga debe de ser  $N_f > 10^6$  ciclos y la velocidad del crecimiento de la grieta  $da/dN < 2.54 \times 10^{-8}$  m/ciclo<sup>[3]</sup>.

**Aceros Inoxidables.** La necesidad de contar con aleaciones que reúnan alta resistencia a la corrosión y excelentes propiedades mecánicas, ha llevado a la utilización de los aceros inoxidables, los cuales además de ofrecer una resistencia superior a la corrosión que la mostrada por los aceros al carbono y de baja aleación, poseen propiedades mecánicas similares o superiores. Su resistencia a la corrosión se debe a la formación de una capa natural protectora de óxido de cromo y a su microestructura. La microestructura homogénea de éstos juega también un papel determinante en las propiedades mecánicas. Algunos ejemplos de aceros inoxidables se presentan en la tabla 4.

**Tabla 4. Aceros Inoxidables de Uso Marino**

Especificación	Clasificación UNS	Composición Química (%)	Propiedades Mecánicas (MPa)		
			$\sigma_{ys}$	$\sigma_{uts}$	% Elongación (50 mm)
254SMO	S31254	20Cr-18Ni-6Mo-0.7Cu-0.2N	303	648	35
RA2205	S31803	22.5Cr-5.6Ni-2.98Mo-0.15N-1.65Mn	550	760	25
904L	N08904	23Cr-28Ni-5Mo-2Mn	214	490	35
AL6XN	N08367	20Cr-24Ni-6Mo-0.8Cu-0.2N	217	717	30

Se considera <sup>[112]</sup> que el 90% de las fallas presentes en equipos expuestos a medios acuosos son causados por corrosión localizada. Es concebible que la corrosión fatiga, ha contribuido a muchas de las fallas presentes en componentes fabricados de acero inoxidable sujetos a fatiga <sup>[113]</sup>, por lo que los problemas de corrosión fatiga pueden ocupar los primeros lugares en las listas de los principales mecanismos de falla en aceros inoxidables.

Estudios de corrosión fatiga en aceros inoxidables austeníticos y de alta aleación en agua de mar <sup>[114, 115]</sup> sugieren que el esfuerzo último a la tensión, elementos aleantes que incrementan la pasividad, y el tamaño de grano son parámetros que influyen en su resistencia a la fatiga. La deformación plástica localizada promovida por la aplicación de cargas cíclicas se sugiere como la causante de la perturbación de cualquier capa superficial protectora y por lo tanto promotora de la actividad electroquímica de la corrosión selectiva relacionada con una inherente tendencia a la corrosión intergranular. Esto facilita también el ingreso de hidrógeno al interior del metal propiciando el crecimiento de la grieta e incluso la disminución de los requerimientos energéticos para el agrietamiento, las cuales son las bases del SCC.

Incrementando el esfuerzo último a la tensión, el contenido de cromo, molibdeno y nitrógeno y disminuyendo el tamaño de grano se incrementa la resistencia a la fatiga. Al parecer la variable más importante para aceros inoxidables y de alta aleación, viene a ser el  $\sigma_{UTS}$ . Los aceros de alta resistencia mecánica que no son resistentes a la corrosión en agua de mar, no exhiben una alta resistencia a la corrosión fatiga. El acero inoxidable UNS S31603 en una solución salina, muestra que una disminución en la frecuencia de carga propicia pequeños decrementos en la resistencia a la corrosión fatiga en  $10^7$  ciclos. La resistencia a la fatiga de un acero UNS S31600 en una solución de 3% NaCl a  $3 \times 10^7$  ciclos, 50 Hz y pH igual a 6 se redujo de 320 MPa en aire a 235 MPa <sup>[116]</sup>.

Los aceros inoxidable han solucionado la mayoría de los problemas presentes en estructuras marinas instaladas en el Mar del Norte <sup>[117]</sup>. Debido a las diferencias climatológicas y oceanográficas propias de cada medio, como las del Golfo de México, ubicado en la franja subtropical, no es posible extrapolar el comportamiento de dichos aceros. Es necesario realizar estudios para determinar su resistencia en estas aguas, y así establecer criterios de diseño más apegados a las condiciones reales que imperan en el Golfo de México.

### **1.7 EXPERIMENTOS DE CORROSIÓN FATIGA EN MEDIO MARINO**

Los investigadores usan varios tipos de soluciones acuosas para simular los medios marinos en experimentos de corrosión fatiga, incluyendo agua de mar natural, agua de mar natural esterilizada (sin microorganismos), agua de mar artificial según estándares establecidos por ASTM o NACE, agua de río combinada con agua de mar y soluciones de cloruro de sodio. Si se comparan los resultados de los trabajos realizados en los diferentes medios por diferentes investigadores, para establecer criterios de diseño, se notará que la respuesta presentada a la corrosión fatiga en cada caso es diferente debido a la variación significativa de la composición del agua. Se ha sugerido <sup>[118]</sup> el uso de agua de mar natural para estudios de crecimiento de grietas en corrosión fatiga, ya que el estudio comparativo con probetas de acero y aluminio en agua de mar natural y artificial (ASTM D1141) mostraron una gran diferencia en los resultados, estableciéndose que las soluciones utilizadas en laboratorio no son sustitutas del agua de mar natural.

En muchos experimentos de corrosión fatiga en medio marino, las probetas son totalmente sumergidas en el electrolito, en algunas ocasiones el electrolito es aspersado sobre la superficie o se mantiene húmeda la probeta o en condiciones alternantes de humectación y secado por cierto período. Generalmente el electrolito es suministrado a una velocidad suficientemente alta para mantener aireada la solución, minimizando la contaminación, y evitando condiciones de estancamiento. En ocasiones la intención de mantener una velocidad de flujo alta es la de poder examinar los efectos del incremento en la velocidad del agua sobre el proceso de corrosión fatiga. Las pruebas se realizan a temperatura ambiente, entre 20 y 25 °C. Típicamente, el agua de mar contendrá entre 5 a 10 ppm de oxígeno disuelto, 30 a 35 ‰ de salinidad y un nivel de pH entre 7.8 y 8.2. Cualquier variación dentro de estos intervalos tiene una muy pequeña influencia sobre la modificación en la conducta de los aceros a la corrosión fatiga, sin embargo las

variaciones altas o valores fuera de estos intervalos tendrán un efecto muy significativo. Muchos de los ensayos en agua de mar se llevan a cabo a condiciones de potencial de corrosión, sin embargo hay experimentos en donde la probeta es polarizada anódica o catódicamente. La polarización anódica se emplea usualmente en estudios que desean examinar la influencia de la corrosión acelerada sobre el proceso de corrosión fatiga, mientras que la polarización catódica se usa para simular los efectos de la protección catódica sobre el desarrollo de la corrosión fatiga. Generalmente se impone un potencial y se miden las variaciones en la corriente.

### **1.7.1 Respuesta de los Materiales a la Fatiga y a la Corrosión Fatiga**

La caracterización de la respuesta del material y la predicción del comportamiento de la estructura durante el servicio bajo fatiga y condiciones de corrosión fatiga son complicadas, debido a la necesidad de incorporar las variables de carga (tales como carga, amplitud del ciclo de carga, forma de la onda de carga y la frecuencia) y su interacción con un intervalo de medios ambientes.

Los datos que se obtienen del crecimiento de grietas de fatiga junto con la información de pruebas de SCC es utilizada principalmente para la selección del material mas que para diseño. El crecimiento de grietas de fatiga puede ser afectado fuertemente por el medio ambiente utilizado en las pruebas (incluso el aire), y que la magnitud y naturaleza de este efecto dependen de la interacción del sistema material-medio ambiente. La sensibilidad al medio ambiente se reduce a altos valores de  $K$  y asociado con el modo de transición de fractura, deformación plana o esfuerzo plano. El nivel de  $K$  de esta transición está asociado con la microestructura de la aleación y el medio ambiente utilizado.

Se sugirió un método cuantitativo para estimar el efecto de la agresividad del medio ambiente sobre el crecimiento de las grietas de fatiga en aceros de ultra alta resistencia <sup>[119]</sup>. Esta sugerencia fue basada en la acumulación de evidencias experimentales y observaciones fotográficas que indicaron que el mecanismo para el incremento de las grietas de fatiga debido al medio ambiente es el mismo que el observado en el crecimiento de grietas bajo carga sostenida. En este método, la velocidad del crecimiento de las grietas de fatiga en un medio ambiente agresivo se considera como la suma de la velocidad del crecimiento de la grieta en un medio inerte de referencia y un componente

ambiental que se calcula a partir del perfil de carga y de los datos del crecimiento de la grieta bajo carga sostenida obtenidos en un medio ambiente agresivo idéntico.

### 1.7.2 Mecanismos, Modelos y Patrones de Comportamiento.

De acuerdo a comentarios de científicos involucrados con trabajos de corrosión fatiga, las investigaciones y pruebas realizadas durante estos años, son aún incapaces de establecer bases científicas que puedan estimar la resistencia a la fatiga de todas las condiciones ambientales y de carga, a pesar de las inversiones destinadas a la realización de estudios de fatiga <sup>[119]</sup>. Sin embargo, las pruebas de fatiga aunada a Mecánica de Fractura son esenciales para el entendimiento de la conducta de fatiga de las diversas combinaciones metal-medio ambiente, y que tienen como fin establecer criterios de diseño más satisfactorios.

No existe aún una ley de crecimiento aceptada en forma general. Las curvas  $da/dN$  vs  $\Delta K$  tienen una forma sigmoideal como el caso de fatiga y SCC. Sin embargo, el valor umbral puede ser reducido y la velocidad del crecimiento de la grieta puede ser mucho mayor que cuando un simple mecanismo está operando. Speidel <sup>[121]</sup> sugirió un simple modelo de superposición, en el cual la velocidad de crecimiento de la grieta en corrosión fatiga es la suma de la velocidad del crecimiento de la grieta por fatiga en un medio inerte y la velocidad de corrosión bajo esfuerzo bajo condiciones de carga estática. Sin embargo esta ecuación se consideró inadecuada <sup>[122]</sup>. Así, es importante probar el material en el medio donde prestará el servicio.

El intervalo de la velocidad del crecimiento de grietas desde cero a valores inferiores al  $K_{th}$ , y a valores cercanos a  $K_C$ , presenta dos distintos modos mecánicos de avance de la grieta operando cada uno en forma particular. Para velocidades del crecimiento de la grieta inferiores a  $2.54 \times 10^{-2}$  mm/ciclo, el mecanismo del crecimiento de grieta por ciclo ocurre como resultado de un proceso repetitivo de embotamiento en la punta de la grieta seguido por un nuevo agudizamiento o afilamiento, creando este proceso marcas características de fatiga sobre la superficie agrietada. Arriba de  $2.54 \times 10^{-2}$  mm/ciclo en el caso de las aleaciones de alta resistencia, el mecanismo puede cambiar gradualmente a uno de desgarramiento dúctil aumentando la presencia de depresiones sobre la superficie de fractura. Este modelo de separación alcanzará la falla final del componente cuando se alcance el nivel de  $K_C$ . Una manera cuantitativa de seguir este mecanismo es asumiendo

que el avance por ciclo es proporcional al desplazamiento de la abertura de la grieta, llamada en el lenguaje tradicional de mecánica de la fractura "Crack Opening Displacement" (COD) el cual tiene una dependencia con  $K^2$ . Introduciendo un a modificación para la consideración de  $K_{th}$ , se puede escribir la siguiente expresión para la velocidad del crecimiento de la grieta por ciclo para un valor de  $R = 0$ :

$$\frac{\Delta a}{\Delta N} = \frac{4 A}{\pi \sigma_{YS} E} \left( K_{max}^2 - K_{th}^2 \right) \quad (57)$$

Para pruebas en vacío

$$A = 2\sigma_{YS}/E \quad (58)$$

Sustituyendo en la ecuación anterior el valor de  $A$ , se tiene:

$$\frac{\Delta a}{\Delta N} = \frac{8}{\pi} \left[ \left( \frac{K_{max}}{E} \right)^2 - \left( \frac{K_{th}}{E} \right)^2 \right] \quad (59)$$

Donde  $K/E$  es el factor de intensidad de deformación. Sobre estas bases, el módulo de Young y  $K_{th}$  son parámetros importantes del material que afectan el crecimiento de la grieta por proceso mecánico. Se asume que los esfuerzos en la sección neta están por debajo del esfuerzo de cedencia.

La influencia del medio ambiente agresivo puede ser vista sobre las constantes  $A$  y  $K_{th}$  de la ecuación. Un medio corrosivo promueve el incremento en los valores de  $A$  y una disminución en  $K_{th}$ .

Los efectos del medio ambiente sobre los mecanismos de crecimiento de la grieta, aparecen como

- Disolución localizada de la deformación plástica en la punta de la grieta.
- La absorción de hidrógeno en los cátodos locales puede permitir la fragilización por hidrógeno acelerando el crecimiento de la grieta

Estas aproximaciones se basan en una superposición lineal del efecto de SCC sobre el proceso de fatiga mecánica. La siguiente expresión desarrollada por Wei y Landes<sup>[123]</sup> es un ejemplo de este tipo de aproximaciones:

$$\left( \frac{\Delta a}{\Delta N} \right)_c = \left( \frac{\Delta a}{\Delta N} \right)_r + \int \frac{da}{dt} k(t) dt \quad (60)$$

$$\left( \frac{\Delta a}{\Delta N} \right)_c \quad (61)$$

es la velocidad del crecimiento de la grieta de fatiga en un medio ambiente agresivo y,

$$\left( \frac{\Delta a}{\Delta N} \right)_r \quad (62)$$

es la velocidad del crecimiento de la grieta de fatiga en un medio ambiente inerte.

La integral es la componente ambiental calculada a partir de los datos obtenidos del crecimiento de la grieta bajo carga sostenida. Semejante aproximación es aplicable cuando la conducta del tipo B es observada, ya que este predice que bajo el nivel de  $K_{ISCC}$ , no hay un efecto del medio ambiente. Sin embargo un mejoramiento del modelo es necesario, ya que la incorporación al modelo de reacciones cinéticas es capaz de contabilizar los efectos asociados con la nueva exposición de la reciente superficie fracturada con el medio ambiente durante cada ciclo de carga.

La velocidad del crecimiento de la grieta depende fuertemente de  $K$  a los niveles en que  $K$  se aproxima a  $K_{th}$  (región I) o a  $K_C$  o  $K_{IC}$  (región III) con una etapa intermedia  $K$  o  $\Delta K$  (región II) del orden de 2 a 10. La región III corresponde a un agrietamiento inestable, mientras la región I corresponde a un aparente limitación del nivel de  $K$  para el crecimiento de la grieta el cual tiene relación con la microestructura. El incremento del crecimiento de la grieta debido al medio ambiente puede ser caracterizado en forma general en términos de tres patrones de conducta (figura 31). El primer tipo de conducta (conducta A) representa a los sistemas metal-medio ambiente donde el efecto del medio ambiente resulta de una acción sinérgica de la fatiga y la corrosión. El efecto del medio ambiente es evidenciado por una reducción en el aparente valor umbral ( $\Delta K_{th}$ ) del crecimiento de la grieta, incrementándose el crecimiento de la grieta en los niveles de  $K$

datos. Cuando  $K$  se aproxima a  $K_C$  o  $K_{IC}$ , la influencia del medio ambiente disminuye como resultado de una limitación natural de la velocidad en el proceso de transporte u otras interacciones mecánicas-químicas. La conducta tipo B, tipificada por el sistema acero-hidrógeno, representa los sistemas donde hay un substancial incremento de la velocidad del crecimiento de la grieta bajo carga sostenida debido al medio ambiente. El efecto del medio ambiente es más o menos fuerte apenas por encima del aparente valor umbral para stress corrosion cracking ( $K_{ISCC}$ ) y despreciable por debajo de éste. Un extenso intervalo de sistemas metal-medio ambiente exhiben una conducta que cae dentro de estos dos extremos (tipo C). La respuesta de los materiales a las variables de carga mecánica dependerá grandemente del tipo de conducta del patrón observado.

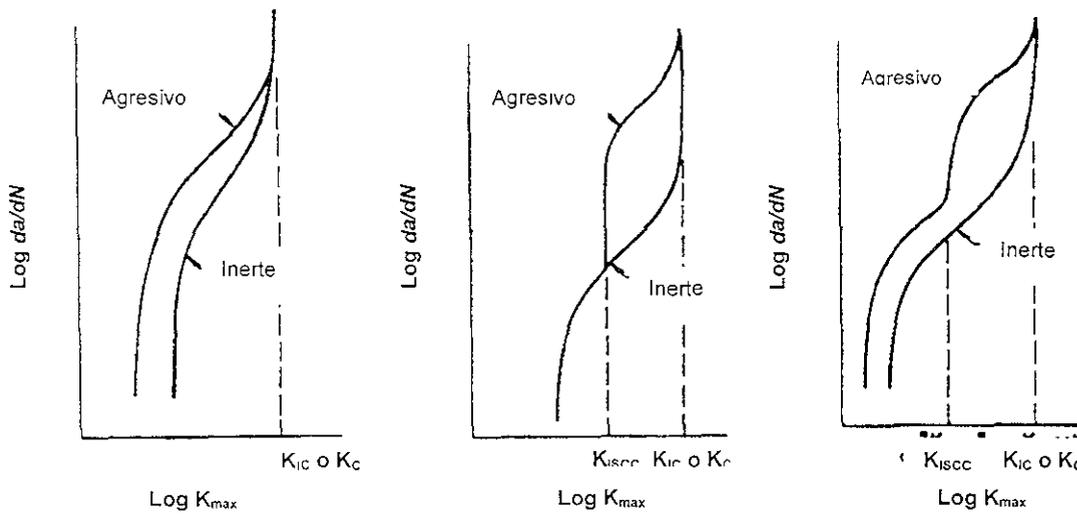


Figura 31. Patrones de conducta dependientes del medio ambiente, tipo A, B y C.

**Pruebas de Frecuencia.** En el efecto de la frecuencia, es importante distinguir entre cuál es "intrínseco" al material (debido a la sensibilidad a la velocidad del propio material) y cuál es causado por la interacción con el medio ambiente. Evidencias experimentales sugieren que no hay esencialmente un efecto de la frecuencia intrínseco para muchos de los materiales estructurales de alta resistencia dentro de un intervalo de pruebas desde 1/60 a 150 Hz, y que el efecto de la frecuencia que se ha observado está estrictamente relacionada con las interacciones con el medio ambiente <sup>[123-125]</sup>.

Para los sistemas material - medio ambiente que exhiben una conducta del tipo B, la magnitud del efecto de la frecuencia dependerá de la sensibilidad de la aleación al medio ambiente.

**Relación de Esfuerzos.** La velocidad de la propagación de la grieta es afectada por la relación de esfuerzos,  $R$ , tanto en medio inerte como agresivo. Para sistemas material – medio ambiente que exhiben una conducta tipo A, la influencia de  $R$  sobre la propagación de la grieta en un medio agresivo es comparable con la de un medio inerte, aunque el punto de transición de deformación plana a esfuerzo plano se espera verse alterado. En el caso de los sistemas que exhiben una conducta tipo B y C, el efecto de  $R$  puede ser grande, ya que este afecta el período para el cual  $K$  está ligeramente por encima del valor umbral durante un ciclo de carga dado.

**Forma de la Onda de Carga.** Para el sistema con una conducta del tipo B y C, se espera un efecto de la forma de la onda de carga con base al modelo de superposición sugerido por Wei y Landes<sup>[119]</sup>, siendo más claro para el tipo A.

**Espesor de la Probeta.** El efecto del espesor de la probeta (relación relativa entre el espesor de la probeta y alguna medida del tamaño de la zona plástica en la punta de la grieta) en el crecimiento de grietas de fatiga y vida de fatiga es un poco complicado determinarlo. Este influye la conducta de fatiga a través de su efecto en la tenacidad de fractura, también como en la aparente sensibilidad del material al medio asociado con el modo de transición de fractura deformación plana a esfuerzo plano.

### 1.7.3 Datos de Corrosión Fatiga en Estructuras Offshore de Acero

Pruebas realizadas<sup>[126]</sup> en agua de mar y aire con probetas soldadas, con una amplitud de carga constante, frecuencia ( $\omega$ )= 10- 0.2 y  $R = 0.1$  y  $-1$ , temperatura =  $20 \pm 1$  °C y pH =8 - 8.3, simulando las condiciones presentes en el Mar del Norte, mostraron que el límite de fatiga en agua de mar fue de al menos 2 a 3 veces menor que en aire. La relación de esfuerzos ( $R$ ) tuvo poca influencia sobre la resistencia a la fatiga en agua de mar. Se observó que los depósitos calcáreos pueden favorecer a una disminución en la velocidad del crecimiento de las grietas por fatiga por taponado de la grieta. Esta puede ser la razón por que la vida de estructuras sujetas a fatiga se incrementa en condiciones de esfuerzos bajos.

Estudios desarrollados <sup>[127]</sup> en probetas soldadas, simulando las condiciones ambientales y de esfuerzos representativas del Mar del Norte, en condiciones de potencial de corrosión, protección catódica y condiciones alternantes de mojado y secado, concluyeron que a valores altos en el intervalo de esfuerzos, la conducta de las curvas S-N para aceros bajo protección catódica fue muy similar a las realizadas al aire. Sin embargo, a intervalos de carga bajos, se aprecia una resistencia mayor en condiciones de protección catódica. Al examinar las probetas después de la falla, se observó la formación de productos calcáreos sobre la superficie de las probetas, lo cual favoreció la disminución de la velocidad del crecimiento de la grieta por taponado, pudiendo ser ésta la razón del incremento de la vida a la fatiga a bajas amplitudes de esfuerzo.

En pruebas realizadas <sup>[128]</sup> con aceros al carbono de diferente esfuerzo de cedencia, se observó, en aceros soldados, que la vida de fatiga es muy similar bajo carga cíclica tanto en aire como en agua de mar, indicando que no existe una ventaja marcada de los aceros de alta resistencia bajo esfuerzos cíclicos en agua de mar. También, se observó que en agua de mar artificial a potencial de corrosión, la resistencia a la fatiga disminuye en un 50% comparado con lo reportado en aire. La protección catódica (-850 mV vs Ag/AgCl) de los aceros en agua de mar mejora notablemente la resistencia a la fatiga, con valores semejantes a los reportados en aire.

La variación de la frecuencia (0.2 Hz, 1 Hz y 10Hz) no tiene un efecto significativo sobre la vida a la fatiga y la iniciación de grietas de aceros expuestos en agua de mar por más de 140 días. Sin embargo la frecuencia tiene un efecto significativo en la propagación de grietas de aceros bajo corrosión fatiga en agua de mar. El crecimiento de las grietas se incrementa cuando decrece la frecuencia.

Basado en la revisión de datos de corrosión fatiga de probetas fabricadas de placa de acero que incluyen probetas con superficie lisa, probetas con muescadas y probetas soldadas, se proporciona el siguiente resumen <sup>[129]</sup>:

- Claramente se establece el efecto deteriorante del agua de mar sobre el endurecimiento por fatiga. La vida de fatiga en agua de mar es de un factor de 2 a 3

veces inferior que en aire, para ciclos por arriba de  $2 \times 10^6$  a  $3 \times 10^6$  a temperatura ambiente.

- Los ciclos para iniciación de grietas disminuye cerca del 50% en agua de mar comparado con aire.
- En agua de mar, la velocidad del crecimiento de grietas de fatiga es de un factor de 3 mayor que en aire. Cuando la velocidad del crecimiento de la grieta se incrementa, la magnitud de la influencia del agua de mar disminuye y finalmente cae a  $da/dN < 10^{-3}$  mm/ciclo. En la región de lento crecimiento de la grieta,  $da/dN < 10^{-3}$  mm/ciclo, (en otras palabras, a bajos valores en el intervalo de intensidad de esfuerzos,  $\Delta K$ ), el agua de mar parece tener poca o mínima influencia.
- En probetas soldadas fabricadas a partir de aceros de estructuras offshore, con diferente esfuerzo de cedencia, presentan una vida a la fatiga muy similar bajo cargas cíclicas, siendo una característica para aire y agua de mar. Por lo que al parecer no existe una ventaja muy marcada de los aceros de alta resistencia sobre los de baja resistencia en agua de mar bajo carga cíclica.
- El comportamiento de los aceros protegidos catódicamente reportado en las curvas S-N son significativamente diferentes del comportamiento de los aceros probados al aire.
- Una reducción de la frecuencia de carga de 8 Hz a 0.17 Hz causa una reducción en la vida de fatiga en un factor de 2.3. Otros investigadores han concluido que las frecuencias de prueba de 0.2, 1 y 10 Hz no tienen un efecto significativo sobre la vida de fatiga de estructuras soldadas expuestas en agua de mar por más de 140 días. Sin embargo, se ha observado que tiene una fuerte influencia en la propagación de grietas.

#### **1.7.4 Revisión de la Resistencia a la Iniciación de las Grietas.**

Se han postulado modelos físicos para corrosión fatiga que incluyen degradación y reacciones en la superficie, formación de picaduras y corrosión bajo esfuerzo (SCC) <sup>[130, 131]</sup>. La picadura puede ser considerada como un tipo de reacción de la superficie, pero que sólo se presenta en medios agresivos. Muchos estudios sugieren que la corrosión por picaduras sirve para acelerar el proceso de iniciación de la fatiga a través de un efecto de muesca puramente mecánico. Sin embargo, es razonable concluir que debe existir un tamaño crítico de picadura bajo el cual la picadura no es más efectiva como un iniciador de grietas, como lo pueden ser los defectos ya existentes en el material (inclusiones no metálicas), pero cuando la picadura progresa llega a ser el proceso dominante. La

corrosión por picaduras de un acero al carbono, fatigado en una solución de 0.6 M de NaCl fue generada en la etapa temprana del ciclaje <sup>[132]</sup>. Cada grieta se inició en una picadura después de su crecimiento completo. Por lo que se sugiere que las picaduras debieron iniciarse dentro de las bandas de deslizamientos producidas en el nivel de esfuerzo máximo, sin embargo no se dio alguna evidencia.

Modelos de superposición de corrosión intergranular y corrosión por picaduras fueron sugeridos para la corrosión fatiga de aceros inoxidable austeníticos <sup>[133]</sup>.

En soluciones que causan picaduras severas o en soluciones donde la probeta se corroe en forma activa, se espera que el nivel del esfuerzo máximo de fatiga se reduzca.

Laird y Duquette <sup>[134]</sup>, revisaron todas las hipótesis desarrolladas para explicar los mecanismos de iniciación de grietas por fatiga de metales en un medio acuoso, el cual puede incluir el agua de mar (pero no es exclusivo del agua de mar). Clasificaron las posibilidades en:

- las promovidas por picaduras
- disolución anódica preferencial
- ruptura de la capa pasiva
- adsorción en la superficie de especies

Encontraron que cada una tiene su importancia, pero que ninguna podía explicar todo el fenómeno que se desarrolla durante las fallas por corrosión fatiga. Así, una hipótesis revisada refleja el ataque combinado del medio ambiente y el esfuerzo cíclico y reconoce que el mecanismo de iniciación de grietas puede ser ligeramente diferente para cada sistema metal-medio ambiente.

**Iniciación de Grietas en Probetas Lisas.** Hasta la actualidad, la mayoría de los datos de iniciación de grietas por fatiga se reportan para soluciones de NaCl y agua de mar artificial. Un primer trabajo reportado en agua de mar <sup>[135]</sup>, indica una alarmante disminución en el rango de resistencia a la fatiga, de tan solo 13.8 MN/m<sup>2</sup> a 10<sup>8</sup> ciclos, donde se alcanzó la falla. Sin embargo en todos los casos se observa una disminución de la resistencia a la fatiga de característica lineal en una gráfica log-log para aceros sin protección. Por lo tanto, el límite de fatiga que se observa en aceros ensayos al aire en condiciones de carga cíclica a amplitud constante desaparece.

Cuando un metal está expuesto en un medio ambiente y a esfuerzos cíclicos, la iniciación y propagación de grietas de fatiga depende de: 1) la tendencia termodinámica del material a reaccionar con el medio ambiente, 2) la cinética de reacción y 3) el tipo de reacción y los productos de la reacción. En sistemas acuosos, la reacción puede estar relacionada con la disolución del metal, la adsorción de átomos o moléculas del electrolito sobre la superficie metálica, absorción de las especies inicialmente adsorbidas y la formación de una película sólida en la interfase metal-electrolito <sup>[136]</sup>.

A partir de análisis de datos y exámenes visuales en superficies fracturadas, se ha sugerido que el fenómeno de corrosión-fatiga ocurre bajo el siguiente proceso: i) picaduras, ii) disolución anódica en el fondo de la picadura que ha sufrido deformación y que permite la formación de una grieta, iii) la disolución en la punta de la grieta que controla la resistencia al crecimiento, iv) fatiga mecánica y, v) fractura frágil. Se ha observado que el electrolito tiene mayor influencia en las primeras etapas del crecimiento de la grieta. La disolución durante el proceso de corrosión fatiga se desarrolla en los deslizamientos producidos en el fondo de la picadura <sup>[136]</sup>. Observaciones realizadas por Novak <sup>[137]</sup> muestran una manera muy clara en la cual las picaduras se transforman en grietas, que posteriormente se propagan en modo I.

La reducción de la resistencia a la fatiga en metales que presentan capas pasivas o velocidades de corrosión muy lentas es más obvio. La resistencia a la fatiga en  $10^7$  ciclos disminuye un 30% (de 370 MPa a 240 MPa) en una solución salina (0.5 M NaCl, pH=4.2) <sup>[138]</sup>, que la presentada en aire para un acero UNS S31600. Los efectos varían ampliamente dependiendo de las características metal-medio ambiente; los aceros inoxidable tienen menor resistencia a la fatiga en agua de mar que en agua dulce, debido a la presencia y acción de los cloruros en este medio. Los cloruros atacan la capa pasiva en los aceros inoxidable y por lo tanto exponen el metal desnudo al medio ambiente, afectando la resistencia a la fatiga. Los complejos mecanismos de picado y disolución preferencial en los deslizamientos originan grupos de picaduras cristalográficas y su coalescencia dando paso a la formación de pequeñas grietas. La deformación plástica cíclica acelera la formación de bandas de deslizamiento y la iniciación de picaduras. El potencial de picado de un acero UNS S31600 se presenta a valores menores en soluciones más agresivas (0.5M de NaCl, pH = 4.2 / 200 mV vs. ECS). La acción de un medio ambiente corrosivo, el cual puede ser modificado por la presencia de macro y

microorganismos (de diferentes grupos taxonómicos y metabólicos microbianos), y la acción del oleaje, pueden tener una fuerte influencia sinérgica, tanto en la resistencia a la corrosión, como en las propiedades mecánicas de las estructuras offshore.

El crecimiento inicial de una picadura es controlado por el proceso de disolución, donde la frecuencia no tiene ningún efecto. Cuando la picadura alcanza cierto tamaño comienza a darse una interacción entre el proceso de corrosión y los esfuerzos mecánicos cíclicos, alterando la geometría de la picadura y ocasionando que se inicie la formación de una grieta. El tamaño crítico de la picadura depende del nivel de los esfuerzos aplicados. La propagación de la grieta, derivada de una picadura, no se realiza en ausencia del medio agresivo. Para que una picadura alcance un tamaño particular deben asociarse o promover un concentrador de esfuerzos, y que la interacción entre el proceso de corrosión y fatiga ocurra cuando los esfuerzos alcancen un nivel suficientemente alto para causar cedencia en la base de la picadura. Cuando esto ocurre, los planos de deslizamiento en zonas activas se ven alterados. La disolución toma lugar aproximadamente a la mitad del ciclo de carga, iniciando cuando comienza la cedencia, continuando cuando el concentrador de esfuerzos alcanza un valor máximo de tensión y, finalmente cesa a la mitad del ciclo de compresión. Se propone que la disolución ocurre en las deformaciones plásticas en el fondo de la picadura.

**Iniciación de Grietas en Probetas con Muesca.** Es importante considerar el efecto de la concentración de esfuerzos en la evaluación de la resistencia a la fatiga y falla frágil.

En algunas juntas, la concentración de esfuerzos puede producir un esfuerzo máximo de aproximadamente 20 veces mayor al valor del esfuerzo nominal que actúa en el componente.

Hudgins et al. <sup>[139]</sup> encontraron que la protección catódica restaura la resistencia a la fatiga de probetas con muesca semejante a la reportada en aire. Kochera et. al. <sup>[140]</sup> reportaron que la vida de fatiga de probetas mescadas bajo protección catódica se mejora en un factor de 3 comparado con probetas sin protección. Esta mejora es muy próxima a la observada en aire. Se demostró <sup>[141]</sup> que la resistencia a la corrosión fatiga de probetas mescadas se redujo drásticamente en una solución del 3% NaCl semejante a la mostrada por probetas sin muesca. Así, la corrosión no simplemente produce muescas que actúan como concentradores de esfuerzos, si no que también ayuda a modificar su geometría, modificando la vida de las estructuras sujetas a fatiga.

**Tabla 5. Resumen de datos de iniciación de grietas de fatiga en aceros estructurales de baja y mediana resistencia en soluciones salinas y agua de mar.**

Tipo de acero	Tratamiento Térmico	$\sigma_{UTS}$ MPa (KSI)	$\sigma_{ys}$ MPa (KSI)	Tipo de Probeta	Tipo de carga	Frecuencia de Carga Hz	Medio Ambiente	Datos Obtenidos	Referencia (*)
SAE 1020 Barra	Rolado en caliente	496 (72)	317 (46)	Liso y con muesca	Uniaxial, R = 0	12.5	Aire saturado, Agua de mar sintética, sin protección catódica	Curvas S-N desde $4 \times 10^5$ a $5 \times 10^7$ ciclos	Hudgins et al [5]
ASTM A 245 (0.13C)	Rolado en caliente	...	...	Liso	Flexión-Cantílever Reversible	29.2	Agua de mar sintética, con y sin protección catódica	Curvas S-N desde $10^5$ a $4 \times 10^7$ ciclos	Nichols [6]
0.17C Alambre	Trefilado	731 (106)	...	Liso	Máquina de ensayos High -- Rotertson	...	Agua de mar sintética sin protección	Curvas S-N desde $5 \times 10^5$ a $5 \times 10^7$ ciclos	Gould [7]
SAE 1015 rod (0.18C)	Relevado de esfuerzos	524 (76)	462 (67)	Liso	Flexión reversible	30	Solución de 3% NaCl aireada y deaireada a 25°C	Curvas S-N entre $10^5$ y $10^7$ ciclos	Duquette and Uhlig [8]
SAE 1015 Barra (0.18C)	Relevado de esfuerzos	524 (76)	462 (67)	Liso	Flexión reversible	30	Corriente anódica en una solución de 3% NaCl aireada y deaireada a 25°C	Vida vs densidad de corriente y vs pH en nivel de esfuerzo 2	Duquette and Uhlig [9]
Acero dulce	...	...	...	Liso	Cantílever rotatoria	46.7	Sin protección en agua de mar	Curvas S-N desde $5 \times 10^6$ to $10^8$ ciclos	Kirk et al [10]
SAE 1020 Barra	Rolado en frío	...	...	Liso	Axial reversible	20 000	Solución de 3% NaCl a presión atmosférica y 6.89 MN/m <sup>2</sup>	Curvas S-N desde $10^6$ a $10^8$ ciclos	Thiruvenga-dem [11]
SAE 1020 Barra, ASTM A 537 A	Rolado en frío	648 (94) 552 (80)	...	Liso	Axial reversible	20 000	Solución de 3% NaCl a presión atmosférica y a 13.8 MN/m <sup>2</sup>	Curvas S-N desde $5 \times 10^5$ a $10^8$ ciclos	Jolliff y Thiruvenga-dem [12]
0.35C	..	607 (88)	324 (47)	Liso y con muesca	Axial reversible	...	Agua de mar sintética, con y sin protección catódica	Curvas S-N entre $10^5$ y $10^8$ ciclos	Lyashchenko [13]
0.44C	Normalizado	655 (95)	352 (51)	Liso	Flexión plana	42.5 y 4.08	Sin protección en una solución de 1% NaCl	Curvas S-N desde $5 \times 10^5$ a $10^7$ ciclos	Endo y Miyao [14]
SAE 1036 Barra	Normalizado	689 (100)	469 (68)	Liso	Cantílever rotatoria	33.3	Solución 3% NaCl a temperatura ambiente	Curvas S-N desde $3 \times 10^5$ a $3 \times 10^8$ ciclos	Radd et al [15]
SAE 1020 Barra	Rolado en frío	...	...	Con muesca	Axial reversible	14 200	Solución 3% NaCl a 24°C	Curva S-N desde $10^5$ a $10^9$ ciclos	Thiruvenga-dem [16]

SAE 1018 bar		...	...	Con muesca	Flexión reversible	30.8	Protegido catódicamente en agua de mar	Curvas S-N desde $2 \times 10^6$ a $3 \times 10^7$ ciclos	Hart et al [17]
0.22C	Normalizado	496 (72)	...	Con muesca	Flexión-rotación	25	Goteo de salmuera a 33°C	Curvas S-N desde $10^5$ a $10^8$ ciclos	Dugdale [18]
0.15C 0.35C	Normalizado Normalizado	434 (63) 572 (83)	193 (28) 345 (50)	Con muesca	Flexión-rotación	36.7	Solución de 1% NaCl a 25°C	Curvas S-N desde $5 \times 10^5$ a $10^7$ ciclos	Endo et al [19]
ASTM A 441 <sup>2</sup>	Normalizado	524 (76)	345 (50)	Con muesca y soldado con muesca	Flexión en cantiliver a $R = -0.33$	0.1 y 0.2	Sin protección en aire y agua de mar, y protegido catódicamente en agua de mar	Curvas S-N desde $10^3$ a $5 \times 10^8$ ciclos	Kochera et al [20]
ASTM A 441	Normalizado	524 (76)	345 (50)	Soldada	Flexión en cantiliver a $R = -0.33$	33.3	Protegido catódicamente en agua de mar	Dos datos cercanos $10^9$ ciclos	Kochera et al [20]
ASTM A 537 B	Templado y revenido	...	...	Soldada	Axial con $R=0$ , $R=0.5$	3.67	Sin protección en agua de mar sintética	Curvas S-N desde $2 \times 10^5$ a $2 \times 10^6$ ciclos	Havens y Bench [21]
Mild steel	Rolado en frío	600 (87)	...	Soldada	Axial con $R=0.33$	0.17 y 8.0	Sin protección en una solución de 3% NaCl por goteo	Curvas S-N desde $2 \times 10^4$ a $10^7$ ciclos	Marsh et al [22]
Carbon steel		569 (82)	274 (40)	Soldada	Flexión reversible	..	Sin protección en aire y agua de mar, y protegido catódicamente en agua de mar	Curvas S-N desde $10^6$ to $10^7$ ciclos	Walter et al [23]

(\*) NOTA Las referencias citadas en esta tabla se encuentran contenidas en la referencia [3] de este trabajo

Tabla 6. Resumen del crecimiento de grietas en corrosión fatiga en aceros estructurales de baja y mediana resistencia en soluciones salinas y agua de mar.

Tipo de Acero	Tratamiento Térmico	$\sigma_{UTS}$ MPa (KSI)	$\sigma_{YS}$ MPa (KSI)	Tipo de Probeta	Tipo de carga	Frecuencia de carga Hz	Medio ambiente	Datos obtenidos	Referencia (*)
St 42	...	..	.	Metálica de llegada	.	..	Aire y agua de mar sintética	$\Delta K$ -da/dN entre $1.27 \times 10^{-7}$ y $2.54 \times 10^{-6}$ m/ciclo	Bristol y Opdam [50]
Acero dulce	.	...	..	Metálica de llegada	R=0.64 y -1.0	..	Salmuera	$\Delta K$ -da/dN en $2.54 \times 10^{-6}$ m/ciclo	Greeman (NEL) como está reportado por Pook [51]
ASTM A 387 B <sup>a</sup> y A 302 B	Normalizado Normalizado	469 (68) 552 (80)	331 (48) 400 (58)	Plana para flexión, Metálica de llegada	Flexión en voladizo, R = -1.0	0.08	Solución de 3.5 % NaCl	Intervalo de deformación da/dN entre $7.62 \times 10^{-8}$ y $1.02 \times 10^{-5}$ m/ciclo	Crooker y Lange [52]
ASTM A 517 F <sup>b</sup>	Templado y revenido	814 (118)	738 (107)	Plana para flexión, Metálica de llegada	Flexión en voladizo, R = -1.0	0.08	Solución de 3.5 % NaCl	Intervalo de deformación da/dN entre $7.62 \times 10^{-7}$ y $1.02 \times 10^{-5}$ m/ciclo	Crooker y Lange [52]
ASTM A 537	Templado y revenido	565 (82)	427 (62)	Muesca simple, Metálica de llegada y metálica soldada	Axial	..	Solución de 3.5 % NaCl a -1 y 24°C	$\Delta K$ - da/dN entre $7.62 \times 10^{-9}$ y $2.54 \times 10^{-6}$ m/ciclo	Socie y Antolovich [53]
Acero dulce (0.15C)	...	.	...	Muesca simple, Metálica de llegada	Axial	0.23	Solución de 3.5 % NaCl de 30 a 85°C	Crecimiento de la grieta a altos niveles de esfuerzo	Telegren y Doruk [54]
API X65		570 (83)	458 (66)	Muesca simple, Metálica de llegada	Axial, R = 0.2	15, 10, 1, 0.1, y 0.01	Aire, solución de 3.5 % NaCl y agua destilada	$\Delta K$ - da/dN entre $2.54 \times 10^{-10}$ y $7.62 \times 10^{-6}$ m/ciclo	Vosikovsky [55]
ASTM A 441	Normalizado	524 (76)	345 (50)	Placa en flexión, Metálica de llegada y soldada	Flexión en voladizo, R = -0.33	0.1 y 0.2	Aire y agua de mar con y sin protección catódica	Intervalo de deformación da/dN entre $2.54 \times 10^{-6}$ and $2.54 \times 10^{-5}$ m/ciclo	Kochera et al [20]
Acero dulce	..	430 (62)	315 (46)	Placa de doble muesca y Metálica de llegada	Axial, R = 0.6 y -1.0	..	Aire y una solución de 3% NaCl con y sin protección catódica	$\Delta K$ -da/dN entre $10^6$ y $10^9$ ciclos	Pook y Greeman [56]
Acero al Carbono		444 (64)	586 (85)	Muesca simple, Metálica de llegada	Axial, R > 0.8, esfuerzo medio =240 MN/m <sup>2</sup>	6.5 y 20 Hz <sup>c</sup>	Aire y agua de mar deaireada	$\Delta K$ - da/dN entre $3 \times 10^{-10}$ y $4 \times 10^{-8}$ m/ciclo	Haagensen [57]

(\*) NOTA: Las referencias citadas en esta tabla se encuentran contenidas en la referencia [3] de este trabajo

## CAPITULO 2. METODOLOGÍA Y DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 2.1 DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE UNA MÁQUINA PARA ENSAYOS DE FATIGA

Para simular el fenómeno de corrosión fatiga producido por las cargas inducidas por el medio y la interacción con el agua de mar, se diseñó y construyó una máquina (figura 32) que induzca situaciones de carga y descarga con una frecuencia similar a las dominantes en el Golfo de México. La máquina consta de un bastidor de acero estructural el cual dispone de una barra redonda de acero AISI 9840 apoyada en dos chumaceras de piso. La barra es movida por un sistema biela manivela acoplado a un reductor 60:1. La barra describe un movimiento oscilatorio, el cual es variado desde un regulador acoplado a la biela. La barra cuenta con tres accionadores dispuestos en línea, donde cada accionador tiene un sistema de ajuste por medio de un tornillo micrométrico. A los costados de la barra, en forma paralela, se localizan dos soportes para sujetar las probetas en cantiliver. Cada soporte tiene una capacidad para tres probetas, sumando un total de seis probetas en cada ensayo. El número de ciclos de carga es controlada desde un variador de frecuencia acoplado a un motor de corriente D.C., que a su vez, mueve al reductor. Las probetas cuentan con una celda cilíndrica en su parte media donde circula el electrolito. Los accionadores durante su oscilación producen una deflexión cíclica en la probeta, produciendo una forma de carga triangular, como se muestra en el gráfico de la figura 33. Los esfuerzos en el punto de interés son asociados a la deflexión que sufre la probeta cuando se aplica la carga por medio de los accionadores. Basado en la caracterización teórica y experimental de la probeta, así como la ecuación de la elástica, se estableció una ecuación matemática que relaciona la deflexión con el esfuerzo flexionante aplicado, para así poder estimar la magnitud del esfuerzo de experimentación (Anexo II):

$$\delta_{\text{máx}} = \frac{\sigma_{\text{crit}} I_{\text{crit}} L^3}{3EK_t L_{\text{crit}} I_m c} \quad (63)$$

Donde:

$\delta_{\text{máx}}$  = Deflexión máxima de la probeta debido al esfuerzo critico ( trabajo) aplicado

$\sigma_{\text{crit}}$  = Esfuerzo crítico o de trabajo

$I_{\text{crit}}$  = Momento de inercia en la zona crítica de la probeta

$I_m$  = Momento de inercia medio de la probeta

$L_{crit}$  = Longitud en la zona crítica de la probeta

$L$  = Longitud total de la probeta

$K_I$  = Factor de concentración de esfuerzos

$E$  = Módulo de elasticidad

$c$  = Distancia media entre el eje neutro de la probeta y la superficie

El número de ciclos es medido por medio de sensores de proximidad inductivos colocados cerca de cada probeta, los cuales envían una señal a un contador electrónico que los registra. Es posible realizar pruebas electroquímicas insitu debido a que posee un sistema de sujeción de electrodos. En los soportes, donde se coloca cada probeta, existe un conector eléctrico, desde el cual se pueden adquirir el valor del potencial del electrodo de trabajo o imponerle un potencial. La máquina ocupa un área efectiva de 4,900 cm<sup>2</sup>. A un lado de la máquina es posible operar un potencióstato para realizar las diferentes pruebas electroquímicas.

## **2.2 DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA DE AGUA DE MAR**

El sistema diseñado y construido para manejar el agua de mar en el laboratorio en ausencia de carga se muestra en las figuras 34 y 35, y en condiciones de carga en la figura 32. En las celdas se hace circular el electrolito a una velocidad de flujo de 40 l / hr., el cual se controla por medio de una llave de globo colocada en un contenedor de 400 l. El electrolito que sale de las celdas se almacena en un segundo contenedor, cuando el nivel preestablecido es alcanzado, el agua de mar transportada es retornada al primer contenedor por medio de una bomba sumergible. El flotador que sensa la altura del fluido es electrónico, por lo que siempre se mantiene constante el nivel del agua en la celda. Cada celda cuenta con un sistema de entrada y salida de agua.

El sistema de agua de mar natural se montó en las instalaciones del Centro Regional de Investigación Pesquera (CRIP), ubicado en el Golfo de México, en la ciudad de Campeche en el Estado del mismo nombre, a 1 metro de la costa (figura 36). En la figura 37 se presenta el esquema del sistema de agua de mar natural, filtrada y desinfectada por rayos UV.



Probeta

Accionador

Sensores de proximidad para medir los ciclos de carga

Celda

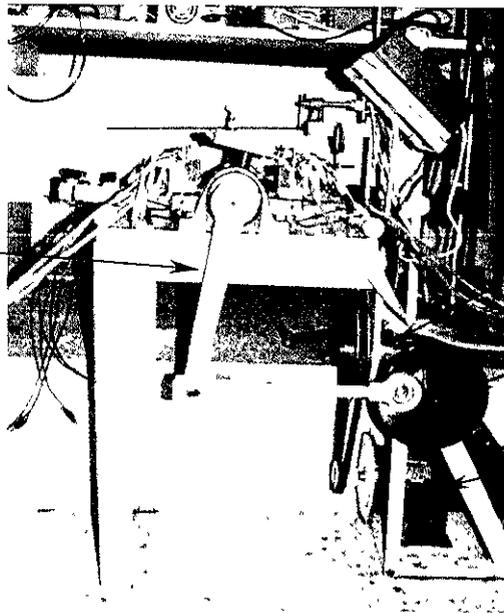


Entrada del electrolito

Salida del electrolito

Sistema de sujeción de la probeta

Chumacera de piso para soporte de la barra oscilatoria



Biela Oscilante

Variador de frecuencia

Reductor

Manivela

Motor CD

Figura 32. Maquina para ensayos de corrosión fatiga

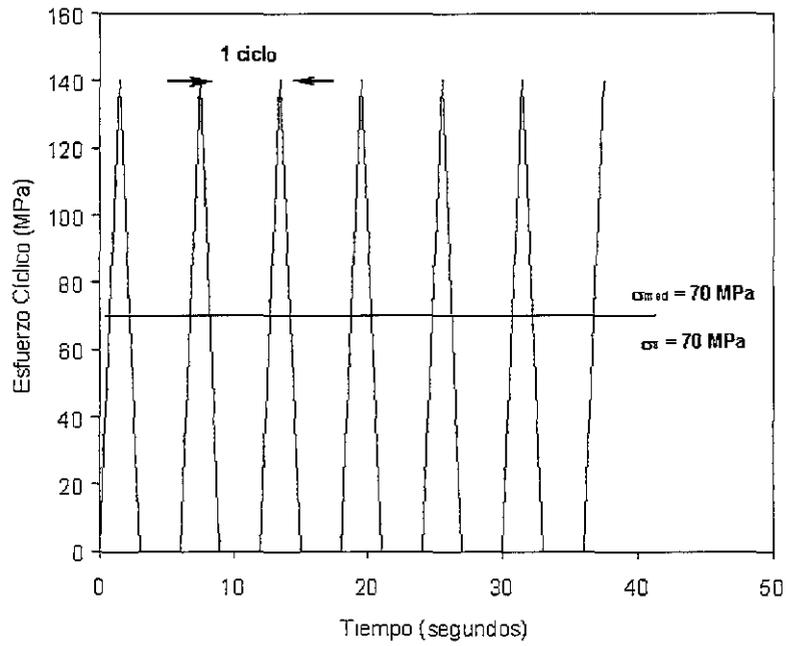


Figura 33. La gráfica indica la forma de aplicación de la carga cíclica (forma triangular), en este caso para una amplitud de esfuerzo de 140 MPa.

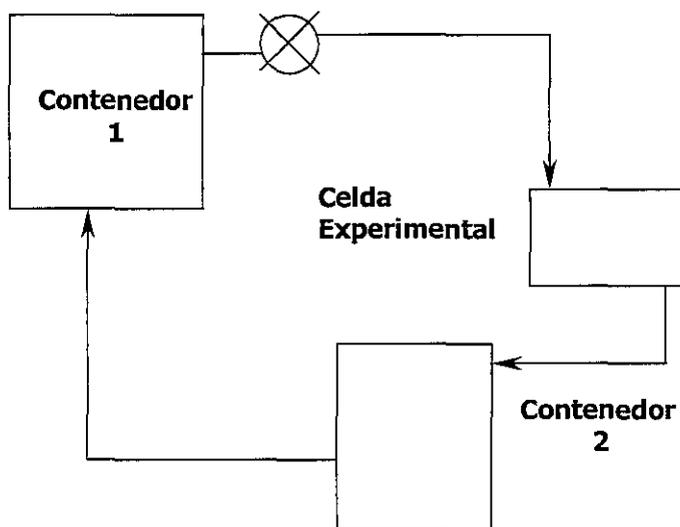
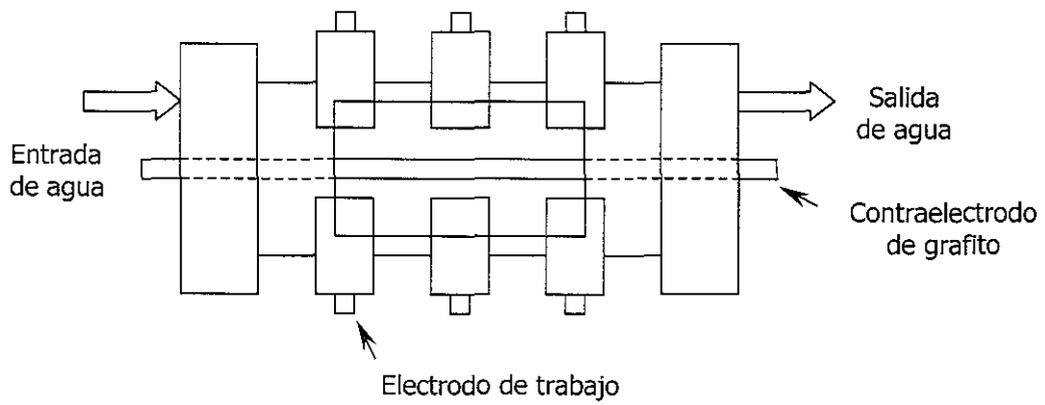
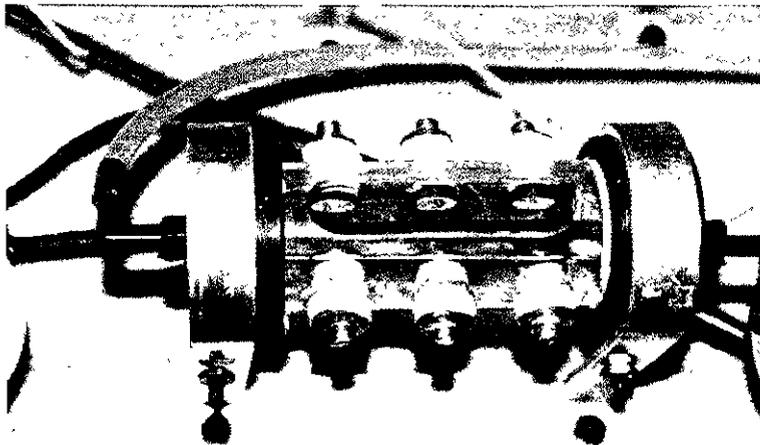


Figura 34. Diagrama del sistema de suministro de agua de mar en el laboratorio



(a)



(b)

Figura 35. Celda experimental con probetas sin carga en el laboratorio para medición del potencial.



**Figura 36. Vista desde la playa del Centro Regional de Investigación Pesquera en Campeche.**

Dicho sistema se compone, en condiciones sin carga, por una celda fabricada de polietileno de 200 mm de diámetro por 300 mm de alto, como se muestra en la figura 38 y para los ensayos de fatiga por 6 celdas individuales circulares fabricadas de nylamid (figura 32), en las cuales se manejaron flujos de agua de mar natural a razón de 40 litros por hora. El agua de mar fue tomada de las costas del Golfo de México a una distancia de 200 metros aproximadamente, utilizando una bomba de tipo centrífuga de 1 HP.

El agua de mar extraída por bombeo, se almacenó en un depósito de concreto (tanque) con una capacidad de aproximadamente 12,000 l. La distribución del agua de mar del depósito a la celda, se realizó por gravedad, utilizando ductos de PVC de 38 mm de diámetro. El flujo de agua de mar en la celda se controló mediante una llave de globo, colocada en la tubería de alimentación. La descarga del agua de mar en las celdas, se hizo por medio de mangueras flexibles de plástico transparente, que se conectaban desde la toma a la celda. En el caso de las celdas individuales, cada una contaba con su propia llave de control. Una vez alcanzado el nivel de descarga, el agua de mar es retornada al Golfo.

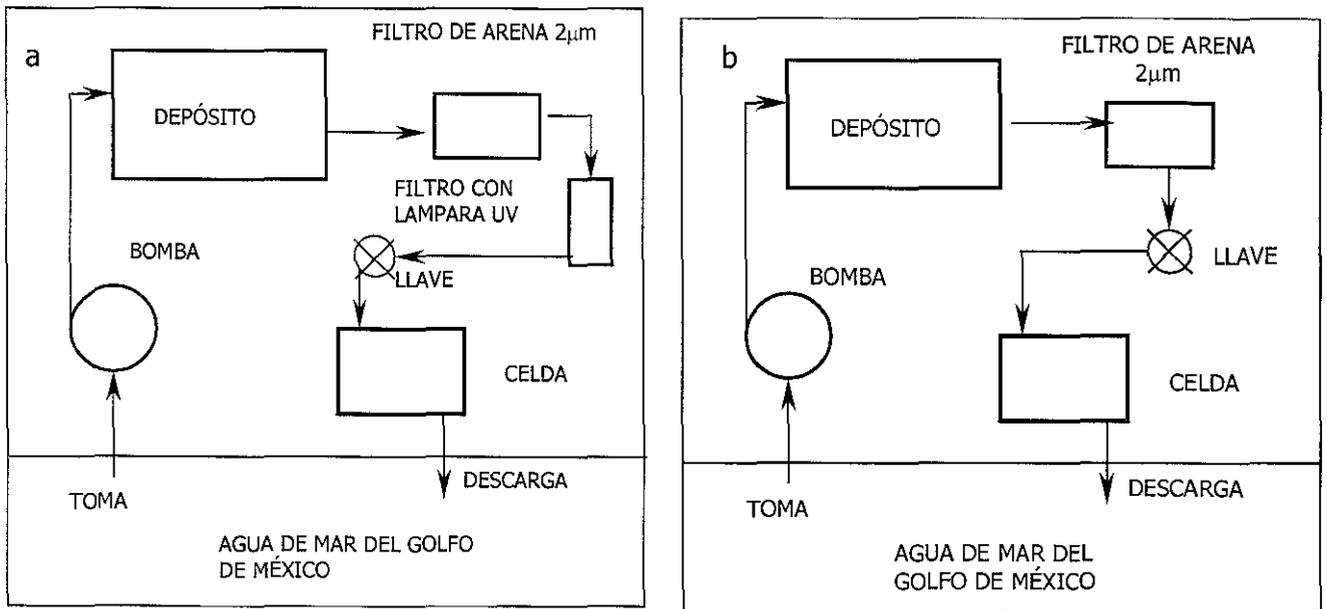


Figura 37. Sistema de a) agua de mar desinfectada y b) agua de mar natural.

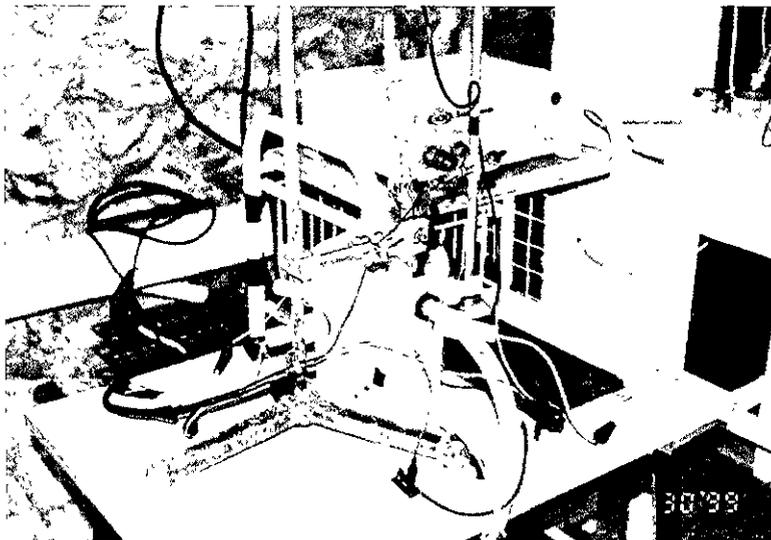


Figura 38. Celda experimental de probetas sin carga. CRIP.

### 2.2.1 Diseño de las Probetas.

Debido a las características de diseño de la máquina para ensayos de fatiga, fue necesario diseñar las probetas con base en los criterios establecidos por la norma ASTM-E466-82. Para establecer el comportamiento mecánico de las probetas fue necesario recurrir a pruebas de laboratorio y métodos de simulación por software (anexo I). Las probetas fueron cortadas en la dirección de laminado (L-T) y maquinadas utilizando una fresadora. Durante el proceso de maquinado las probetas fueron enfriadas con refrigerante, tratando de evitar cambios locales en la microestructura por sobrecalentamiento.

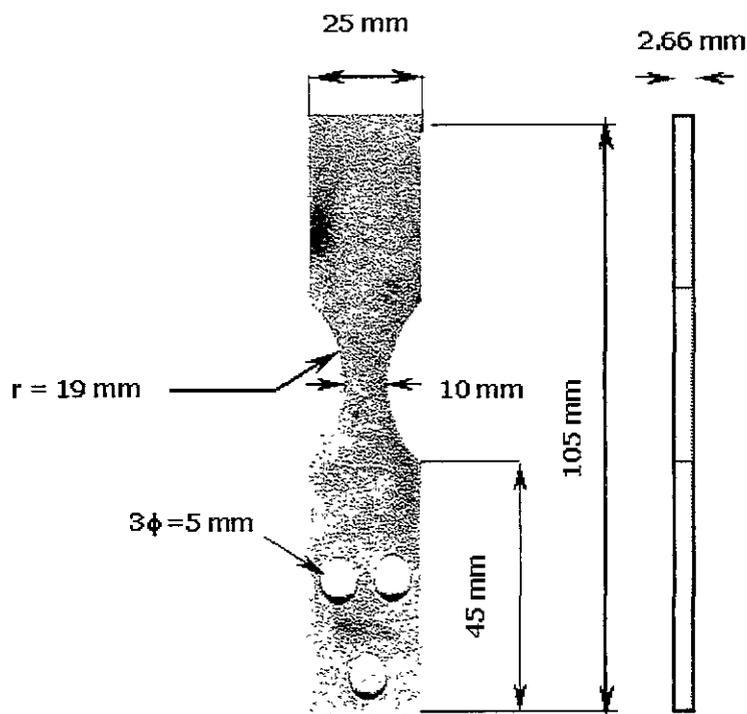
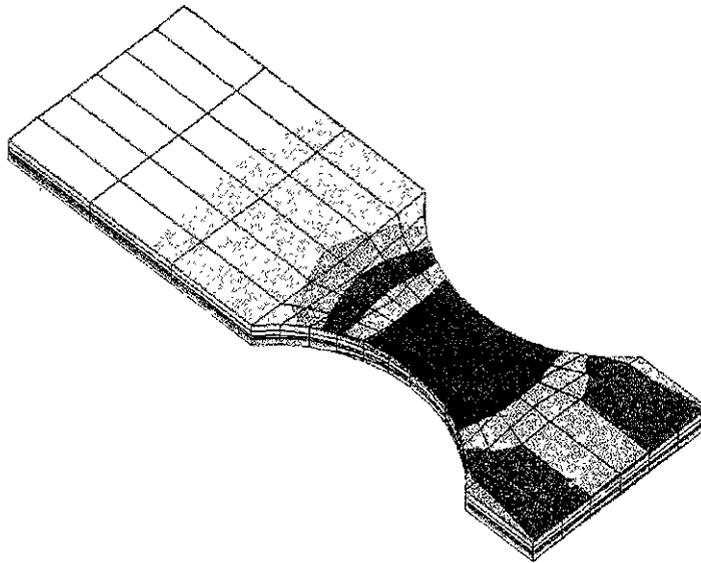


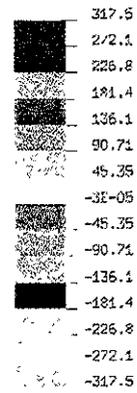
Figura 39. Probeta de acero UNS S31603 para ensayos de corrosión fatiga a flexión.

El método de elemento finito ha sido utilizado en los últimos años en el desarrollo de programas de diseño de elementos mecánicos, principalmente en la industria aeroespacial, nuclear y automotriz, reduciendo costos por malos diseños. Este método nos permite evaluar el comportamiento de los materiales en función de la magnitud y tipo de cargas a las que estará sometido, así como de su geometría y nos da información acerca del estado de esfuerzos que guarda el componente durante el servicio. En los últimos años se ha desarrollado una variedad de programas para la aplicación de este método.

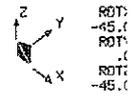


SXX - STRESSES

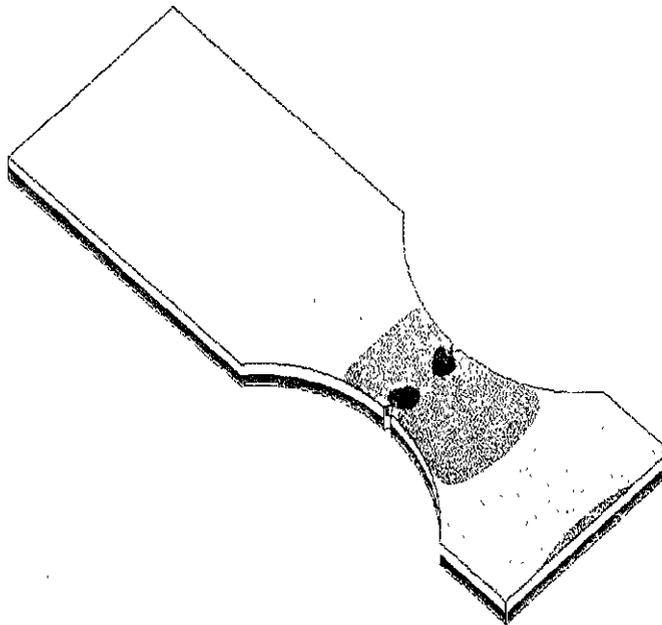
VIEW : -317.476  
RANGE: 317.478



EMRC-NISA/DISPLAY  
FEB/02/98 12:13:05

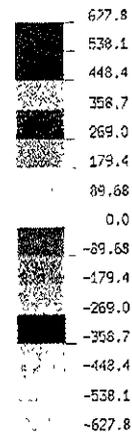


(a)

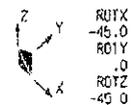


SXX - STRESSES

VIEW : -627.7615  
RANGE: 627.7615

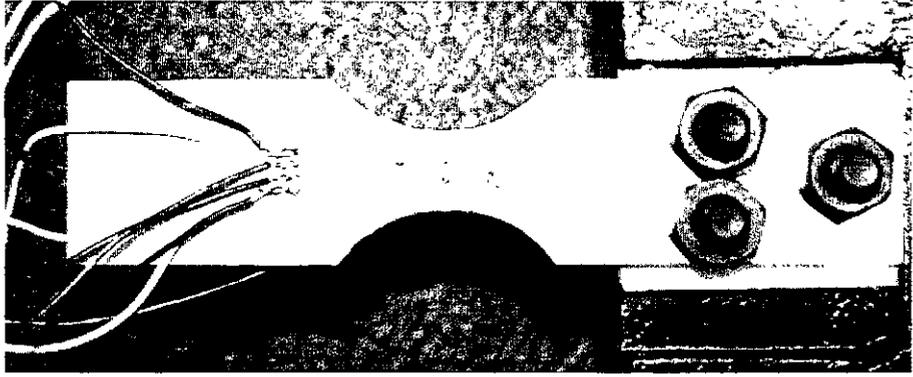


EMRC-NISA/DISPLAY  
FEB/02/98 11:58:59



(b)

Figura 40. Modelación por medio de elemento finito de la distribución de esfuerzos debido a la aplicación de la carga para a) la probeta lisa y b) la probeta con doble muesca.



**Figura 41. Disposición de las galgas extensométricas para el análisis de deformación en la zona crítica.**

En el presente trabajo, se utilizó el software NISA, basado en el método de elemento finito, que apoyado en pruebas de laboratorio, permitió realizar el análisis y caracterización mecánica de la probeta (figura 40 y 41). Para la programación por el método de elemento finito se establecieron elementos sólidos de 8 nodos con un número total de 448 nodos, a partir de los cuales se obtuvo la distribución de los esfuerzos en la probeta en función de los valores del esfuerzo de cedencia, módulo de elasticidad y relación de Poisson del acero. Para la probeta muescada se estableció una profundidad de muesca de 1 mm. Las mediciones de los valores de deformación se efectuaron con un equipo Measurements Group modelo 3800. De los resultados obtenidos, experimental y teóricamente, se determinó el factor de concentración de esfuerzos en la zona crítica ( $k_t$ ), coeficiente de Poisson ( $\nu$ ) y distribución de esfuerzos a lo largo de la probeta. El análisis se desarrolló en condiciones de esfuerzo plano donde,  $\sigma_x \neq 0$ ,  $\sigma_y \neq 0$ ,  $\sigma_z = 0$  y donde  $\tau_{xy} \neq 0$  y  $\tau_{xz} = \tau_{yz} = 0$ .

## 2.3 DESCRIPCIÓN DE LOS ENSAYOS Y ANÁLISIS

En la tabla 7 se relacionan las pruebas realizadas.

**Tabla 7. Matriz experimental**

Prueba	Tipo de Probeta	Acero	Medio	Tipo de Carga	Esfuerzo Máximo MPa	Esfuerzo Mínimo MPa	Frecuencia Hz	Relación de Esfuerzos R	Deflexión ( $\delta$ ) en mm
1	Circular	S 31603	AMD	Sin carga	-	-	-	-	-
2	Circular	S 31603	AMT	Sin carga	-	-	-	-	-
3	Circular	S 31603	AMN	Sin carga	-	-	-	-	-
4	Flexión Lisa	S 31603	AMD	Cíclica	140	0	0.17	0	0.662
5	Flexión Lisa	S 31603	AMT	Cíclica	140	0	0.17	0	0.662
6	Flexión Lisa	S 31603	AMN	Cíclica	140	0	0.17	0	0.662
7	Flexión Lisa	S 31603	Aire	Cíclica	140	0	0.17	0	0.662
8	Flexión Lisa	S 31603	Aire	Cíclica	180	0	0.17	0	0.851
9	Flexión Lisa	S 31603	AMD	Cíclica	180	0	0.17	0	0.851
19	Flexión Lisa	S 31603	AMN	Cíclica	180	0	0.17	0	0.851
11	Flexión Lisa	S 31603	AMN	Estática	180	-	-	1	0.851
12	Flexión Doble Muesca	S 31603	AMN	Cíclica	140	0	0.17	0	0.190
13	Flexión Doble Muesca	S 31603	AMN	Cíclica	180	0	0.17	0	0.236

AMN = Agua de mar natural, AMD = Agua de mar desinfectada, AMT= Agua de mar transportada

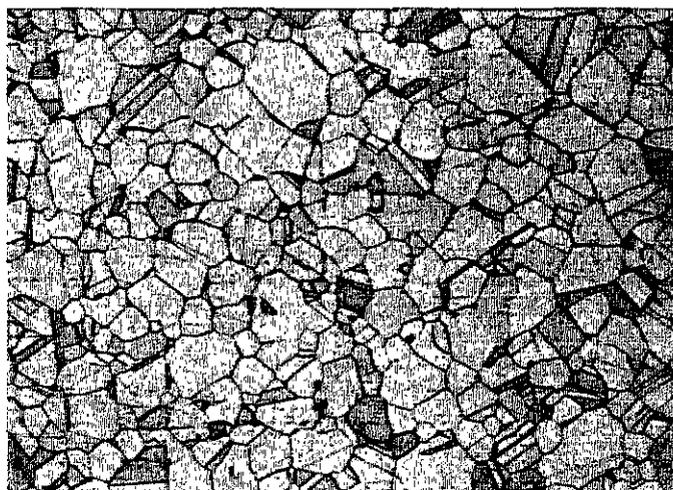
Los ensayos se realizaron por sextuplicado haciendo un total de 78 pruebas, los cuales tienen como fin determinar si los microorganismos marinos juegan un papel importante en los procesos de iniciación y crecimiento de grietas en el acero UNS S31603 sujeto a corrosión fatiga.

Los parámetros de carga, frecuencia y relación de esfuerzos se establecieron con la intención de propiciar todas las condiciones necesarias para que la actividad microbiológica y las sollicitaciones mecánicas actúen conjuntamente. Se ha establecido en los trabajos reportados en el capítulo anterior, que la frecuencia del oleaje dominante es

de aproximadamente 0.17 Hz, la cual, para las condiciones prevalecientes en el Golfo de México tiene asociado un esfuerzo máximo de carga de 180 MPa. Sin embargo, el uso de esfuerzos menores (140 MPa) asociados a criterios de diseño mecánico convencionales, como el de cortante máximo, permitirá observar su validez en condiciones de corrosión. La relación de esfuerzo  $R = 0$  favorecerá a un contacto continuo entre la grieta y el electrolito, ya que relaciones de esfuerzo entre 0 y 1 provoca momentos de remoción del electrolito del interior de la grieta por bombeo mecánico. Además, los microorganismos utilizan las discontinuidades presentes en la superficie del material como anclaje, por lo que la abertura continua de las grietas favorecerá a mejores condiciones de fijación del biofilm.

## 2.4 CARACTERIZACIÓN DEL ACERO DE LLEGADA

Para el presente estudio se utilizó un acero inoxidable austenítico de clasificación comercial 316L (UNS S31603), recibido en forma de lámina de 2.66 mm de espesor, con tamaño de grano ASTM 5.4, con una microestructura recristalizada homogéneamente (figura 42). La composición química del acero se determinó por medio de espectrofotometría de chispa (tabla 8).



**Figura 42. Microestructura del acero 316L (UNS S31603)**

**Tabla 8. Composición química del acero (%)**

Cr	Ni	Mo	C	Mn	P	S	Si	N	Cu	Ti
17.13	11.67	2.023	0.019	1.404	0.028	0.007	0.318	0.046	0.333	0.016

Para determinar las características electroquímicas en agua de mar, el grado de sensitización y las propiedades mecánicas del acero UNS S31603, en condiciones de llegada, se realizaron los siguientes ensayos:

#### 2.4.1 Pruebas electroquímicas.

- 1) **Sensitización.** La sensitización en aceros inoxidable promueve el empobrecimiento de cromo en los límites de grano, favoreciendo a la corrosión preferencial de los mismos y al agrietamiento intergranular. Para determinar el grado de sensitización del acero en condiciones de llegada, que pudiera modificar los criterios establecidos en el presente estudio, se realizaron ensayos por medio de la técnica de reactivación potenciodinámica con doble ciclo <sup>[142]</sup>. Se lijaron tres probetas circulares de 2 cm<sup>2</sup> de área hasta el grado 600 y posteriormente se enjuagaron con agua destilada. Se utilizó como medio de trabajo una solución de 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.01 M KSCN deaireada con gas argón. La celda estuvo compuesta por un electrodo de calomel saturado como referencia, un electrodo de grafito como contra electrodo y el acero UNS S31603 como electrodo de trabajo. El potencial de reposo (E<sub>rep</sub> = E<sub>corr</sub>) se fijó en - 420 mV, y a partir de éste se hizo un barrido en sentido anódico con una velocidad de 100 mV/min, hasta 305 mV, reactivando hasta el potencial de reposo.
- 2) **Polarización.** Se corrieron ensayos de polarización electroquímica del acero en agua de mar transportada, agua de mar desinfectada y agua de mar natural, para determinar el potencial de picado o nucleación de picaduras (E<sub>np</sub>), el potencial de repasivación o protección (E<sub>rp</sub>) y la susceptibilidad al agrietamiento por corrosión y esfuerzo. Como electrodos de trabajo se utilizaron probetas de acero inoxidable UNS S31603 de 2 cm<sup>2</sup> de superficie, lijadas con papel abrasivo de SiC desde el grado 600 hasta el grado 1200. La celda se completó con un electrodo auxiliar de grafito y un electrodo de calomel saturado como referencia. Desde el potencial de reposo se aplicó un sobrepotencial de 800 mV en sentido catódico por medio de un

potenciostato/galvanostato modelo Gill DC marca ACM controlado por un software (desarrollado por la misma compañía) a través una computadora personal. Una vez alcanzado el valor del sobrepotencial catódico se inició un barrido en sentido anódico hasta alcanzar un sobrepotencial de 850 mV o una densidad de corriente ( $1 \times 10^{-3}$  A.cm<sup>-2</sup>) a una velocidad 100 mV/min. Estos ensayos de polarización se realizaron bajo las normas ASTM G3 y G5 [143]. Para estimar la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión, en el sistema S31603-agua de mar, se compararon dos curvas de polarización anódicas obtenidas a dos velocidades de polarización, iniciando con una velocidad de 1000 mV/min, y repitiendo la curva a una velocidad más lenta (10 mV/min) [144]. Esta técnica se basa en la premisa de que las condiciones ambientales favorables para el agrietamiento por corrosión bajo tensión corresponden a aquellas que producen un cierto balance entre las tendencias hacia el estado activo o pasivo. Dichas condiciones promueven simultáneamente actividad para mantener la actividad o la inactividad en la grieta para asegurar que mantengan su geometría.

#### 2.4.2 Pruebas Mecánicas.

- 1) **Tensión.** Las pruebas de tensión se realizaron en el Departamento de Materiales del Centro de Investigación Científica de Yucatán, utilizando una máquina Instron 1125 bajo la norma ASTM E8M-96[145], a partir de las cuales se determinó el valor del esfuerzo de cedencia, esfuerzo último a la tensión, módulo de elasticidad, energía en el punto de cedencia y energía en el punto de fractura.

De las propiedades mecánicas calculadas, se determinó el tiempo de vida teórico y el límite de fatiga para condiciones en aire para las amplitudes de esfuerzo de 140 MPa y 180 MPa (anexo III). Así mismo se realizaron los cálculos para tiempo de vida y límite de fatiga utilizando los criterios de Soderberg, Goodman y Gerber.

- 2) **Impacto.** Las pruebas de impacto se llevaron a cabo con utilizando una máquina para pruebas de impacto Charpy estandarizada fabricada en el Instituto Tecnológico de Chihuahua. Se utilizó un péndulo con un peso de 15 Kg concentrado a una altura de caída libre de 800 mm y un ángulo de 20° con respecto a la vertical. Para estos ensayos se utilizaron probetas fabricadas de acero UNS S31603 bajo la norma ASTM-

E23-94b. Las probetas fueron ensayadas a temperatura ambiente (25°C). Paralelamente se hicieron pruebas con probetas de acero UNS K01804 (AISI 1018) en las mismas condiciones. Incluir masa utilizada, marca, etc.

## 2.5 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 2.5.1 Preparación de la Superficie de las Probetas sin Carga

Las probetas para los ensayos sin carga, fueron de forma circular y embebidas en resina epóxica dejando solamente un área de estudio de 2 cm<sup>2</sup> (figura 43). La superficie fue lijada por medio de papel abrasivo de SiC No. 600 a 800. La acumulación de impurezas fue removida con agua destilada. Como paso final, 24 hrs. antes de ser colocadas en las celdas, las superficies fueron preparadas para acabado superficial con lija de SiC No. 1200, lavada con agua destilada y secada con aire caliente.

De manera semejante al procedimiento empleado para las probetas estudiadas en el laboratorio, se realizó la preparación de la superficie de los electrodos que fueron estudiados en agua de mar desinfectada y agua de mar natural en las instalaciones del CRIP.

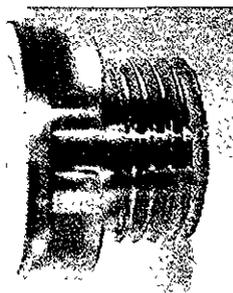


Figura 43. Probeta para ensayos en agua de mar sin carga

### 2.5.2 Preparación de la Superficie de las Probetas Bajo Carga Cíclica

- 1) Se usaron probetas de acero inoxidable UNS S31603 según la norma ASTM - E8 (figura 39). Estas probetas fueron cubiertas en su totalidad utilizando un recubrimiento primario utilizado por PEMEX en plataformas clasificado como RP-7, dejando al descubierto un área de 1cm<sup>2</sup>. Previamente, la superficie fue lijada usando

progresivamente papel abrasivo de SiC grado 600 a 800 con limpieza periódica por medio de agua destilada. El acabado final fue a lija de SiC No. 1200 24 hrs. antes de ser colocadas en las celdas, lavada con agua destilada y secada con aire caliente.

- 2) Las probetas fueron expuestas en diferentes electrolitos: agua de mar transportada, agua de mar desinfectada y agua de mar durante 15 días, para establecer el comportamiento del acero en las condiciones de prueba. Antes de iniciar con la carga cíclica, se dejó un día para la estabilización del potencial de corrosión y el biofilm.

### 2.5.3 Pruebas Electroquímicas.

**Medición del Potencial de Corrosión en el Tiempo.** La medición del potencial en el tiempo es una medida termodinámica que nos da información acerca de las tendencias y comportamiento global del sistema metal-medio ambiente. Para el seguimiento del comportamiento del potencial de corrosión del acero, diariamente se realizaron mediciones de potencial respecto al tiempo utilizando un electrodo de calomel saturado (ECS) como referencia.

**Ruido Electroquímico.** La técnica de ruido electroquímico es una de las más utilizadas para el estudio de fenómenos de corrosión localizada<sup>[158]</sup>. Esta técnica describe las fluctuaciones espontáneas del potencial y/o la corriente que ocurren en la interfase de un electrodo. Para aplicar la técnica de ruido electroquímico se utilizó un equipo fabricado por ACM Instruments, modelo Gill DC, con períodos de lectura de 1 segundo. La celda estuvo conformada por tres electrodos, el de trabajo (W1), un contra electrodo fabricado de acero UNS S31603 (CE) y un electrodo de calomel saturado como referencia (ER). Se realizaron lecturas de ruido en potencial y corriente. La superficie de exposición del CE fue de 1 cm<sup>2</sup>, colocado frente al W1 en ausencia de carga.

**Curvas de Polarización Potenciodinámicas.** El uso de curvas de polarización nos permite acceder información sobre el potencial de picado o nucleación de picaduras ( $E_p$ ), el potencial de repasivación o protección, densidad de corriente anódica o catódica y amplitud de la zona de pasividad entre otras. Así mismo, nos permite determinar el desarrollo de microhendiduras sobre la superficie mediante la formación de una histéresis en la curva de retorno con respecto al potencial del inicio de barrido anódico. Por lo tanto, al final de cada período de exposición se corrieron curvas potenciodinámicas cíclicas a una velocidad de barrido de 100 mV/min a partir de un sobrepotencial catódico de -300 mV hasta 1000 mV.

#### 2.5.4 Medición de Parámetros Físico-químicos.

Diariamente se realizaron las mediciones de parámetros físico-químicos del agua de mar de los sistemas experimentales en condiciones naturales y en laboratorio. Se determinaron el pH, la salinidad (‰), la concentración de oxígeno disuelto (mg/l) y la temperatura (°C), así como de los principales nutrientes: nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ), nitritos ( $\text{NO}_2^-$ ) y fosfatos ( $\text{PO}_4^-$ ).

#### 2.5.5 Análisis Microbiológicos y Bioquímicos.

Se realizaron análisis bioquímicos y microbiológicos en función del tiempo y para 2 tipos de sistemas experimentales (laboratorio y medio natural).

**Determinación de proteínas** <sup>[146]</sup>. Este análisis fue realizado con el fin de determinar, de manera cuantitativa, la biomasa microbiana de los biofilms. Los cupones recubiertos de biofilms se agitaron en un vortex con 2 ml de agua destilada, luego se adicionaron 5 ml de una solución A\* y se dejó reposar la solución por 10 minutos. Posteriormente, se le adicionó 0.5 ml de solución B\*, se agitó y se dejó reposar por un periodo de 30 min. Se procedió enseguida a medir la absorbancia de las soluciones a 750 nm en un espectrofotómetro, Marca MILTON ROY COMPANY SPECTRONIC 20D. Se realizó una curva de calibración utilizando albúmina sérica bovina para determinar la concentración de las proteínas, mismas que fueron expresadas en  $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

\*Solución A: 2 g de carbonato de sodio y 20 mg de tartrato de sodio y potasio en 100 mL de hidróxido de potasio 1 N, conservada a una temperatura de 4°C.

\*Solución B: 0.5 g de sulfato de cobre pentahidratado en 100 mL de agua destilada adicionada con una gota de ácido sulfúrico concentrado y conservada en la obscuridad a 4 °C.

**Determinación de carbohidratos por el método de fenol-ácido sulfúrico** <sup>[147]</sup>. Este método permite determinar la concentración de los carbohidratos totales del biofilm, incluidos los exopolisacáridos y es un indicador confiable de la producción de dichos polímeros extracelulares. Los cupones recubiertos de biofilms se agitaron en un vortex con 2 ml de agua destilada, adicionándole a 1ml de fenol al 5% y enseguida 5 ml de ácido sulfúrico concentrado, dejándose reposar durante 10 minutos a temperatura ambiente.

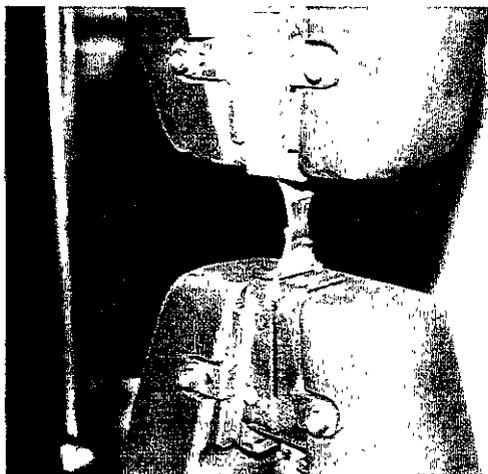
Posteriormente, se sumergieron los tubos conteniendo las soluciones en un recipiente con hielo durante 15 min. Se procedió enseguida a medir la absorbancia de las soluciones a 590 nm en un espectrofotómetro, Marca MILTON ROY COMPANY SPECTRONIC 20D. Se realizó una curva de calibración utilizando concentraciones crecientes de D-glucosa para determinar la concentración de los exopolisacáridos, mismas que fueron expresadas en  $\text{mg.cm}^{-2}$ .

#### **Determinación de la abundancia de heterótrofos aerobios cultivables** <sup>[148]</sup>

La abundancia de microorganismos heterótrofos aerobios cultivables en Medio Marino (Difco) preparada con agua desionizada adicionada de agar ( $15\text{g.l}^{-1}$ ), se cuantificaron mediante la técnica de conteo en placa por medio de diluciones seriales de muestras de biofilm asépticamente removidas del substrato metálico por medio un escalpelo estéril. Las abundancias microbianas fueron expresadas como Unidades Formadoras de Colonias por  $\text{cm}^2$  de cupón ( $\text{UFC.cm}^{-2}$ ).

#### **2.5.6 Ensayos de Tensión**

Para estimar el efecto del medio ambiente y la variación de las propiedades mecánicas del acero para las diferentes pruebas llevadas a cabo, se realizaron ensayos de tensión a las probetas al finalizar la experimentación a una velocidad de deformación de 2 mm/min. Para ello se hizo uso de una máquina INSTRON 1125, a una temperatura de 25 °C y una humedad relativa de 78%.



**Figura 44. Ensayos de tensión al finalizar los tiempos de exposición de las probetas.**

## 2.5.7 Análisis de Superficie después de la Exposición

Para poder observar los microorganismos presentes, la composición química del biofilm, la morfología del ataque y daño en la superficie de las probetas, se realizaron los análisis por medio de la técnica de Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Microscopía de Fuerza Atómica (MFA).

### **FTIR (Infrarrojo con Transformada de Fourier).**

Esta técnica espectroscópica ha sido tradicionalmente utilizada para determinar la naturaleza química de compuestos orgánicos e inorgánicos. Sin embargo, recientes estudios en el campo de la microbiología han demostrado su potencial en el estudio de biofilms, permitiendo analizar en continuo la naturaleza química de las biocapas en particular la evolución de la biomasa en función del tiempo <sup>[149]</sup>. Las muestras de biofilm fueron mezcladas con 100 mg de KBr y comprimidas en pastillas para su análisis posterior utilizando un espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier de la marca NICOLET, MODELO PROTEJE 460 MAGNA IR CON DETECTOR DE TIPO DTGS-KBr (Sulfato de triglicina deuterado). Se hizo uso del software OMNIC, donde los espectros fueron obtenidos con una precisión de 2 cm<sup>-1</sup> y 100 barridos.

**Análisis por MEB y MFA.** Para apoyar los datos electroquímicos, mecánicos, bioquímicos y químicos obtenidos, se realizaron observaciones de la superficie de las probetas ensayadas en agua de mar, tanto en laboratorio como en el CRIP, a través de un microscopio electrónico de barrido (MEB) y un microscopio de fuerza atómica (MFA), aplicando el siguiente tratamiento:

- 1- Fijación de microorganismos en una solución de 5% de Glutaraldehído + K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> y agua de mar durante 30 minutos (relación 4:1).
- 2- Deshidratación del biofilm exponiéndolo en soluciones progresivas (10, 30, 50, 70, 90 %) de alcohol etílico y agua de mar durante 10 minutos. Al final se expusieron durante 10 minutos en una solución de 100% alcohol etílico.
- 3- La superficie de interés fue recubierta con oro por medio de la técnica de sputtering, con un tiempo de exposición de 120 segundos.
- 4- Observación por medio de un microscopio electrónico de barrido y de fuerza atómica.

## CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1. CONDICIONES EN AUSENCIA DE CARGA

#### 3.1.1 Potencial de corrosión en el tiempo

El comportamiento del potencial con respecto al ECS para el acero UNS S31603 expuesto en agua de mar natural, transportada y desinfectada, en ausencia de carga mecánica, se muestra en la figura 45. Después del segundo día, donde se observa una caída súbita del potencial a valores cercanos a los 50 mV, el potencial de corrosión para el acero S31603 en agua de mar natural, se recupera fluctuando en valores cercanos a los +100 mV hasta el final de las pruebas. En agua de mar transportada se observa entre los primeros cinco días un incremento en el potencial asociado posiblemente al desarrollo del biofilm, sin embargo el potencial tiende a activarse hacia los 10 días de pruebas, permaneciendo en valores electronegativos hasta el fin de la experimentación (-50 y -200 mV). El potencial para este mismo acero en agua de mar desinfectada (baja carga de microorganismos), presentó fluctuaciones durante todo el período experimental entre valores positivos y negativos (75 y -150 mV).

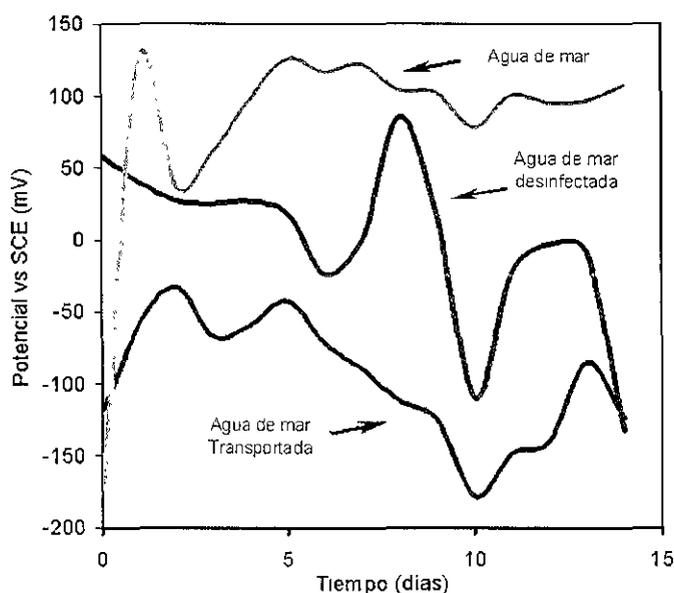


Figura 45. Comportamiento del potencial en el tiempo en ausencia de carga

El ennoblecimiento del potencial en los aceros inoxidable expuestos en agua de mar natural está directamente relacionado con la colonización de la superficie metálica por microorganismos. N. Acuña<sup>[2]</sup> reportó la formación de biofilms en la superficie de probetas de acero S1603 desde los primeros días de prueba en aguas del Golfo de México, lo cual tuvo una relación directa con el comportamiento del potencial de corrosión, corroborando lo reportado por otros investigadores<sup>[92,95,150]</sup>. Compère<sup>[151]</sup> demostró que en condiciones naturales el potencial de corrosión del acero inoxidable UNS S31603 expuesto en agua de mar se sitúa en ~ 200 mV vs ECS a partir de la primera semana de estudio debido a la formación de una capa biológica sobre la superficie de las probetas, lo que no sucede con las probetas del mismo acero estudiadas en agua de mar artificial en ausencia de microorganismos (~ 0 a 10 mV vs ECS como máximo). K. Mattila *et.al*<sup>[152]</sup> han establecido que el valor alcanzado por el potencial de corrosión de los aceros inoxidable durante su ennoblecimiento, debido al desarrollo de biofilms microbianos sobre la superficie tanto en campo como en laboratorio, está directamente relacionado con la temperatura del medio. Aunque no se estableció un valor de temperatura umbral, si se observó que a temperaturas  $\geq 32$  °C no se aprecia un ennoblecimiento significativo en el potencial después de 40 días de pruebas.

### 3.1.2. Parámetros Físico-químicos de los medios utilizados

La relación de los datos de los parámetros físico – químicos medidos durante el trabajo experimental se reportan en la tablas 9 y 10.

**Tabla 9. Parámetros físico – químicos medidos en los diferentes electrolitos**

Medio	Temperatura (°C)	Salinidad (‰)	Oxígeno Disuelto (mg/l)	pH
Agua de mar transportada	25 - 29	36 - 39	-	7.1 – 8.0
Agua de mar desinfectada	27 - 29	36 -40	-	7.9 – 8.1
Agua de mar	26 - 30	35 - 39	5 – 7.12	8.0 – 8.3

Las concentraciones de nutrientes encontrados, en particular los compuestos nitrogenados (nitritos y nitratos), muestran que las aguas marinas donde se expusieron los cupones son de tipo oligotrófico (bajas concentraciones de nutrientes), de igual manera los valores bajos de demanda bioquímica de oxígeno, como un indicador del

contenido de la materia orgánica del sistema, permiten corroborar la naturaleza oligotrófica del sistema.

**Tabla 10. Parámetros físico – químicos medidos en agua de mar**

<b>Parámetros</b>	<b>Media (X)</b>	<b>Des. Estándar</b>	<b>Unidades</b>
Alcalinidad Total	132.5	11.3	mg/l. Como CaCO <sub>3</sub>
Carbonatos	9.4	5.1	mg/l
Bicarbonatos	161.6	13.7	mg/l.
Fósforo	0.0018	0.0005	mg/l.
Nitritos	0.034	0.010	mg/l.
Nitratos	0.41	0.065	mg/l.
Demanda Bioquímica de Oxígeno	1.64	0.31	mg/l.
Sólidos Suspendidos totales	56.2	20.75	mg/l.

La actividad biológica es fuertemente dependiente de las condiciones climáticas locales, con lo cual se puede inferir que las condiciones corrosivas pueden variar de manera significativa dependiendo de la localización geográfica del estudio. En el presente trabajo, se observa que el ennoblecimiento del potencial de corrosión para el acero expuesto en agua de mar natural es cercano a los 100 mV vs ECS, manteniéndose entre este valor hasta el fin de las pruebas; mientras en agua de mar transportada el potencial es muy inestable a pesar de que las características físico- químicas de ambos sistemas son muy similares (tabla 9). La diferencia entre la conducta del potencial de corrosión del acero en ambos medios puede estar directamente relacionado con el porcentaje de superficie cubierta por el biofilm durante el período de estudio.

### **3.1.3 Observaciones por MEB y su relación con los Análisis Bioquímicos y Microbiológicos**

Las imágenes obtenidas por MEB muestran la presencia de microorganismos sobre la superficie del acero, como producto de la colonización microbiológica de los sustratos.

Es difícil establecer la composición de una biopelícula a partir del análisis microscópico utilizado en este estudio. Sin embargo, permitió determinar ciertas características del biofilm, tales como los principales grupos a partir de criterios morfológicos y de la

distribución de los microorganismos presentes en la superficie del acero. Se observaron 2 componentes principales:

#### Bacterias

- Cocos
- Bacilos (forma de bastoncillo), con tallas oscilando entre los 2 y 4  $\mu\text{m}$  de longitud
- filamentosas

Microalgas, principalmente diatomeas, con 2 morfologías predominantes y tallas del orden de 20 a 40  $\mu\text{m}$  de longitud

- Pinada
- Discoidal (forma de tambor)

El análisis microscópico de las superficies metálicas permitió determinar igualmente la distribución de los microorganismos adheridos. De manera general, se observó que los microorganismos se hallaban adheridos de forma heterogénea formando microcolonias, las cuales mostraban una densidad del orden de  $\sim 45$  células por  $1000 \mu\text{m}^2$ . K. Mattiila *et.al* <sup>[152]</sup> encontraron densidades bacterianas en un rango de 10 a 100 células por  $1000 \mu\text{m}^2$  en superficies de cupones de acero inoxidable expuestos en el mar Báltico en el día 14 de exposición.

En forma general las superficies de las probetas de acero UNS S31603 expuestas en agua de mar de laboratorio y agua de mar natural en ausencia de carga, fueron colonizada por microorganismos desde los primeros días, mostrando importantes depósitos de materia orgánica particulada. Dichos depósitos están constituidos probablemente por biopolímeros mayoritariamente (principalmente de naturaleza polisacárida), excretados por los microorganismos, los cuales se hacen más compactos y complejos al transcurrir el tiempo de inmersión como se observa en la figura 46. La figura 47 muestra la morfología de las microalgas (en su mayoría diatomeas), de los 2 morfotipos a los 14 días de exposición, también se puede observar la morfología de bacterias adheridas por EPS (exopolímeros), lo cual demuestra la función de adhesión y fijación microbiana que desempeñan dichas biomoléculas sobre la superficie del metal, como se ha reportado <sup>[90]</sup>.

El uso de marcadores bioquímicos, tales como la concentración de proteínas y de carbohidratos, son indicadores indirectos de la biomasa y de los exopolisacáridos de los biofilms, respectivamente<sup>[153]</sup>. La determinación de dichos compuestos en probetas expuestas en sistemas de agua de mar natural y de laboratorio (agua de mar transportada) permitió evaluar la evolución de los biofilms en función del tiempo y de las distintas condiciones experimentales, tal como ha sido reportado por Guezennec *et.al*<sup>[154]</sup> para biofilms bacterianos en sedimentos en medios hidrotermales marinos.

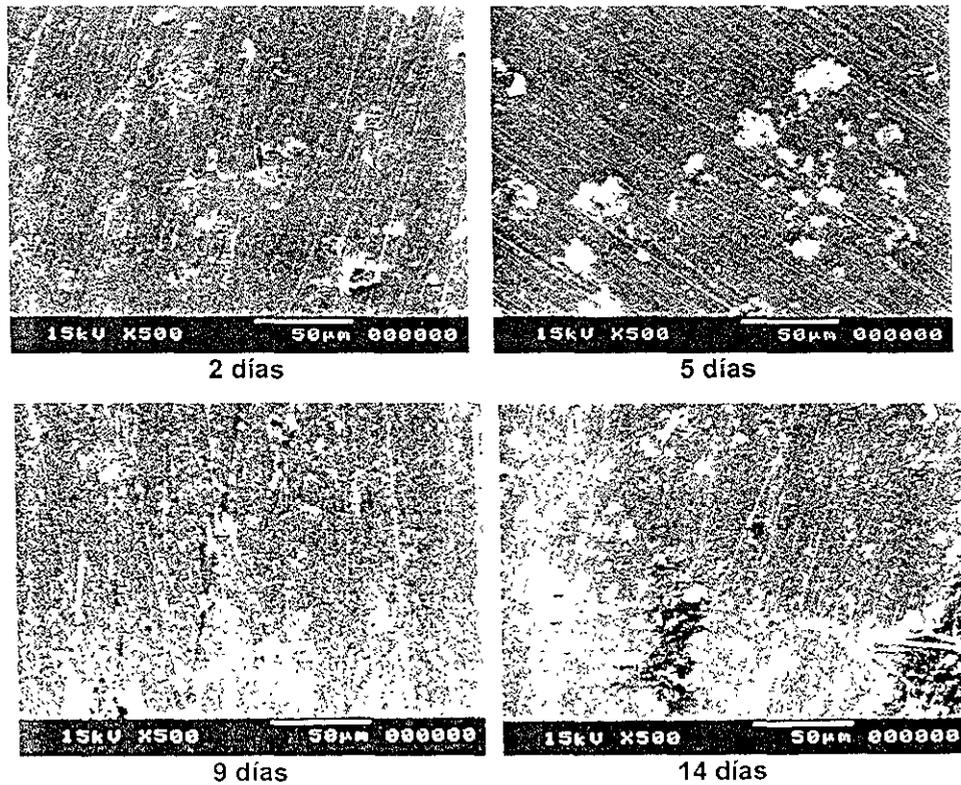


Figura 46. Condiciones superficiales del acero UNS S31603 en agua de mar en ausencia de carga

Se observaron diferencias en términos de la tasa de colonización bacteriana entre ambos sistemas experimentales, donde el sistema de laboratorio muestra un proceso de colonización más rápido y abundante ( $\sim 500 \mu\text{g prote\u00edna.cm}^{-2}$ ) durante los primeros 10 d\u00edas. Posteriormente, se observ\u00f3 un periodo de estabilizaci\u00f3n de 10 d\u00edas, para finalmente disminuir a partir del d\u00eda 20 (Figuras 48) Por el contrario, la colonizaci\u00f3n microbiana en ambiente natural muestra un comportamiento distinto y con un m\u00e1ximo alrededor del d\u00eda

20 ( $700 \mu\text{g prote\u00edna.cm}^{-2}$ ) y breve periodo de estabilizaci\u00f3n. De igual forma, se observ\u00f3 un decremento de la biomasa de los biofilms hacia la cuarta semana de experimentaci\u00f3n.

Con respecto a los an\u00e1lisis microbiol\u00f3gicos, estos soportan los resultados obtenidos por medio del an\u00e1lisis de prote\u00ednas, ya que se verifica un m\u00e1ximo al d\u00eda 10 (laboratorio) y hacia la segunda semana (natural). Dicho comportamiento es similar a otros reportados en la literatura <sup>[155]</sup> para un acero inoxidable expuesto en la bah\u00eda de Brest (Bretaña Francesa), con colonizaciones microbianas verificadas en tres etapas: colonizaci\u00f3n primaria e inestable, colonizaci\u00f3n intensa (1 semana) y disminuci\u00f3n a partir del d\u00eda 15.

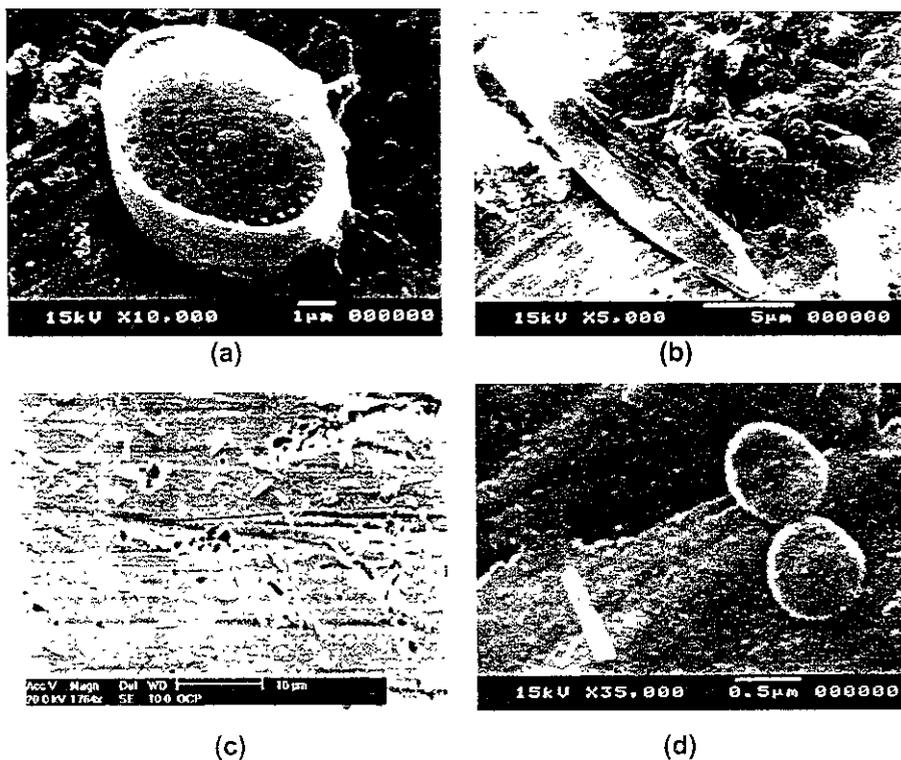


Figura 47. Microalgas (a) Discoidal y (b) pinadas y Bacterias (c) Basilos y (d) cocos, formadoras del biofilm desarrollado sobre el acero UNS S31603 en agua de mar.

Sin embargo, las diferencias encontradas en el comportamiento electroqu\u00edmico podr\u00edan depender primordialmente m\u00e1s de la calidad del biofilm que de la cantidad de su biomasa, ya que microorganismos con un metabolismo m\u00e1s elevado podr\u00edan estar ejerciendo un impacto m\u00e1s importante en el comportamiento del acero inoxidable. En t\u00e9rminos generales, los datos mostraron que los biofilms desarrollados sobre el acero UNS S31603 expuestos en medio marino natural, son ligeramente m\u00e1s abundantes y densos que los

observados en condiciones de laboratorio. El índice exopolisacáridos/proteínas proporciona información valiosa sobre la evolución de los biofilms en función del tiempo, valores elevados implican la producción acelerada de exopolisacáridos necesarios para la adhesión del biofilm (figura 48). Se observaron comportamientos distintos en los dos sistemas, donde los puntos máximos del índice se registraron cerca del día 10 y 20 para el laboratorio y medio natural, lo cual sugiere una evolución distinta de los biofilms.

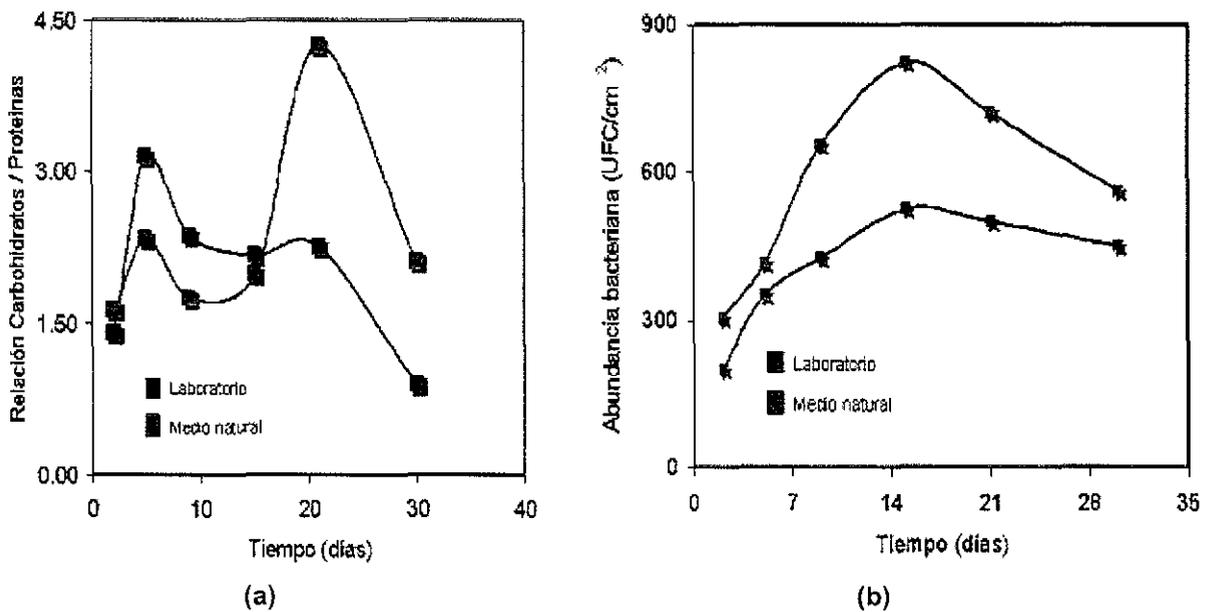


Figura 48. (a) Relación de carbohidratos-proteínas pertenecientes al biofilm y (b) desarrollo microbiano formado sobre la superficie del acero UNS S31603 en función del tiempo.

### 3.1.4 FTIR

Esta información se obtuvo a partir del análisis de FTIR el cual puede proporcionar información sobre la naturaleza química de un biofilm [157]. En general, se observa una progresión de bandas a 1052 y 1085  $\text{cm}^{-1}$ , típicas de enlaces C-O-C y C-O en carbohidratos, y bandas correspondientes a tipo amida I y II, como indicadores de proteínas (1652 y 1550  $\text{cm}^{-1}$ ), respectivamente. De igual forma, la evolución de bandas de enlaces tipo éster de ácidos grasos celulares (1745/1735) corroboran el desarrollo de la biomasa del biofilm hacia un punto máximo en el día 21 de exposición en ambos

medios (figura 49). Una evolución similar de bandas en regiones correspondientes al dominio de los ácidos grasos, proteínas y polisacáridos, los cuales son los componentes celulares más importantes de las biopelículas microbianas, fue observada en un estudio de adhesión bacteriana y crecimiento de biofilms de *Pseudomona putida* [157].

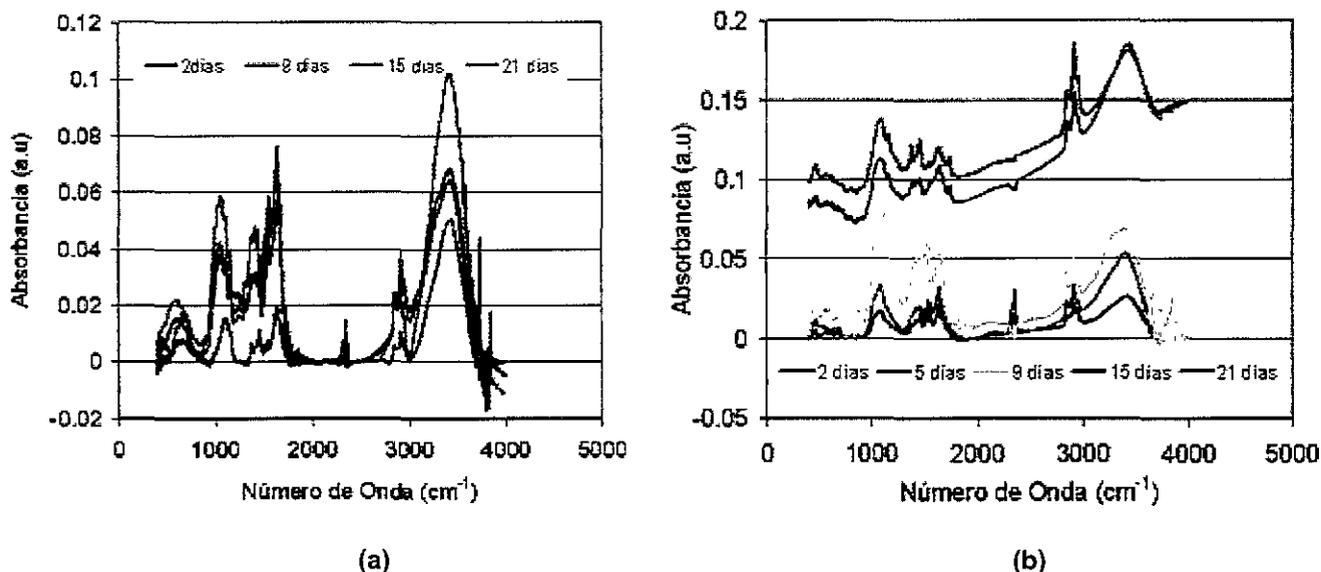


Figura 49. Datos de FTIR para la superficie colonizada del acero UNS S31603 expuesto en agua de mar transportada. (a) Laboratorio y (b) medio natural.

### 3.1.5 Técnicas Electroquímicas

La mayoría de los aceros inoxidables alcanzan el potencial de picado en una región entre +100 y +300 mV/ECS<sup>[70]</sup>. La susceptibilidad de los aceros a presentar picaduras se incrementa cuando el potencial de corrosión es muy próximo a los valores del potencial de picado. El metabolismo del biofilm desarrollado sobre la superficie de los aceros inoxidables es indudablemente un factor causante de estos altos valores en el potencial de corrosión, los cuales pueden depolarizar muy marcadamente la reacción catódica.

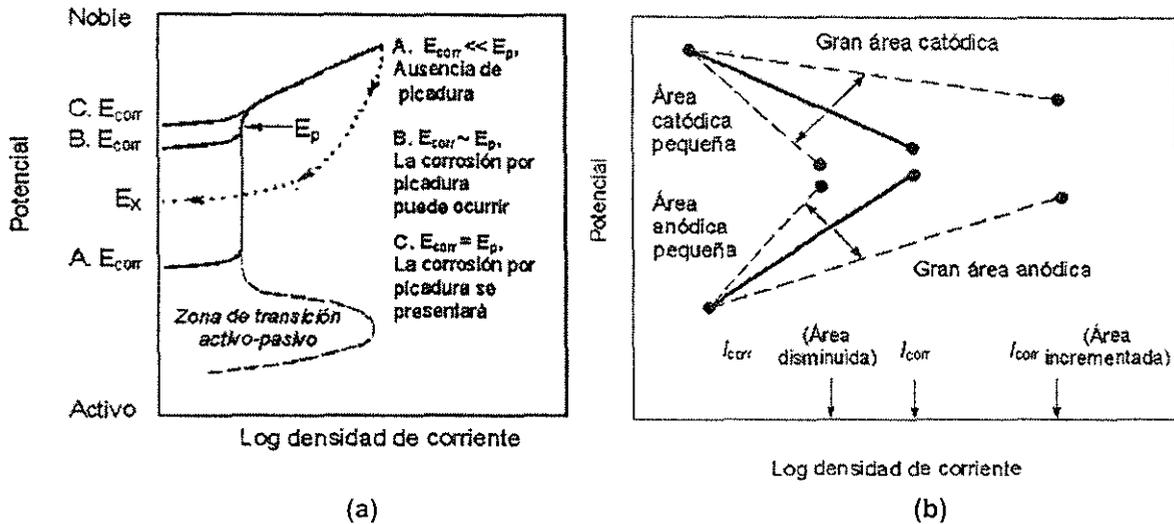


Figura 50. (a) efecto del potencial de corrosión sobre la susceptibilidad al potencial de picado. (b) efecto de área sobre la modificación en la conducta del potencial de corrosión.

Se sugiere que el proceso de ennoblecimiento del potencial del acero UNS S31603 durante los ensayos, es debido a la presencia de biofilms desarrollados sobre la superficie del acero desde los primeros días, lo cual conduce a la formación de microhendiduras. Las regiones ocluidas que contienen menor concentración de oxígeno actúan como zonas activas, y las regiones en contacto directo con el oxígeno se comportan como regiones nobles, creándose una diferencia de potencial que se deriva de las reacciones electroquímicas de oxidación y reducción. Estas zonas activas que se forman por la colonización de microorganismos, en un inicio son pequeñas con respecto a la gran área descubierta (cátodo), lo que genera una fuerte depolarización en el ánodo, moviendo el potencial en sentido positivo durante la primera semana (ennoblecimiento de potencial). La reducción de oxígeno ocurre en las zonas descubiertas, y al ocurrir sobre la gran área catódica, mejoran las condiciones de la capa pasiva. Con el paso del tiempo, los microorganismos que gradualmente colonizan la superficie empiezan a actuar como barrera, reduciendo la transferencia de carga con el medio. Esto favorece a que el potencial de corrosión del acero expuesto en aguas del Golfo de México aumente también, y la susceptibilidad para alcanzar el potencial de picado se ve incrementado.

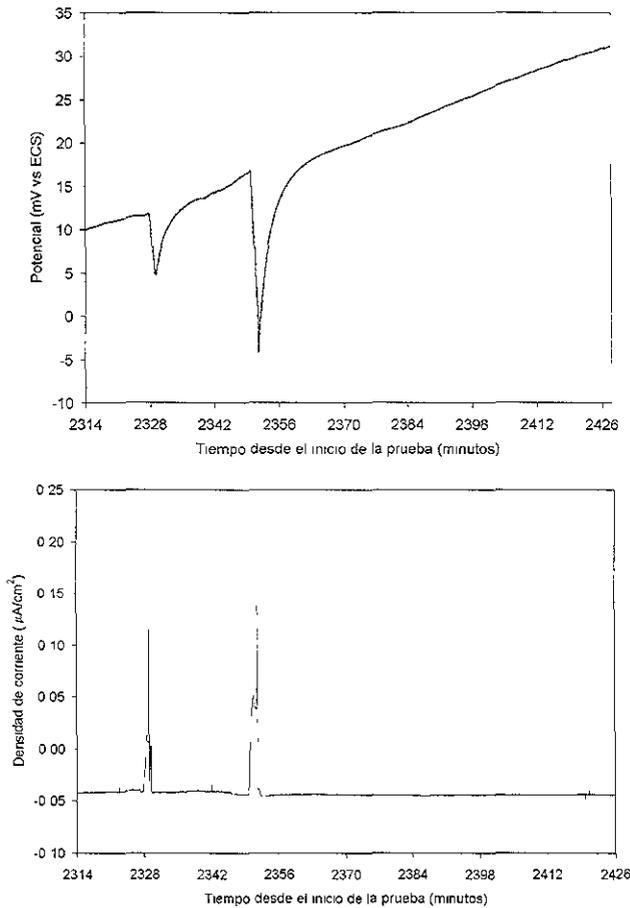
El ennoblecimiento del potencial del acero puede seguir llevándose a cabo siempre y cuando la actividad metabólica de los microorganismos no favorezca a la destrucción de la capa pasiva, dando origen a la iniciación y propagación de picaduras.

Las películas biológicas formadas sobre el substrato metálico pueden inducir la corrosión de los mismos por la modificación del medio ambiente local: producción de metabolitos de tipo orgánico e inorgánico (ácidos orgánicos,  $H_2S...$ ), por la inducción y modificación local de parámetros físicos (pH,  $O_2...$ ), generación de celdas de aireación diferencial y por la depolarización de la reacción catódica bajo condiciones anaerobias <sup>[94]</sup>.

La iniciación y propagación de picaduras está directamente relacionada con la inestabilidad del potencial de corrosión en el tiempo, lo cual se manifiesta con caídas del potencial a valores más activos seguidos de una recuperación.

La técnica de ruido electroquímico es una de las más utilizadas para el estudio de fenómenos de corrosión localizada<sup>[158]</sup>. Esta técnica describe las fluctuaciones espontáneas del potencial y/o la corriente que ocurren en la interfase de un electrodo. Estos eventos aleatorios o procesos estocásticos son función de la cinética electródica, y en el caso de un sistema corrosivo, se relacionan con la velocidad de corrosión total. Cualquier iniciación de ataque localizado está acompañado de cambios bruscos en el potencial. Si el medio es muy agresivo, esta conducta se presentará en forma continua o con mayor frecuencia. Cuando un evento de picadura metaestable ocurre, se observa una caída del potencial seguido de una recuperación de tipo exponencial, acompañado de su correspondiente corriente transitoria con dirección anódica durante la caída del potencial.

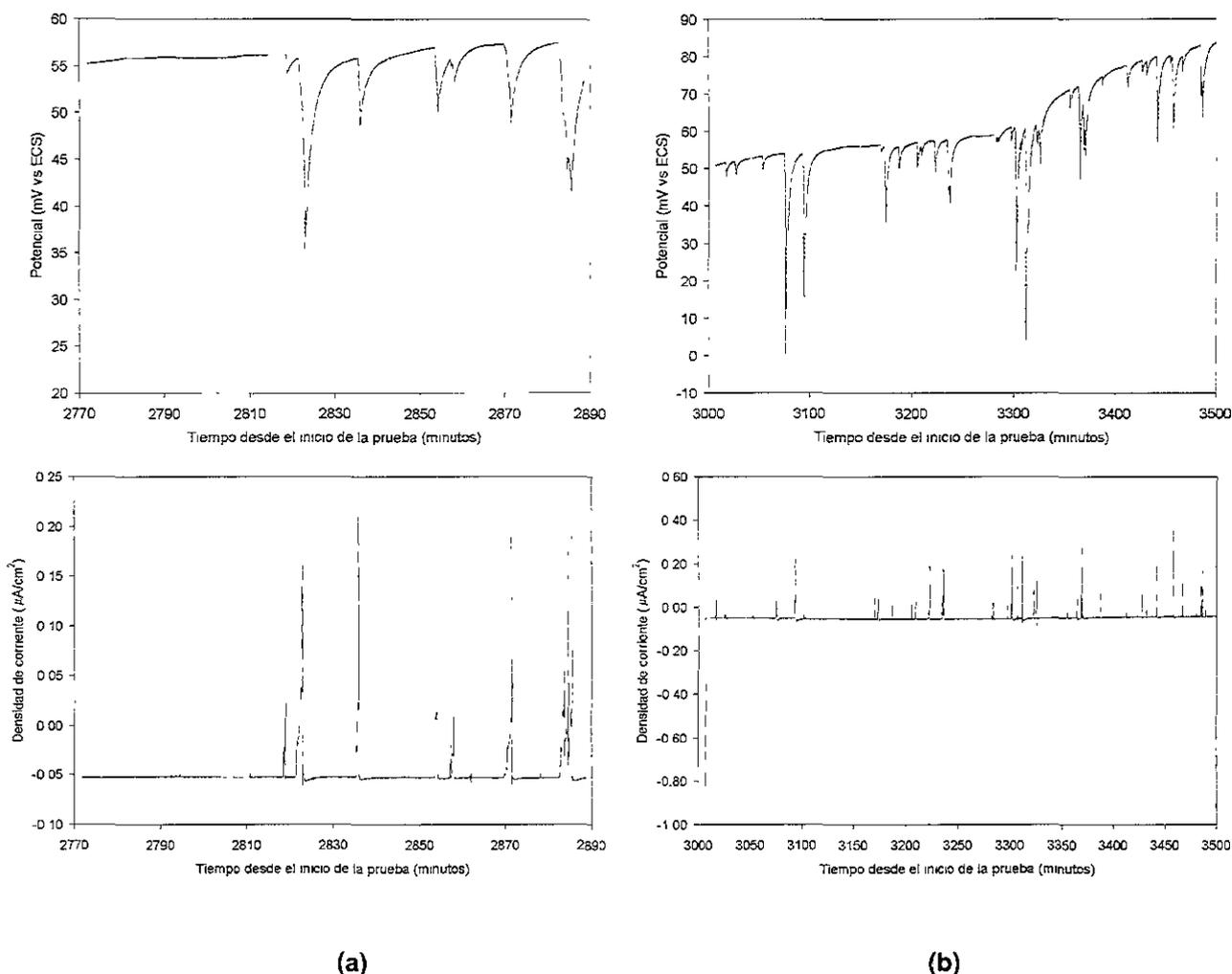
La figura 51 muestra la correlación entre la corriente y potencial transitorios para tres días de pruebas, donde la caída del potencial en sentido catódico se relaciona con el desarrollo de picaduras metaestables. Estas transitorias en el potencial son más frecuentes con el paso de las siguientes horas.



**Figura 51. Comportamiento del ruido electroquímico en potencial y corriente para el acero UNS S31603 durante 3 días de exposición en agua de mar en ausencia de carga**

A valores de potencial de corrosión entre 50 y 120 mV se observa la aparición de picaduras en forma más constante, con intervalos de tiempo entre picos de 1000 segundos (figura 52). La amplitud de los patrones de ruido en potencial para estos tiempos varió de 4 a 120 mV con corrientes asociadas de 0.05 a 0.25  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Posteriormente, y hasta finalizar los 15 días de experimentación, el potencial continuó en sentido electropositivo con pequeñas oscilaciones.

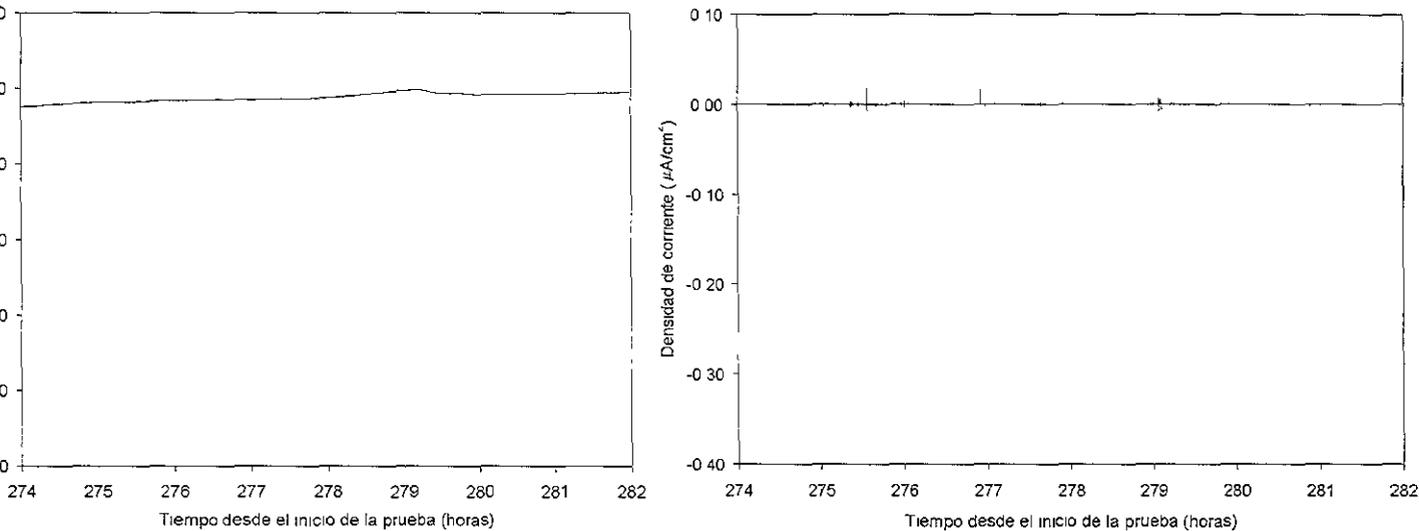
Hacia los últimos días de prueba, la frecuencia de los patrones de ruido asociados al desarrollo de picaduras no fue significativa (figura 53), indicando que el acero se vuelve más resistente a este fenómeno en función del tiempo de exposición, manteniéndose el potencial entre 150 y 170 mV, como fue observado por N. Acuña <sup>[2]</sup>.



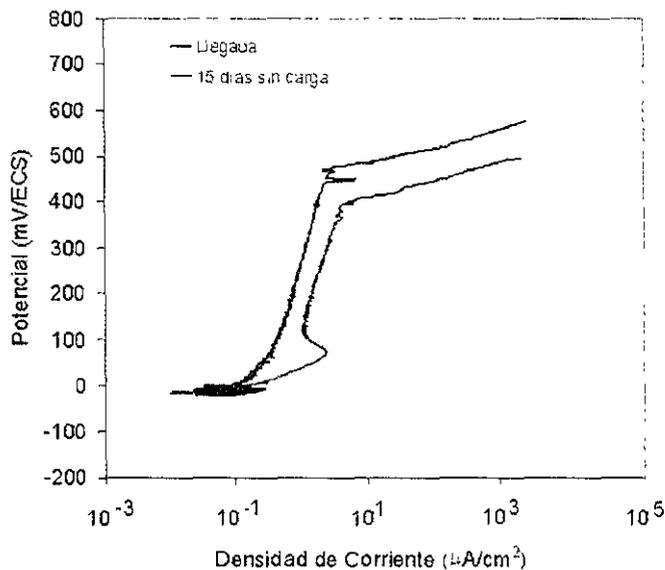
**Figura 52. Incremento en la frecuencia y amplitud de las transitorias en función del tiempo de exposición para el acero UNS S31603 estudiado en ausencia de carga**

En condiciones de circuito abierto, sobre un período de algunos días, se observa un incremento en el número y tamaño de las transitorias, las condiciones para 15 días muestran una drástica disminución en las transitorias. Esto puede ser atribuido a las mejores condiciones de la capa pasiva, lo cual favorece a que desaparezcan las picaduras metaestables. Los resultados de las curvas de polarización en la región anódica comparan la conducta del acero en condiciones de llegada y después de 15 días de experimentación en agua de mar en ausencia de carga. La figura 54 revela que aunque la corriente de disolución, en la región activacional, se mantiene en órdenes de magnitud muy similares para ambos casos, el potencial de picado es más electropositivo para 15

días de experimentación que en condiciones de llegada, asumiendo que las condiciones de superficie de los electrodos tienen una mayor resistencia a la corrosión por picaduras debido posiblemente a un mayor espesor y condiciones protectoras de la capa pasiva o a mejores condiciones establecidas por el biofilm.

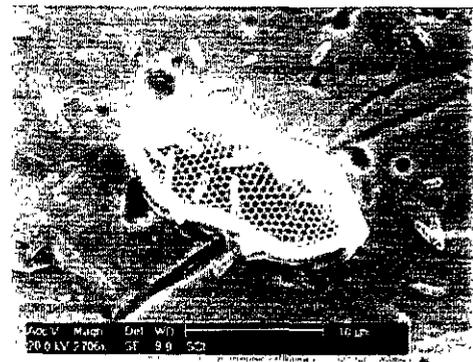
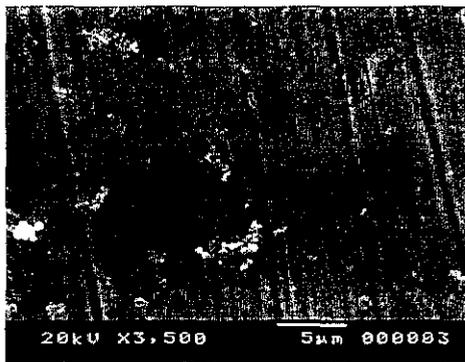


**Figura 53. Al cumplirse dos semanas de experimentación, las transitorias disminuyeron en intensidad**

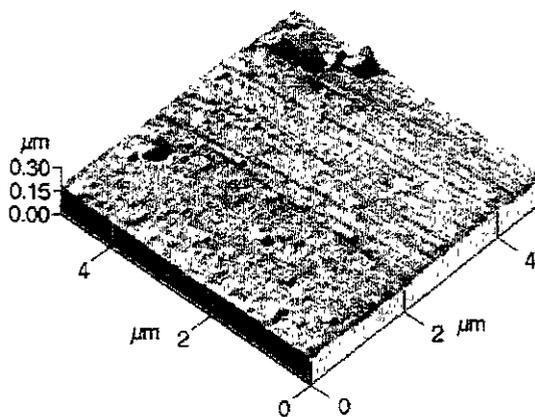


**Figura 54. Curva de polarización anódica para el acero S31603 en condiciones de llegada y después de 15 días de exposición en agua de mar en ausencia de carga cíclica.**

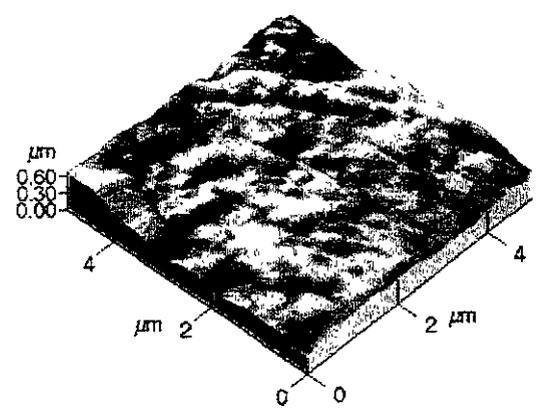
En agua de mar natural sin carga, las imágenes muestran la relación que existe entre la formación del biofilm y el desarrollo de ataques localizados con las mismas características que las observadas en agua de mar transportada. Sin embargo la densidad de picaduras en la superficie de las probetas expuestas en AMN es mayor que la desarrollada en AMT. El desarrollo de ataques localizados fue más notorio hacia las dos semanas de trabajo, cuando el biofilm fue removido de la superficie de los electrodos. Los ataques localizados se presentaron en forma de picaduras hemisféricas principalmente y microcavidades, algunas formadas a partir de la disolución de inclusiones no metálicas. En particular, las picaduras generadas por la actividad microbiológica se desarrollan muy cercanas entre sí (figuras 55 y 56).



(a)



(b)



(c)

**Figura 55. Superficie del acero UNS S31603 expuesto en agua de mar en ausencia de carga. (a) Imágenes de MEB para 15 días de experimentación. Imágenes de la topografía del acero después de 1 día (b) y 21 días (c) de exposición.**

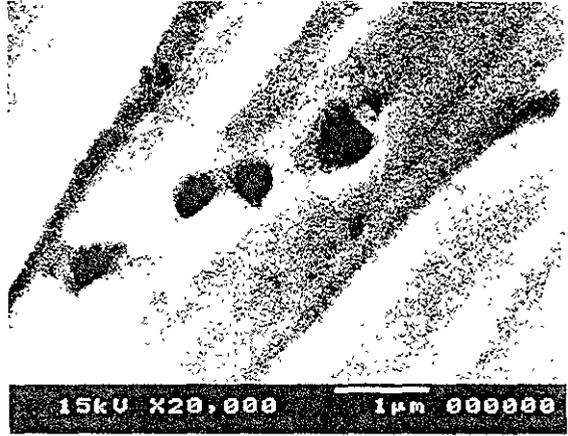


Figura 56. Posterior a la remoción del biofilm se puede observar la alineación de las picaduras en el acero UNS S31603 después de 2 semanas de exposición en agua de mar en ausencia de carga.

## 3.2. CONDICIONES CON CARGA

### 3.2.1 Resultados de los Ensayos Mecánicos Realizados al Acero en Condiciones de Llegada

Los datos obtenidos de los ensayos mecánicos de tensión, realizados al acero en condiciones de llegada se presentan en la tabla 11.

Tabla 11. Propiedades mecánicas del acero UNS S3103

% Deformación en 0.2%	Carga en 0.2% (KN)	$\sigma_{ys}$ (MPa)	$\sigma_{UTS}$ (MPa)	Módulo de Young (GPa)	Relación de Poisson ( $\nu$ )	Energía en el punto de cedencia (J)	Energía en el punto de ruptura (J)
0.8839	4.763	241	548	193	0.33	1.239	739.5

Las pruebas de impacto charpy, realizadas mediante una máquina estandarizada, con el acero en condiciones de llegada, indican que el acero S31603 cuenta con una tenacidad superior comparada con la del acero estructural UNS K01804. El valor obtenido para las probetas de acero S31603 no es el valor de energía de fractura, ya que no fue posible lograr la ruptura de alguna de las probetas ensayadas. En la tabla 12 se comparan el valor de la energía absorbida por la probeta de acero inoxidable S31603 (hasta el valor de saturación de la máquina) con el valor promedio de energía de fractura de las probetas de acero UNS K01804 durante su fractura, así como el valor de la energía de fractura para el acero S31600 reportado en la literatura <sup>[159]</sup>.

Tabla 12. Valores de energía absorbida durante las pruebas de impacto Charpy

Acero	UNS S31600 (*)	UNS S31603	UNS K01804
Energía Absorbida (J)	105.75	145.19	75.83

### 3.2.2. Determinación del Límite de Fatiga y Tiempo de Vida en función de los Cálculos Teóricos

Para estimar la resistencia a la fatiga del acero UNS S31603 en aire bajo los intervalos de esfuerzo utilizados en este trabajo (0-140 MPa y 0-180 MPa), se realizaron cálculos teóricos (anexo I) y criterios de diseño establecidos. Los resultados del límite de fatiga y el número de ciclos se muestran en la tabla 13. En función de los resultados derivados del cálculo teórico se observa que el tiempo de vida para un intervalo de esfuerzo cíclico de 0

a 140 MPa, es aproximadamente 10 veces mayor respecto al mismo cálculo para un intervalo de 0 a 180 MPa; mientras que para los criterios de Soderberg, Goodman y Gerber es de 3. En relación a valores obtenidos mediante los criterios de diseño, se aprecia que el criterio de Gerber es el más conservador, indicando que el límite de fatiga estimado para el acero S31603 en aire es de aproximadamente 25% menor al realizado por el cálculo teórico, y el tiempo de vida se reduce drásticamente para ambos intervalos de esfuerzo, en un orden de aproximadamente 100 veces.

**Tabla 13. Límite de Fatiga del Acero UNS S31603 en Aire**  
(con base al  $\sigma_{ys}$ ,  $\sigma_{UTS}$  y la geometría de la probeta utilizada)

Criterio	Límite de Fatiga (MPa)	Para un $\sigma_{m\acute{a}x}= 140$ MPa	Para un $\sigma_{m\acute{a}x}= 180$ MPa
Teórico (*)	198.2	23.25E+06	2.31E+06
Soderberg	98.6	1.97E+05	6.16E+04
Goodman	80.2	1.04E+05	3.73E+04
Gerber	71.2	7.66E+04	2.95E+04

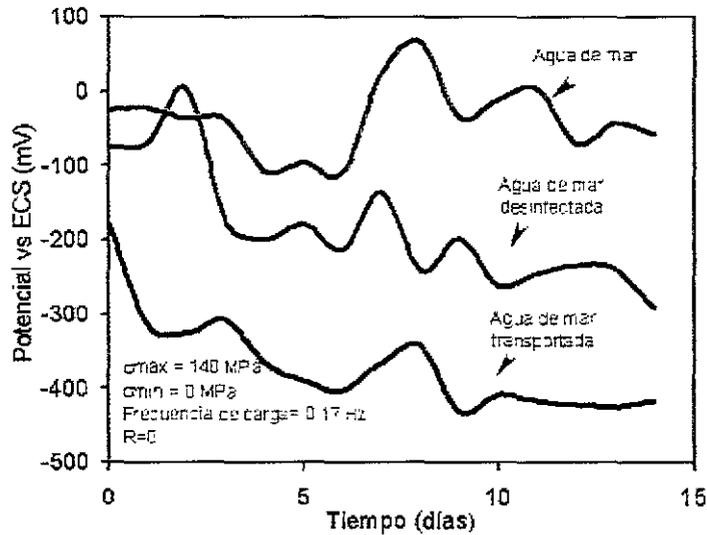
(\*) Ver anexo III.

Se ha reportado que la amplitud y la frecuencia de carga juegan un papel importante en la resistencia a la corrosión fatiga de los materiales <sup>[126]</sup>. Por lo general, bajas amplitudes de esfuerzo cíclico, en pruebas realizadas en aire, ha favorecido el incremento de la vida útil de las estructuras sujetas a fatiga, donde la variación de la frecuencia (0.2 Hz, 1 Hz y 10Hz) no tiene un efecto significativo sobre la vida de fatiga y la iniciación de grietas en aceros ensayados por más de 140 días. Sin embargo en medios agresivos, como el agua de mar, las bajas amplitudes de esfuerzo permiten una mayor oportunidad para que el medio intervenga en el proceso de fatiga favorecido por la frecuencia, la cual juega un papel significativo en la propagación de grietas en aceros. El daño por corrosión fatiga se incrementa en condiciones donde la frecuencia de carga es pequeña, ya que favorece que se lleven a cabo fenómenos de transporte de masa y reacciones químicas requeridas en el proceso sinérgico de agrietamientos asistido por el medio y esfuerzo mecánico.

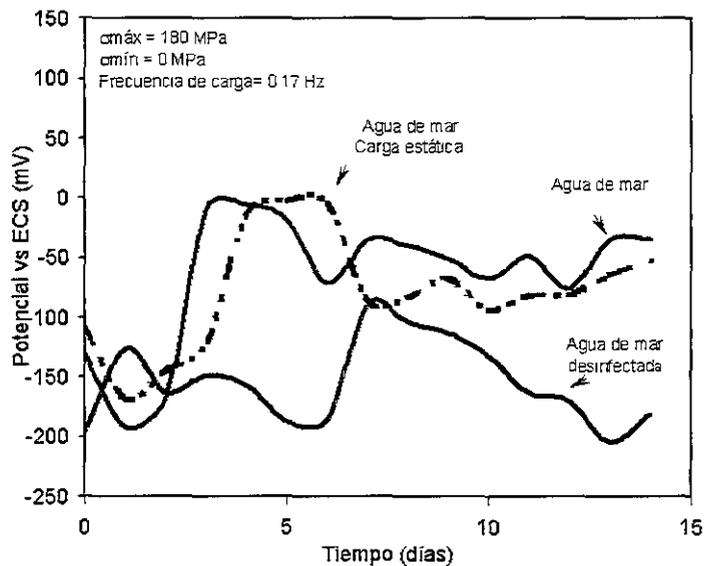
### 3.2.3 Potencial de Corrosión en el Tiempo

Durante las pruebas de corrosión fatiga se realizaron mediciones de la variación del potencial en el tiempo de las probetas en cada uno de los sistemas propuestos. Las figuras 57 y 58 muestran el comportamiento del potencial para los tres medios: AMN, AMT

y AMD, bajo 2 diferentes amplitudes de esfuerzo (0-140 y 0-180 MPa). Para el acero expuesto en AMN el potencial de corrosión muestra la misma tendencia en condiciones de carga cíclica de 0 a 140 MPa y de 0 a 180 MPa. Las diferencias en el valor del potencial de corrosión entre el medio natural y el desinfectado puede relacionarse con la presencia del biofilm, ya que se han medido diferencias en el valor del potencial ( $\geq 60$  mV) entre superficies con y sin biofilm <sup>[160]</sup>, lo cual coincide con lo observado.



**Figura 57. Comportamiento del potencial de corrosión del acero S31603 bajo carga cíclica de 0 a 140 MPa.**



**Figura 58. Comportamiento del potencial de corrosión del acero S31603 bajo carga cíclica de 0 a 180 MPa.**

Todas las gráficas del potencial de corrosión para el acero bajo carga cíclica tienen un comportamiento similar, el cual se acentúa cerca del sexto día de pruebas, donde la diferencia en el valor del potencial depende de las condiciones del medio, al parecer sin influencia significativa de la amplitud del esfuerzo cíclico aplicado. Sin embargo, sí se observa un desfase en la curva de potencial de corrosión para las pruebas bajo carga estática, lo que puede estar directamente relacionado con las condiciones de aplicación del esfuerzo mecánico.

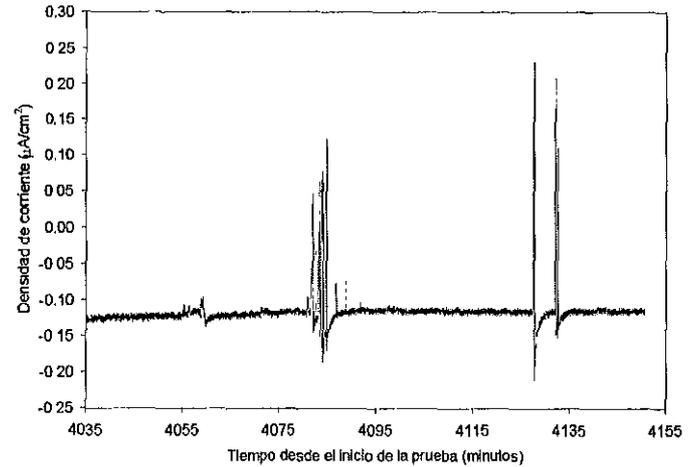
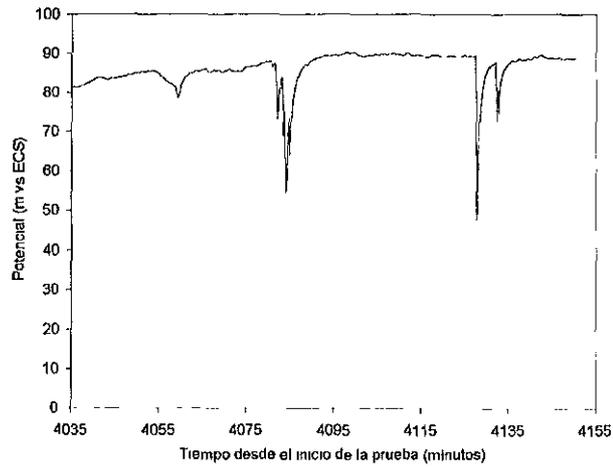
Las oscilaciones observadas en el potencial a partir del sexto día, podrían ser atribuidas al inicio de picado intenso o al inicio de grietas sobre la superficie del acero.

Los valores activos del potencial bajo condiciones de carga cíclica, comparado con los valores obtenidos en ausencia de carga (figura 45), pueden ser debidos al incremento de la velocidad de disolución anódica o al incremento de áreas anódicas por la acción del esfuerzo mecánico. Pruebas de tensión<sup>[161]</sup> realizadas a diferentes valores de velocidad de deformación, en soluciones de NaCl, muestran que a partir de cierto valor de deformación plástica superficial, la velocidad de disolución anódica se incrementa en forma significativa por ruptura de la capa pasiva debido al esfuerzo mecánico aplicado.

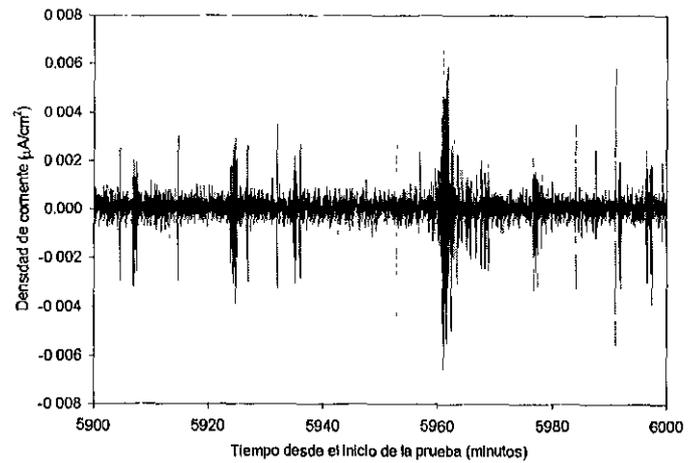
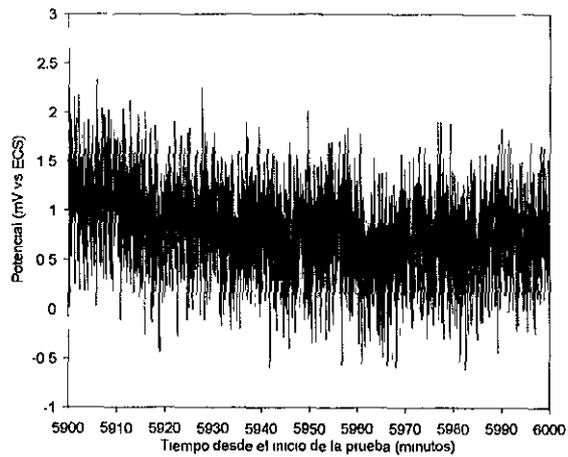
#### **3.2.4 Técnicas Electroquímicas y MEB**

Ensayos utilizando la técnica de velocidad de deformación lenta (SSRT por sus siglas en inglés), indican que cualquier película formada sobre el metal falla eventualmente debido a la deformación mecánica y a la exposición del metal recientemente desnudo, resultando en una disolución activa. Este proceso se considera que ocurre sobre cualquier metal pasivable en condiciones de SSRT, incluso en materiales no susceptibles a SCC <sup>[161]</sup>.

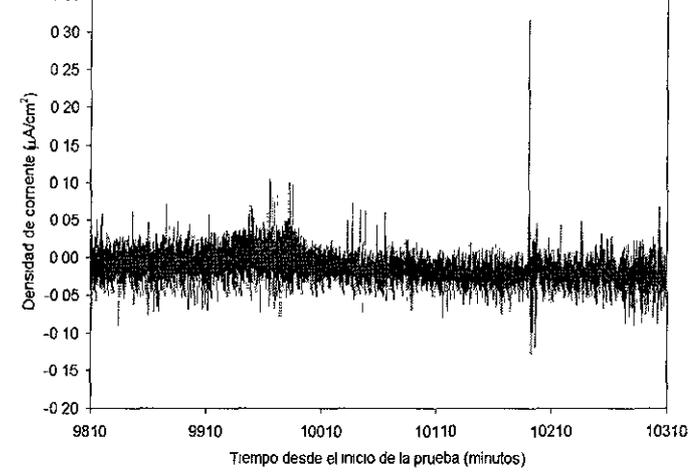
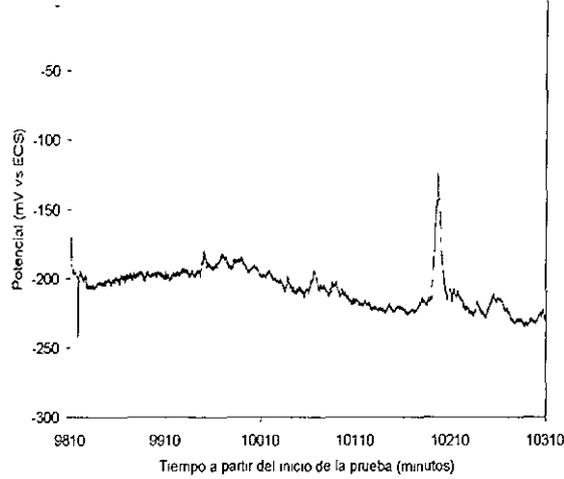
Lo anterior puede ser corroborado por los ensayos de ruido electroquímico en potencial para las diferentes condiciones de experimentación (figura 59).



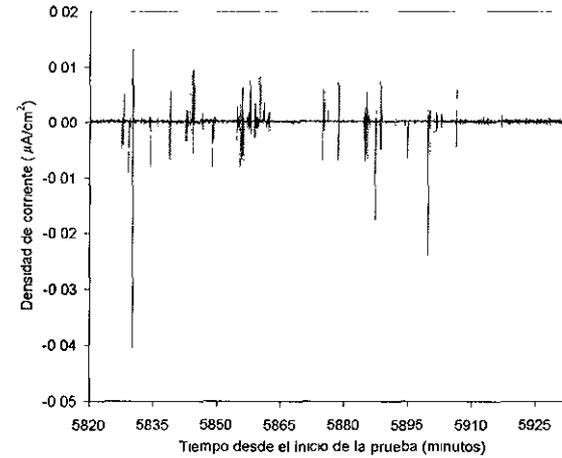
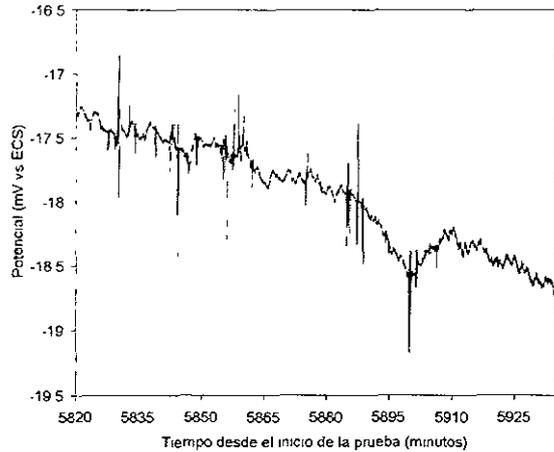
**(a) Agua de mar natural después de 4 días de trabajo bajo carga cíclica de 0 a 140 MPa.**



**(b) Agua de mar natural después de 6 días de trabajo bajo carga cíclica de 0 a 180 MPa.**



**(c) Agua de mar desinfectada después de 6 días de trabajo bajo carga cíclica de 0 a180 MPa.**



**(d) Agua de mar natural después de 4 días de trabajo bajo carga estática a180 MPa.**

**Figura 59. Comportamiento del ruido en potencial para diferentes condiciones de trabajo.**

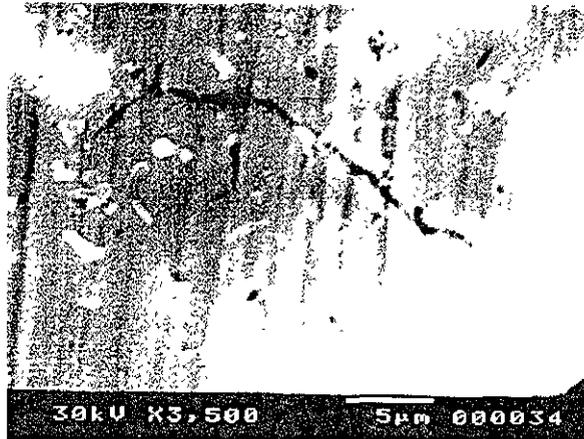
Las transitorias observadas en las diferentes condiciones revelaron comportamientos diferentes. Para el sistema de AMN de 0 a 140 MPa y AMN bajo carga estática se aprecian transitorias de potencial con características de rápida caída y recuperación lenta, para AMD de 0 a 180 MPa se aprecian transitorias de incremento rápido y caída lenta, y para AMN a 0-180 MPa se presentan fuertes perturbaciones en ambos sentidos en un intervalo de potencial de 3 mV. Estas características pueden ser consistentes con los procesos de disolución asociados con la ruptura de la capa pasiva o el crecimiento de grietas debido al esfuerzo mecánico, con un incremento en el número de áreas anódicas locales y ciclos de pasivación y despasivación sobre la superficie de las probetas en función de las condiciones de trabajo. Se han relacionado<sup>[162, 166, 167]</sup> el desarrollo de transitorias con la ruptura de la capa de óxido superficial debido a situaciones de deformación y esfuerzo mecánico como las mostradas en las figuras 59 a, b y c de este estudio.

Los patrones de ruido para el acero bajo carga cíclica de 0 a 140 MPa pueden estar relacionados con el desarrollo de grietas superficiales de fatiga de tipo intergranular, como lo indican las imágenes obtenidas por MEB (figura 60).

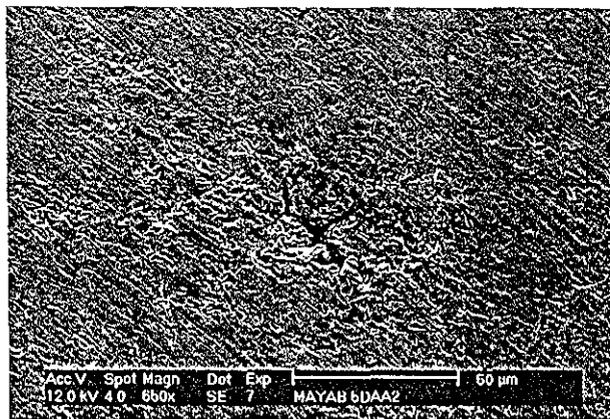
Las observaciones de MEB para los ensayos realizados en AMT de 0 a 140 MPa, AMN de 0 a 180 MPa, AMD de 0 a 180 MPa y en AMN bajo carga estática (180 MPa), entre una y dos semanas estudio, no indican la presencia sustancial de grietas sobre la superficie, observándose solamente el desarrollo de ataques localizados (figura 61).

J. Luo *et. al.* <sup>[166]</sup>, en estudios de SCC, establecieron que los patrones de caída rápida y recuperación de tipo exponencial están relacionados con la información de la iniciación de la grieta, su crecimiento, arresto, y la consecuente repasivación de la superficie causado por el crecimiento de la grieta (figura 62). La figura 62 indica que en el punto A se pudo iniciar una grieta o reiniciarse después de un arresto de la misma; en el punto B, la grieta pudo arrestarse; la sección AB debió corresponder al crecimiento de la grieta, mientras la sección BC a la repasivación. Lo anterior se confirmó mediante MEB donde se apreció las etapas de crecimiento y arresto de la grieta en la morfología de la fractura, donde la distancia entre eventos fue de  $\sim 0.8 \mu\text{m}$ . Con las mediciones de los tiempos de propagación de la grieta y la distancia entre eventos de crecimiento y arresto de la grieta,

J. Lou y sus colaboradores determinaron que la velocidad de crecimiento de la grieta por SCC fue  $\sim 0.5 \mu\text{m/s}$  a  $\sim 1.6 \mu\text{m/s}$ .

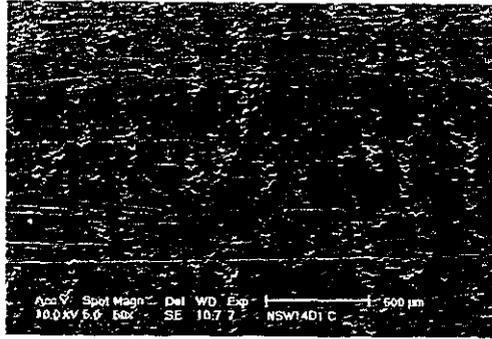


(a)



(b)

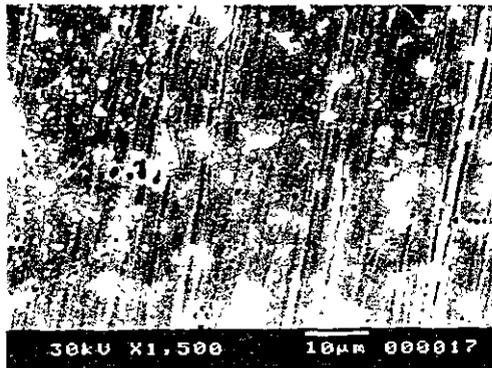
Figura 60. Desarrollo de grietas intergranulares en el acero UNS S31603 expuesto en agua de mar durante 5 días bajo carga cíclica 0-140 MPa.  
(a) agua de mar natural y (b) agua de mar desinfectada.



(a)



(b)



(c)

Figura 61. Superficie del acero S31603 bajo condiciones de carga en agua de mar. (a) AMT bajo carga cíclica de 0 a 140 MPa después de 14 días de exposición. (b) AMN bajo carga cíclica de 0 a 180 MPa después de 9 días de exposición y (c) AMN bajo carga estática de 180 MPa después de 5 días de exposición.

También observaron que las señales de ruido tuvieron un patrón de rápida caída en el potencial y una recuperación lenta de tipo exponencial, el cual es un patrón característico del ruido electroquímico (RE). La amplitud de los picos de ruido estuvieron en un intervalo de 10 a 25 mV. Estas amplitudes en los picos del potencial fueron más amplias en el transcurso del tiempo. El tiempo de la caída del potencial ( $t_d$ ) fue de  $\sim 1.5$  s, mientras el tiempo de recuperación ( $t_r$ ) fue de  $\sim 8$  s, haciendo un tiempo total reportado para un pico de ruido,  $t_{CN}$  ( $t_{CN} = t_d + t_r$ ), igual a  $\sim 10$  s.

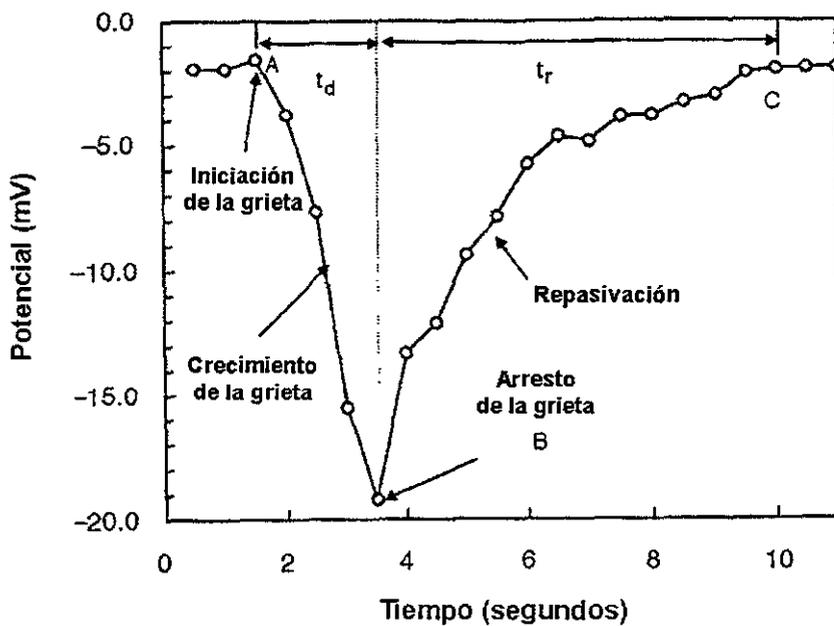
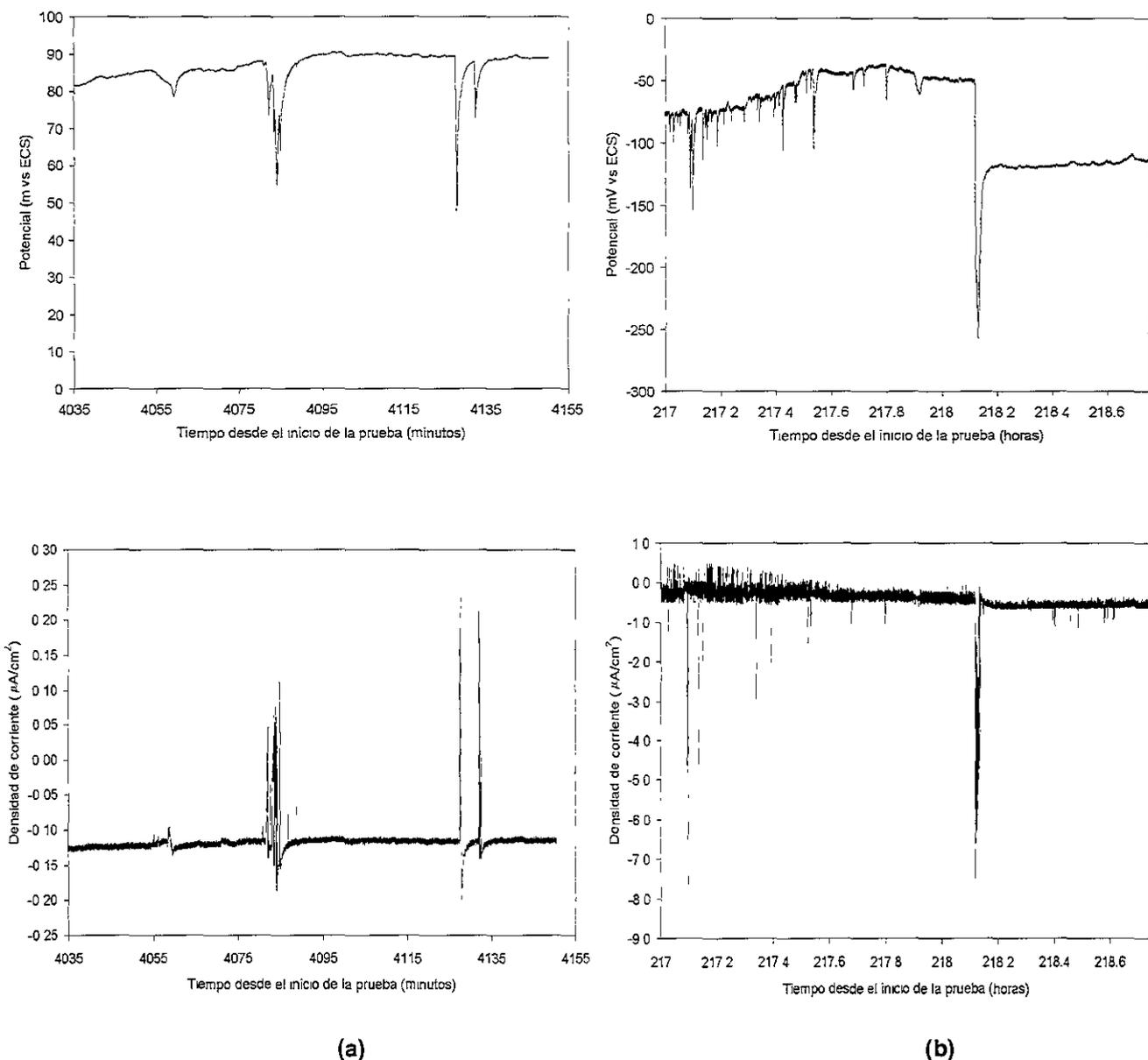


Figura 62. Gráfico de ruido característico del comportamiento del potencial durante la iniciación, crecimiento y arresto de una grieta <sup>[166]</sup>.



**Figura 63. Variación de las transitorias en el potencial durante el tiempo de experimentación con el acero UNS S31603 en agua de mar. (a) 4 días y 10 días (b).**

En los resultados del presente estudio, las amplitudes de ruido en el potencial para los primeros cuatro días de estudio fluctuaron entre 10 y 35 mV, mientras que para 10 días las fluctuaciones estuvieron entre 20 y 70 mV, y la frecuencia entre picos se incrementó. Los análisis realizados a los patrones de ruido en potencial indican que para un período de 4 días y una amplitud de potencial de ~15 mV el tiempo  $t_d \sim 11$  s y  $t_r \sim 300$  s ( $t_{CN} \sim 310$  s), mientras que para una amplitud de ~45 mV,  $t_d \sim 20$  s y  $t_r \sim 260$  s ( $t_{CN} \sim 280$  s). En los

patrones de 10 días las amplitudes de los picos de potencial de 10 mV tienen un  $t_d \sim 10.5$  s y  $t_r \sim 126$  s ( $t_{CN} \sim 135$  s); para una amplitud de 25 mV  $t_d \sim 40$  y  $t_r \sim 320$  s ( $t_{CN} \sim 360$  s) y para una caída en el potencial característica de 250 mV de amplitud  $t_d \sim 50$  s y  $t_r \sim 356$  s ( $t_{CN} \sim 400$  s).

El tiempo total de los picos de potencial en ruido ( $t_{CN}$ ) fueron más largos para el presente trabajo para amplitudes similares a las reportadas por J. Luo *et. al.* <sup>[166]</sup>. Las marcadas diferencias en los  $t_{CN}$  podrían suponerse estuvieran relacionadas con el tipo de carga (cíclica) utilizado durante este estudio, sin embargo los valores del  $t_{CN}$  para 4 días en agua de mar en ausencia de carga (figura 52) fue incluso superior ( $t_{CN} \sim 240$  s) para intervalos de amplitud de 10 y 50 mV, lo que podría contradecir lo observado por estos autores. Sin embargo las condiciones físicas, químicas y mecánicas entre ambos medios de estudio son diferentes, por lo que no necesariamente se pueden ajustar ambos comportamientos.

Las características en la respuesta en corriente para condiciones de carga y en ausencia de ella, en períodos prolongados, son diferentes. Mientras para las pruebas sin carga la corriente presenta salidas en dirección anódica, la respuesta en corriente para condiciones de carga para 10 días ( $1.44 \times 10^5$  ciclos) se mueve en ambos sentidos. Este último comportamiento en la corriente se presentó en la mayoría de los espectros de ruido desde los 2 días ( $2.88 \times 10^4$  ciclos) y se acentuaron para tiempos posteriores a los 6 días ( $8.64 \times 10^4$  ciclos), donde la densidad de grietas es mayor. Esto establece que existe una relación entre el crecimiento de las grietas y el sentido en la respuesta de la corriente.

Las transitorias en potencial pueden ser el resultado de la disolución en la pared de la grieta y por lo tanto son similares a las transitorias reportadas para iniciación de picaduras. Puede ser muy difícil discernir entre agrietamiento por corrosión y esfuerzo mecánico, corrosión por picaduras y corrosión en hendiduras, ya que la extensa corrosión activa fuera de la grieta puede enmascarar las transitorias relacionadas con el agrietamiento.

Las transitorias en corriente pueden observarse en algunos sistemas de SCC<sup>[158]</sup>, siendo un ejemplo la reacción durante la generación de hidrógeno que ocurre sobre la nueva superficie fracturada de una grieta que se está propagando. Se propone que la nueva superficie expuesta es altamente catalítica, y por lo tanto, la conversión de las moléculas

de agua adsorbidas en un ambiente ácido a hidrógeno atómico se lleva a cabo rápidamente en la base de la grieta. Ésta rápida reacción catódica consume electrones que son removidos de la película pasiva, presentándose las condiciones de doble capa electroquímica sobre la superficie del metal, tanto en la parte externa como en la pared interna de la grieta. La interfase electroquímica es entonces recargada por la subsecuente disolución del metal.

J. Luo *et. al.* <sup>[166]</sup> establecieron que el tiempo de fractura ( $t_f$ ) se incrementa cuando el esfuerzo aplicado se reduce, lo cual se ve reflejado en la disminución de las frecuencias entre picos del potencial. En el presente trabajo, la frecuencia entre picos y la amplitud de los mismos se incrementó en el tiempo, lo cual puede estar directamente relacionado con el número y la velocidad de propagación de las grietas. Hacia las dos semanas las grietas superficiales habían seguido el límite de los granos revelando prácticamente la microestructura.

Estudios de corrosión intergranular y agrietamiento por corrosión y esfuerzo <sup>[162]</sup> relacionan la densidad de corriente de ruido electroquímico a las etapas de deformación en ensayos de SSRT del acero UNS S31603 en condiciones de recocido y sensitizado (figura 64).

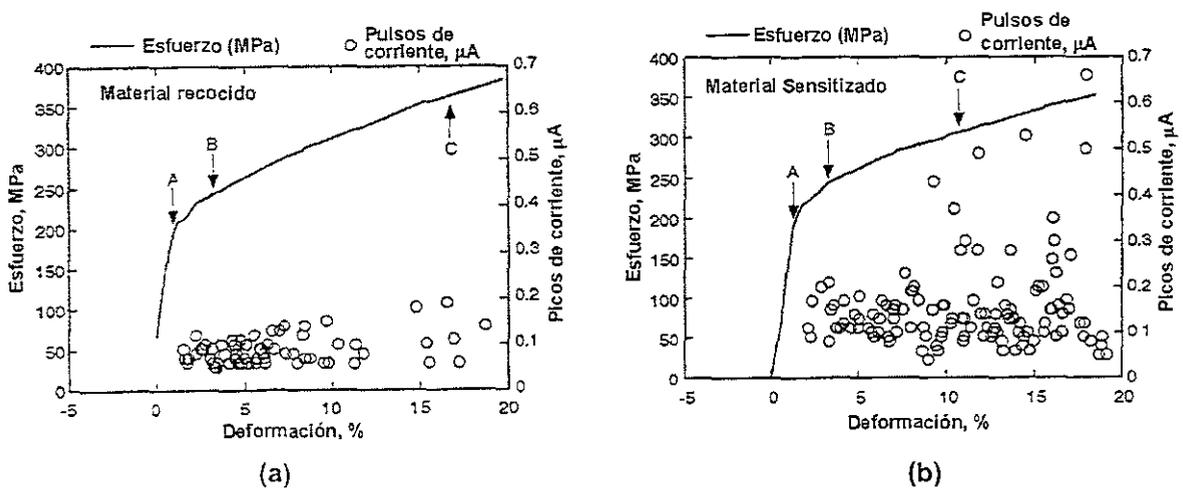


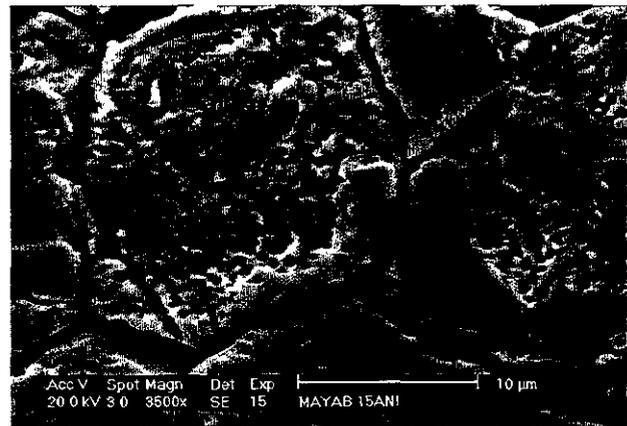
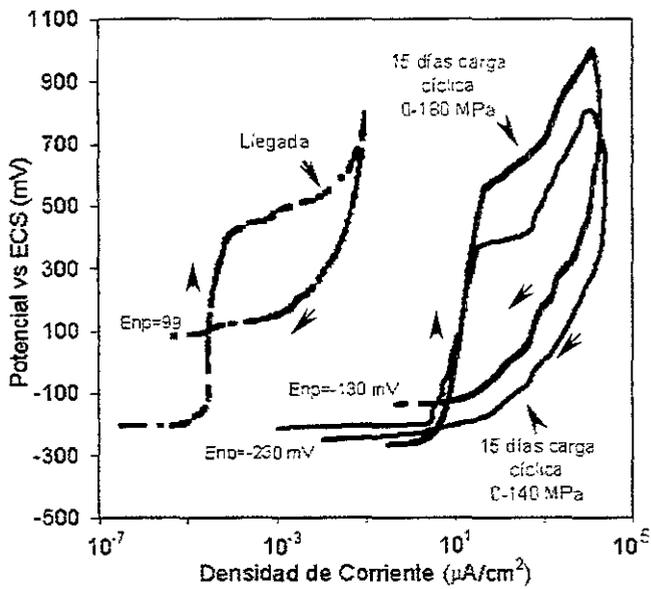
Figura 64. Curvas de esfuerzo deformación del acero 31603 en condiciones de (a) recocido y (b) sensitizado durante las pruebas de SSRT<sup>[162]</sup>.

Se observó<sup>[162]</sup> que en condiciones de recocido no se aprecia el desarrollo de grietas y las transitorias en corriente no alcanzaron valores superiores a los 2  $\mu\text{A}$ , mientras en

condiciones de sensitizado se observan fluctuaciones aleatorias en la etapa A; en la B se observan transitorias anódicas, y en la última etapa, se observaron transitorias anódicas muy pronunciadas tan altas como  $0.6 - 0.7 \mu\text{A}$  (la zona de deformación plástica) relacionadas con grietas intergranulares con una longitud comprendida en un intervalo de 7 a  $600 \mu\text{m}$ .

Las pruebas electroquímicas para evaluar el grado de sensitización del acero S31603 en el presente trabajo, indican que el acero no está sensitizado, lo que se corrobora con la imagen de la metalografía (figura 42). Los valores de corriente relacionados con las transitorias de potencial para el acero en agua de mar en ausencia de carga alcanzan valores promedio de  $0.20 \mu\text{A}$ , mientras las observadas en condiciones de fatiga (0 a 140 MPa) están comprendidas en un intervalo de  $0.25$  a  $-0.85 \mu\text{A}$ . Estos datos corroboran que los patrones de ruido en potencial en condiciones de fatiga (0-140 MPa) en agua de mar tienen una relación directa con el desarrollo de las grietas, posiblemente con la etapa de crecimiento.

Las corrientes oscilatorias en ruido asociadas con el agrietamiento intergranular asistido por el medio y los esfuerzos mecánicos cíclicos en nuestro estudio, pueden ser relacionadas con el comportamiento típico de una microhendidura<sup>[168]</sup>. Si consideramos a las grietas superficiales como microhendiduras, es posible relacionarlas con el comportamiento de la curva de polarización cíclica. La presencia de hendiduras puede ser determinada a través de la aplicación de curvas de polarización cíclica, generándose una histéresis entre el potencial de corrosión y el potencial de retorno<sup>[116]</sup>. Las curvas de polarización cíclica (figura 65) obtenidas después de dos semanas de pruebas en agua de mar a un esfuerzo cíclico de 0 a 140 MPa, muestra una histéresis en la curva de retorno lo cual está relacionado con el desarrollo de grietas sobre la superficie del acero como lo corroboran las imágenes de SEM (figura 67). Este comportamiento no es observable en las curvas de polarización cíclica obtenidas de ensayos con el acero S31603 en agua de mar a un esfuerzo cíclico de 0 a 180 MPa después de 15 días (figura 68), a pesar que las imágenes de MEB muestran la presencia de algunas grietas cortas que tienden a seguir el patrón del límite de grano y picaduras sobre la superficie del acero para dos semanas. La diferencia en la conducta en el retorno de las curvas para 0 a 140 MPa y 0 a 180 MPa está directamente relacionada con la densidad de grietas y ataques localizados (picaduras) formados en la superficie de las probetas.



(a)

(b)

Figura 65. (a) Curvas de polarización potenciodinámica cíclica para el acero UNS S31603 en condiciones de llegada sin carga, de 15 días ( $2.16 \times 10^5$  ciclos) en agua de mar bajo fatiga de 0 a 140 MPa y de 0 a 180 MPa. (b) Micrografía de la superficie del acero S31603 expuesto en agua muestra de mar durante 15 días bajo condiciones de carga cíclica de 0 a 140 MPa posterior a las pruebas potenciodinámicas cíclicas.

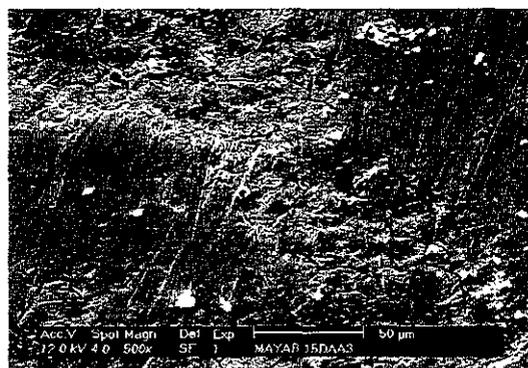
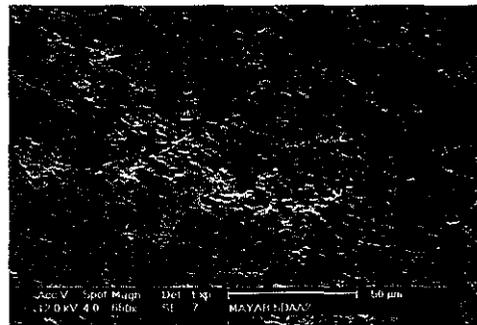
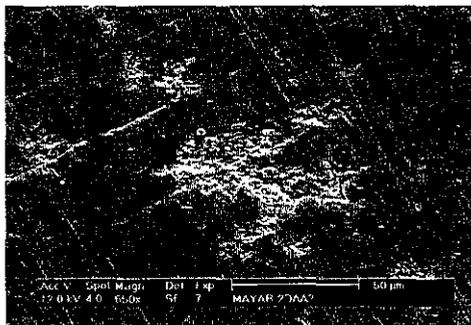
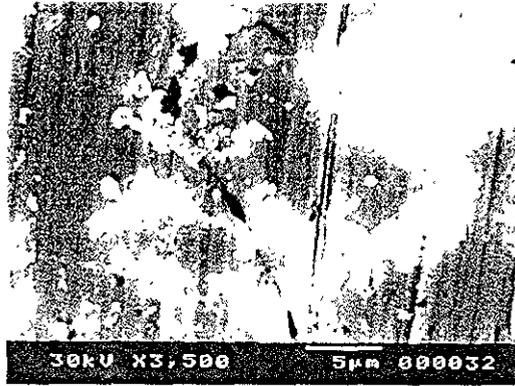


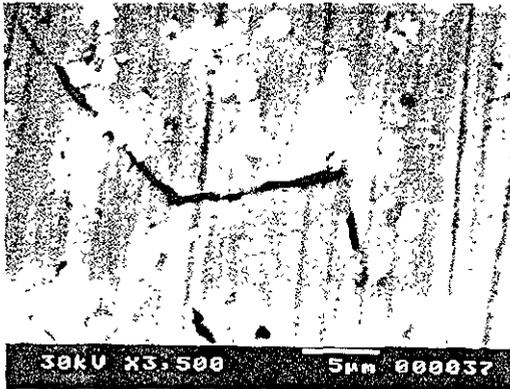
Figura 66. Mecanismo de agrietamiento del acero UNS S31603 estudiado en agua de mar desinfectada bajo carga cíclica (0 – 140 MPa). 2, 5 y 15 días respectivamente.



2 días



4 días



6 días



6 días



10 días

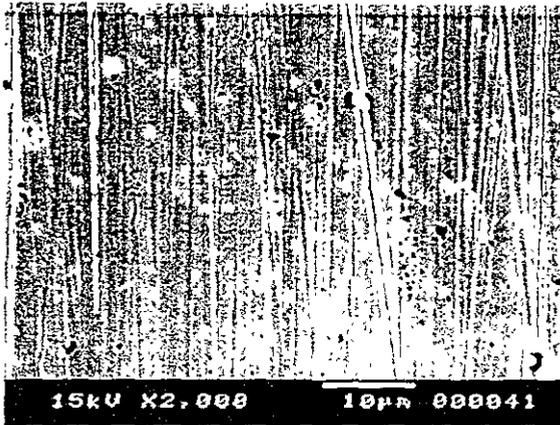


10 días

Esfuerzo

→  
Esfuerzo

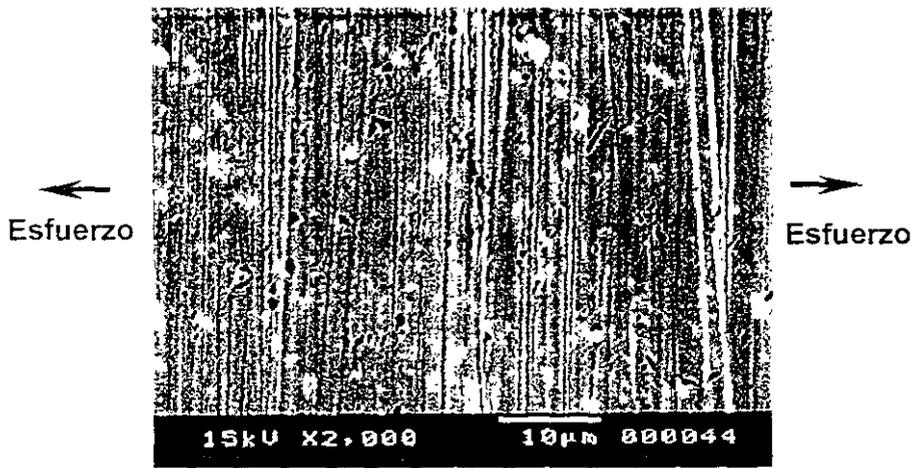
Figura 67. Secuencia de iniciación y crecimiento de grietas en el acero UNS S31603 expuesto en agua de mar durante 15 días bajo esfuerzo cíclico de 0 a 140 MPa.



2 días

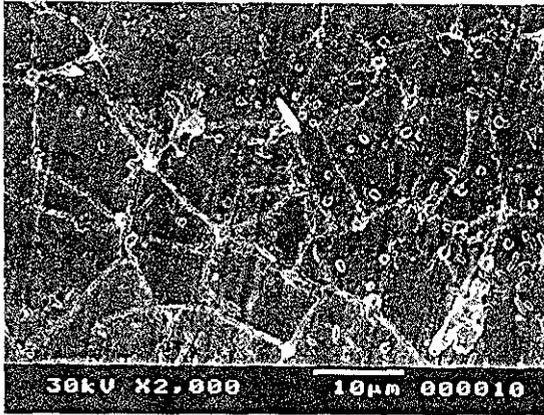


9 días



15 días

Figura 68. Superficie del acero UNS S31603 expuesto en agua de mar durante 15 días bajo cíclica de 0 a 180 MPa.



2 días



5 días



15 días

Figura 69. Superficie del acero UNS S31603 expuesto en agua de mar durante 15 días bajo carga estática

Las características microestructurales del acero S31603 debieron facilitar el crecimiento preferencial de las grietas sobre los límites de grano, ya que el tamaño de los granos recristalizados y maclas pudieron actuar como barreras. Las imágenes de MEB muestran que el mayor daño se presenta en las probetas estudiadas a una amplitud de esfuerzo de 140 MPa, donde es visible el crecimiento de grietas intergranulares, a diferencia de las probetas ensayadas a una amplitud de esfuerzo de 180 MPa, donde la presencia de grietas es muy pobre. La superficie de la probeta bajo carga estática, mostrada en la

figura 69, presenta picaduras y algunas grietas sobre la superficie, formadas por unión de las picaduras, donde las grietas desarrolladas aparentemente no siguen el patrón del límite de grano como lo observado en las probetas sujetas a fatiga en agua de mar a 0-140 MPa.

El desarrollo de las grietas puede estar directamente relacionado con la interacción del biofilm con la superficie del acero y el esfuerzo mecánico aplicado. El biofilm facilita la aparición de picaduras en la superficie colonizada, por diferentes mecanismos<sup>[94]</sup>, lo cual tiene una fuerte influencia sobre la variación en las propiedades mecánicas del acero, ya que las picaduras inducidas por corrosión actúan como concentradores de esfuerzos donde las grietas podrían iniciarse.

Los microorganismos tienen la facultad de modificar el potencial de corrosión del acero en el tiempo, acelerando los procesos de disolución de capas pasivas y la formación de picaduras, reduciendo el potencial crítico de picado ( $E_{pit}$ ) a valores muy inferiores a los reportados en agua de mar artificial<sup>[95]</sup>. En la tabla 14 se reportan los intervalos de potencial de picado obtenidos de las curvas de polarización para los diferentes sistemas.

**Tabla 14. Intervalo de valores de  $E_{pit}$**

Prueba	$E_{pit}$ (mV)
Condiciones de llegada – AMN	330 - 430
Después de 15 días sin carga – AMN	475 - 492
Después de 15 días fatiga 0-140 MPa - AMD	400 - 434
Después de 15 días fatiga 0-140 MPa - AMT	350 - 460
Después de 15 días fatiga 0-140 MPa - AMN	390 -418
Después de 15 días fatiga 0-180 MPa – AMN	410 - 450

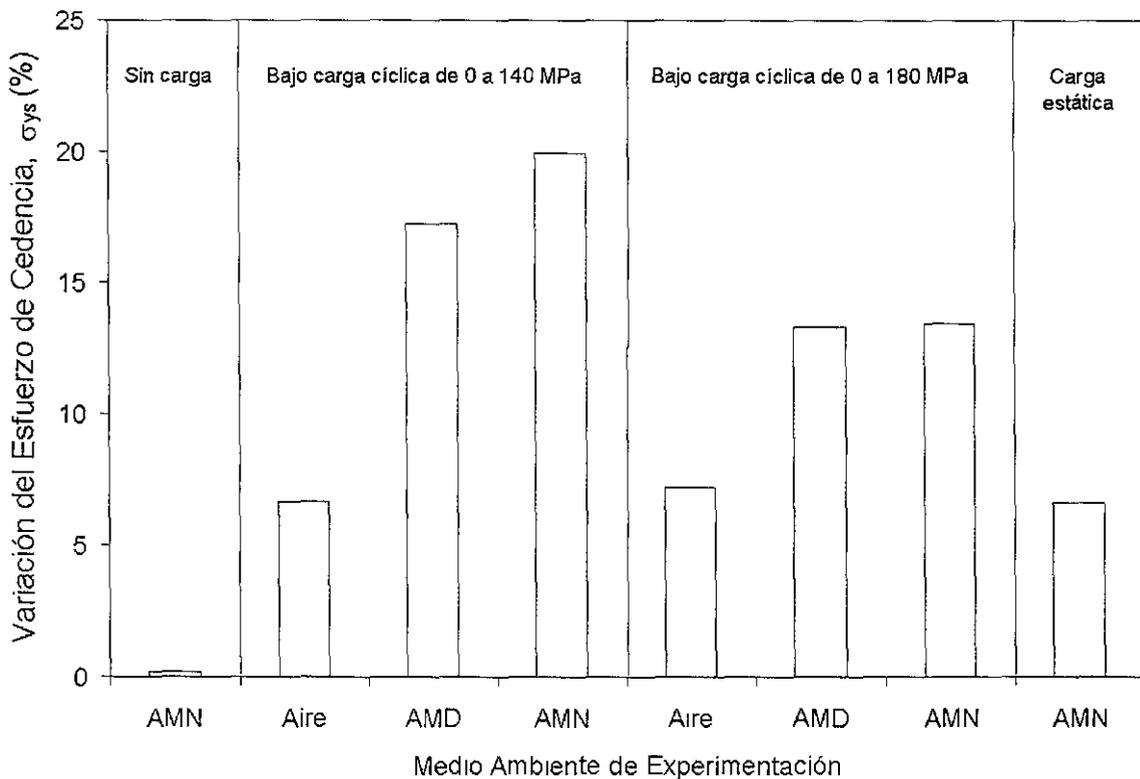
AMN= Agua de mar natural, AMT= Agua de mar transportada, AMD= Agua de mar Desinfectada

Los valores del potencial de picado no muestran diferencias significativas en ninguno de los medios, aunque las diferencias encontradas están en función de las condiciones de superficie. Esto se esperaba ya que las probetas con superficie más rugosa o dañada son sitios propicios para cambios químicos locales conduciendo al rompimiento de la capa pasiva. El potencial crítico de picado (potencial en el cual la densidad en la corriente anódica es cercana a los  $10 \mu A/cm^2$  durante el barrido de retorno) para las probetas bajo carga cíclica de 0 a 180 MPa que se muestran en la figura 65 fue de aproximadamente -

130 ± 8 mV (ECS), con menor daño superficial que las observadas para esfuerzos de 0 a 140 MPa. Este potencial es muy próximo al potencial de corrosión del material (~ -200 mV). El potencial crítico de picado para el acero en agua de mar bajo carga cíclica de 0 a 140 MPa durante un período de 15 días no es observable, de hecho la curva de retorno pasa por debajo del potencial de corrosión. Lo anterior tiene un impacto directo sobre la resistencia mecánica de los materiales.

### 3.2.5. Ensayos Mecánicos y su relación con los análisis Microbiológicos y Bioquímicos

Los ensayos de tensión realizados al final de las pruebas mostraron la variación en el esfuerzo de cedencia del acero (figura 70).



**Figura 70. Variación del esfuerzo de cedencia en el acero UNS S31603 después de 15 días de pruebas**

Es notoria la reducción del esfuerzo de cedencia para las pruebas realizadas en agua de mar natural (AMN) con un valor de esfuerzo máximo en flexión de 140 MPa, comparado con los obtenidos en los otros medios a diferentes condiciones de estudio. Estas

diferencias muestran el efecto substancial de la amplitud de carga y la presencia de microorganismos sobre la resistencia mecánica del acero. Vaidya *et. al* [98] observaron que la respuesta al esfuerzo-deformación de aleaciones de aluminio fue alterada cuando se expuso a un sistema con microorganismos. La resistencia a la deformación y su  $\sigma_{UTS}$  fueron dramáticamente reducidos por la corrosión inducida por microorganismos. Esta conducta fue atribuida a la presencia de vacíos y picaduras como resultado de la formación del biofilm y la actividad microbiológica. La disminución en el esfuerzo de cedencia (~ 20%) del acero en 15 días de exposición en agua de mar, modificó drásticamente los tiempos de vida estimados teóricamente (tabla 13), el límite de fatiga se redujo en un 20 % y el número de ciclos de vida en un 10%, a pesar que se consideró inicialmente en los cálculos un factor de superficie de 0.799 (el cual contempla la presencia de imperfecciones superficiales desde un inicio). Esta modificación en el valor del número de ciclos de vida para el acero en condiciones de carga cíclica de 0 a 140 MPa en agua de mar es muy semejante al obtenido inicialmente para el acero en condiciones de carga cíclica de 0 a 180 MPa en aire (cálculo teórico). Los valores de diseño determinados mediante los criterios de Soderberg, Goodman y Gerber, se mantienen por encima de las variaciones en el límite de fatiga y el tiempo de vida para dos semanas de exposición.

De los resultados obtenidos por métodos bioquímicos y los análisis por microscopía electrónica de barrido, se determinó que la densidad de biomasa sobre la superficie del acero está directamente relacionada con la forma y amplitud del esfuerzo aplicado (tabla 15).

**Tabla 15. Datos bioquímicos obtenidos de probetas expuestas durante 15 días.**

Prueba	AMN, Sin carga	AMN, 0-140 MPa	AMN, 0-180 MPa
Carbohidratos (mg/cm <sup>2</sup> )	4.2	1.51	0.53
Proteínas (mg/cm <sup>2</sup> )	1.31	0.12	0.075

La reducción en la concentración de proteínas y carbohidratos se acentúa conforme se incrementa la magnitud del esfuerzo aplicado, siendo una relación de aproximadamente 3 veces en la variación de los carbohidratos y de 10 para las proteínas, en función del valor del esfuerzo cíclico aplicado. Las probetas sujetas a una amplitud de esfuerzo de 180 MPa presentan una densidad de biomasa significativamente menor que la observada en

las probetas sujetas a una amplitud de esfuerzo de 140 MPa. Se realizaron igual número de pruebas bajo carga estática a un esfuerzo de tensión de 180 MPa, en agua de mar natural por 15 días, lo cual equivale a  $2.16 \times 10^5$  ciclos. Las imágenes de carga estática, muestran que la superficie de las probetas fueron colonizadas por microorganismos con una densidad de biomasa similar a la observada en las probetas expuestas en agua de mar natural en ausencia de carga. Esto sugiere que el esfuerzo cíclico promueve la inestabilidad del biofilm sobre la superficie, ya que bajo condiciones de carga estática el biofilm pudo desarrollarse de manera satisfactoria. Geesey y Bryers<sup>[169]</sup> determinaron, mediante la técnica flat-wise tensión, que la resistencia a la adhesión de productos exopoliméricos producidos por microorganismos marinos varía de 2.75 a 5.5 MPa, inferior a los esfuerzos máximos alcanzados localmente en este estudio. Por lo que se propone que la deflexión cíclica inducida a la probeta, generó esfuerzos locales de tensión y cortante superiores a la resistencia de la adhesión de los productos exopoliméricos, promoviendo su rompimiento y desprendimiento de la superficie, y consecuentemente la caída de los microorganismos.

### **3.2.6 Mecanismos de Agrietamiento**

Las picaduras de corrosión influyen en el comportamiento del metal sujeto a corrosión fatiga. Observaciones realizadas por Novak<sup>[136]</sup> muestran claramente la transformación de picaduras en grietas debido al esfuerzo aplicado, donde las picaduras inicialmente hemisféricas llegan en cierto estado de deformación a ser de geometría elíptica.

Las imágenes obtenidas mediante MEB, corroboran la presencia de picaduras desde los primeros días. Estas picaduras observadas desde el principio, son de forma hemisférica, las cuales actúan, en condiciones de carga impuesta, como concentradores de esfuerzos que dan origen a la nucleación de grietas de fatiga. La presencia de microorganismos desarrolla heterogeneidades en la superficie, que llevan a la formación de zonas anódicas y catódicas en el acero, estableciéndose una diferencia en el potencial entre ambas, de donde una picadura de tamaño crítico presente en la superficie del acero pudo requerir de un pequeño grado de polarización para crecer en condiciones de carga. Aunque las picaduras están distribuidas sobre la superficie en forma aleatoria, las que se formaron preferencialmente en el límite de grano, estuvieron relacionadas con la iniciación de grietas bajo condiciones de carga cíclica de 0 a 140 MPa en AMN. Estas picaduras fueron adoptando durante su crecimiento una geometría semielíptica debido a la presencia de la

carga cíclica impuesta y la acción del medio, favoreciendo a la iniciación y crecimiento de grietas en forma intergranular (figura 67). Con lo anterior se puede sugerir que las condiciones prevalecientes en el medio que son responsables de la iniciación de una grieta (potencial, pH, actividad microbiológica), son responsables de su propagación. En agua de mar transportada se apreciaron picaduras al término de la experimentación, las cuales debido a las condiciones de esfuerzo aplicado llegan a presentar una alineación en sentido perpendicular a la dirección de la carga, sin embargo no hay evidencias del crecimiento de grietas bajo estas condiciones, lo cual está relacionado con los valores de potencial de corrosión en que se mantuvo el acero durante el estudio ( $-300$  y  $-425$  mV vs ECS).

A pesar de que se observan grietas de tipo intergranular en el acero bajo esfuerzo cíclico de 0 a 140 MPa en AMN y AMD, se proponen mecanismos diferentes.

La separación intergranular por agrietamiento en materiales policristalinos está relacionado con los enlaces metálicos a lo largo del límite de grano como respuesta al esfuerzo aplicado, esfuerzos residuales o a los esfuerzos inducidos por los productos de corrosión. La deformación plástica localizada, promovida por la aplicación de cargas cíclicas, se propone como la causante de la perturbación de la capa superficial protectora y por lo tanto promotora de la actividad electroquímica de la corrosión selectiva relacionada con una inherente tendencia a la corrosión intergranular. Lo anterior facilita también la generación de hidrógeno en el interior de la grieta, favoreciendo a su crecimiento e incluso la disminución de los requerimientos energéticos para que el proceso se lleve a cabo, el cual es la base del agrietamiento por corrosión y esfuerzo mecánico. Generalmente, este modo de fractura ocurre a valores de esfuerzo de fractura o energía muy por debajo de los presentados durante un proceso de agrietamiento transgranular dúctil. La exposición de materiales específicos a ciertos medios y esfuerzos pueden promover este modo de agrietamiento intergranular de baja energía, incluso aún cuando la fractura del mismo material probado en vacío ocurra por agrietamiento transgranular dúctil. Los límites de grano son generalmente susceptibles al agrietamiento debido a que poseen baja energía de superficie comparada con la energía de superficie del grano, así como también es diferente en nano-estructura y nano-química. Estas diferencias pueden establecer una dirección de agrietamiento preferencial a lo largo de los límites de grano de aleaciones con una o varias fases.

Posterior a las 6 días de exposición, el crecimiento de las grietas desde los sitios de nucleación se identificaron fácilmente, alcanzando longitudes de entre 10 y 15  $\mu\text{m}$ . El mecanismo propuesto para AMD es el desarrollo de deslizamientos en el límite de grano (figura 71) acelerado por la acción del medio ambiente. Los sitios de nucleación generalmente fueron localizados en los puntos triples del límite de grano (figura 72) y se propagaron siguiendo el patrón. Como resultado del incremento del esfuerzo localizado, algunos de los límites de grano se abrieron. La zona donde se observa la mayor densidad de grietas intergranulares se orienta en un ángulo de aproximadamente  $45^\circ$  con respecto al eje de aplicación de la carga, característico en la orientación de los deslizamientos debido a la presencia de esfuerzos cortantes sobre la superficie. Wilde, B.E. <sup>[170]</sup> observó que para el acero S30400, en condiciones de recocido y sensitizado, las densidad de deslizamientos adyacentes a los límites de grano fueron mayores a los deslizamientos en el interior de los mismos. Por medio del MFA, determinó que en los puntos triples del límite de grano se forman espacios profundos y aristas altas, como resultado de las deformaciones elevadas producidas por esfuerzos localizados de tensión y cortante. Aunque en teoría, en el límite de grano no se produce un gran intervalo en el campo de esfuerzos, el campo de esfuerzos de las dislocaciones cercanas al límite de grano pudieron ser significativas. Desde el inicio del proceso, las grietas crecieron por la interconexión de grietas cortas. Esto demuestra que en materiales de grano fino las grietas cortas podrían crecer a partir de un gran número de sitios de nucleación y unirse dando origen a grietas largas en un tiempo relativamente corto (dos semanas).

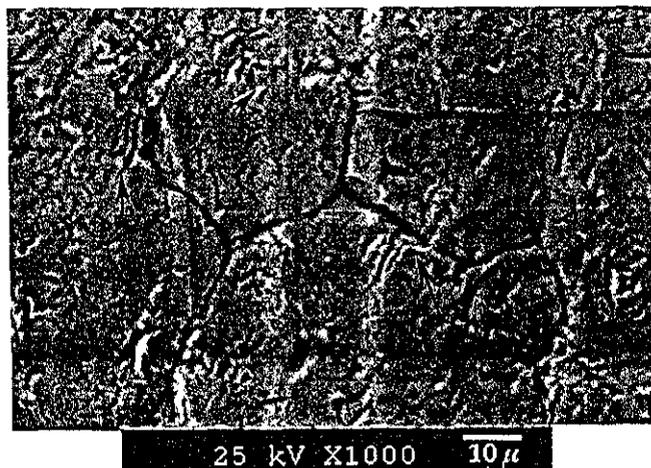
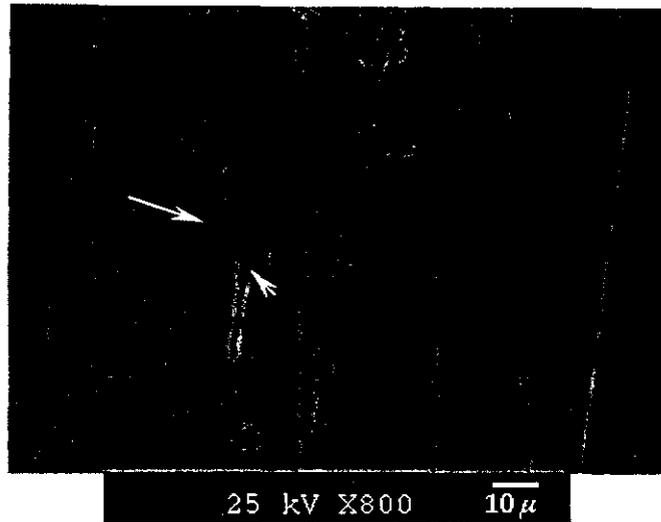


Figura 71. Imagen de 15 días en agua de mar desinfectada bajo carga cíclica de 0 a 140 MPa, mostrando el desarrollo de deslizamientos en los límites de grano (indicado por las flechas).



**Figura 72. Iniciación de las grietas intergranulares en puntos triples (indicado por las flechas) para el acero inmerso en AMD durante 5 días en condiciones de esfuerzo cíclico de 0 a 140 MPa.**

Por otro lado, el mecanismo propuesto para AMN se puede describir mediante la siguiente secuencia de pasos (figuras 67 y 73):

- Formación de picaduras en los límites de grano (preferencialmente) debido a la presencia del biofilm.
- Crecimiento de las picaduras
- Deformación de las picaduras a causa del esfuerzo cíclico aplicado y el rompimiento de la película pasiva en las zonas aledañas a las mismas
- Iniciación de las grietas superficiales a partir de las picaduras deformadas
- Crecimiento de las grietas
- Unión de las grietas siguiendo el patrón del grano austenítico.

No existen evidencias de la presencia de inclusiones en o adyacentes a cualquiera de las grietas examinadas, como lo indican las imágenes de la figura 67, por lo que las inclusiones no fueron determinantes en la formación de picaduras e iniciación de grietas. Las líneas de lijado pudieron ser otro factor determinante en la etapa de iniciación de las grietas acelerando el proceso, pero la gran mayoría de las grietas observadas sobre la superficie no siguieron la dirección de las líneas de lijado y no se observa el crecimiento de grietas secundarias en la superficie de la probeta.

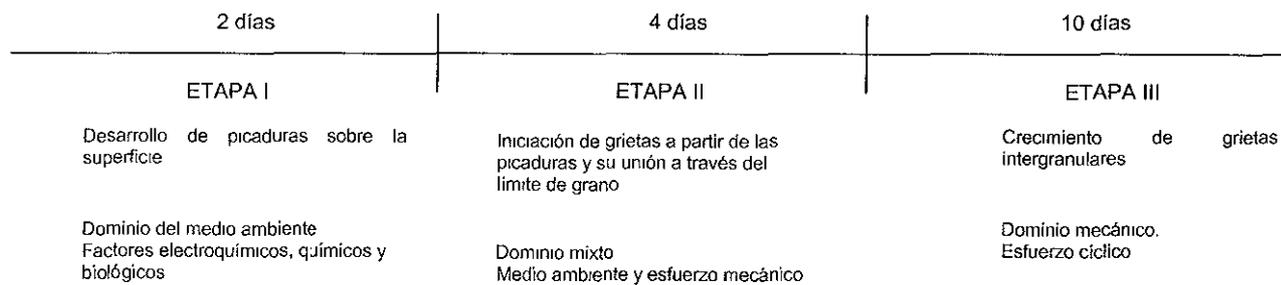
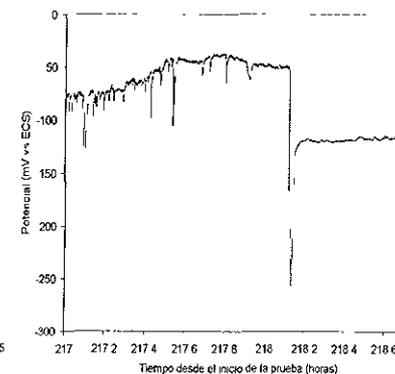
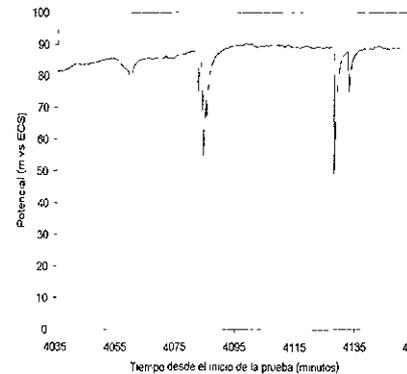
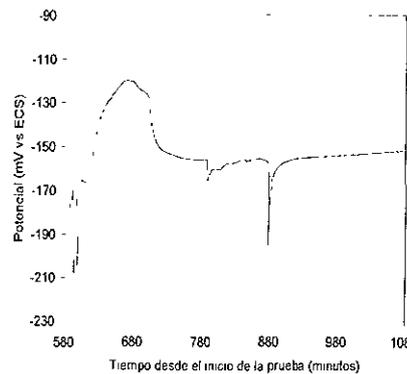
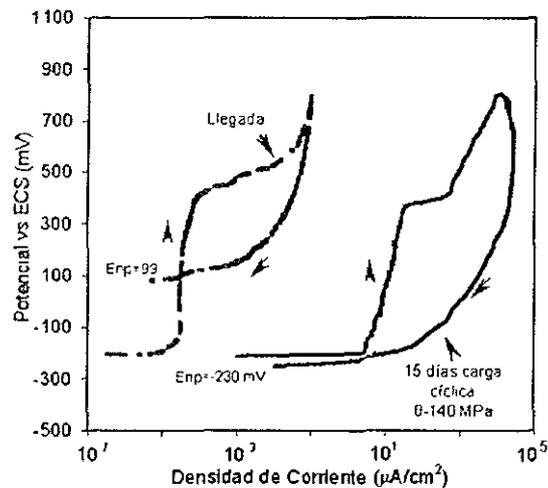
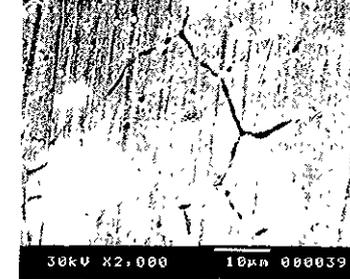
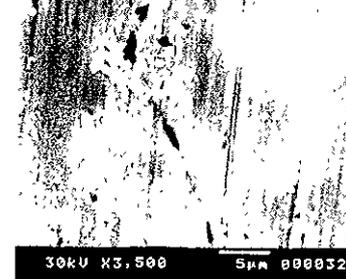
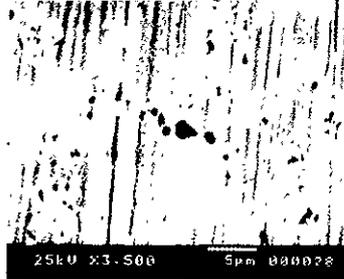
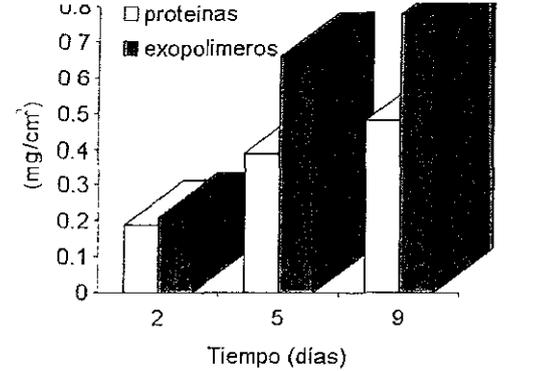


Figura 73. Diagrama del mecanismo de iniciación y crecimiento de grietas en el acero UNS S31603 bajo carga cíclica de 0 a 140 MPa en agua de mar durante 15 días, su relación con ruido electroquímico en potencial, el desarrollo del biofilm y las curvas potenciodinámicas.

### 3.2.7. Evaluación de las Picaduras como Iniciadores de Grietas

Para determinar el efecto de la profundidad de la picadura sobre la resistencia a la fatiga, se requiere de la realización de pruebas más extensas ya que no existe un control en el tamaño de la picadura inicial. Las picaduras que se nuclean y se desarrollan en componentes o estructuras en regiones de esfuerzo elevado son sitios desde los cuales las grietas de corrosión fatiga nuclean y crecen. Se propone que las picaduras son de forma hemisférica, y se asume que en el inicio las grietas superficiales son de forma semicircular, las cuales eventualmente crecen hacia el interior del material. Mediante un análisis de regresión lineal, es posible expresar la velocidad de crecimiento de la picadura [171]:

$$a = bt^\beta \quad (64)$$

donde  $a$  es la profundidad máxima de la picadura en  $\mu\text{m}$ ,  $t$  es el tiempo en minutos, y  $b$  y  $\beta$  son constantes.

Se sugiere también, que las picaduras hemisféricas crecen a una velocidad volumétrica constante que es determinada por la ley de Faraday, dependiente de la temperatura expresada a través de la relación de Arrhenius. La profundidad de la picadura  $a$ , por encima del tamaño de transición  $a_{tr}$  (picadura-grieta) en la cual nuclea la grieta, está dada por la ecuación 65 [172]:

$$a = \left[ \left( \frac{3MI_{PO}}{2\pi mF\rho} \right) \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) t + a_0^3 \right]^{\frac{1}{3}}; a \leq a_{tr} \quad (65)$$

donde se proponen los siguientes valores:

$M$  = peso atómico (Fe = 55.84 átomo-g)

$n$  = es el número de oxidación (para el Fe  $n = +2$ )

$\rho$  = es la densidad (Fe=7.87g/cm<sup>3</sup>)

$\Delta H$  = es la entalpía de activación (para FeCl<sub>2</sub> la  $\Delta H^\ominus = -342$  kJ/mol)

$F$  = es la constante de Faraday (96,514 C/mol)

$T$  = es la temperatura absoluta promedio del sistema (298 K)

$I_{po}$  = es el término pre-exponencial en la relación de Arrhenius para la corriente de picadura y está en función de los valores obtenidos para las curvas de polarización a los diferentes tiempos de exposición en ausencia de carga (tabla 16) .

$a_0$  = es la profundidad inicial de la picadura en cada evento

$t$  = es el tiempo requerido para que una picadura alcance la profundidad  $a$ .

**Tabla 16. Densidad de corriente calculada en  $I_{pit}$ , en ausencia de carga**

Tiempo (días)	2	5	9	14	21	30
$I_{pit}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	19.30	3.55	0.76	1.25	0.49	3.12

Los valores para la profundidad máxima de la picadura (en  $\mu\text{m}$ ), en función del tiempo (en días) se reportan en la figura 74, donde los valores de  $b$  y  $\beta$  son 3.7925 y 0.3297 respectivamente, obtenidos mediante cálculos de regresión.

Se han realizado experimentos para determinar la efectividad de las picaduras como precursores de grietas induciendo el crecimiento de las mismas a partir de ensayos electroquímicos <sup>[171,173]</sup>. Trabajos realizados en agua de mar sintética con el acero UNS S31603<sup>[172]</sup> obtuvieron una expresión para la cinética de crecimiento  $a = 26.3 t^{0.60}$ . Esta expresión para el crecimiento de la picadura obtenida en laboratorio, propone una cinética de crecimiento muy por encima de los datos mostrados en la figura 74. La máxima profundidad calculada para 30 días en agua de mar en ausencia de carga es de  $\sim 0.20$  mm, mientras que para la expresión sugerida por J. González-Sánchez<sup>[173]</sup>, la profundidad de la picadura podría alcanzar  $\sim 10$  mm en tan solo 15 días, lo que está fuera de todo contexto para las condiciones que prevalecen en el Golfo de México. Se ha reportado <sup>[52]</sup>, que para aceros al carbono en agua de mar, la velocidad de corrosión promedio en la zona de salpique es de 0.35 mm/año y en la zona de marea es de 0.20 mm/año. Si comparamos la profundidad de las picaduras calculadas en este trabajo con las velocidades promedio máximas mencionadas anteriormente, se esperarían fallas en estructuras y equipos en tiempos inferiores a los contemplados en el diseño de estructuras marinas.

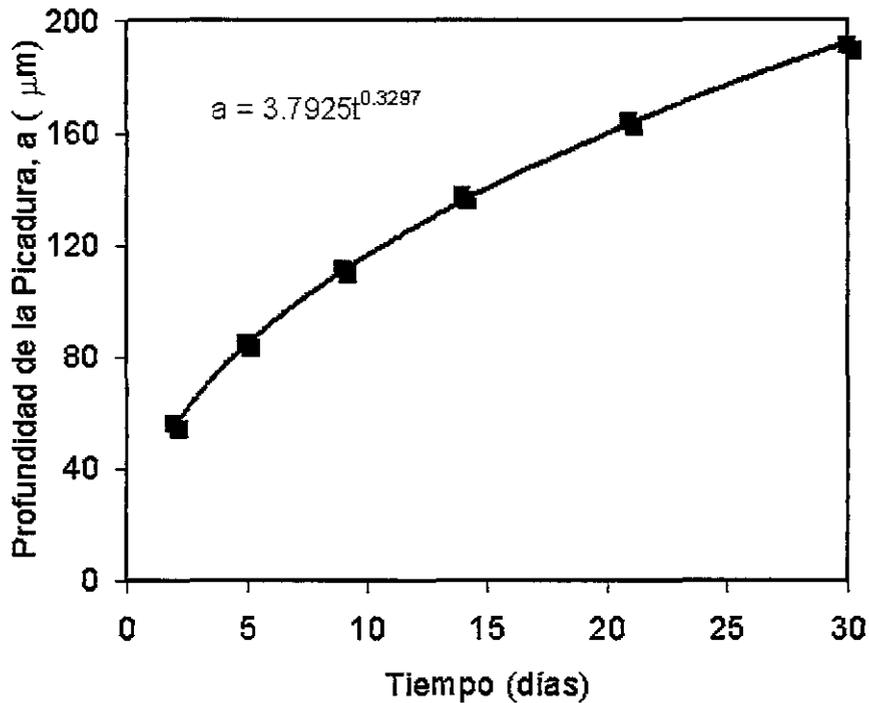


Figura 74. Profundidad de la picadura en el tiempo calculado a partir de las ecuaciones 64 y 65.

### 3.2.8 Análisis de la picaduras como grietas efectivas

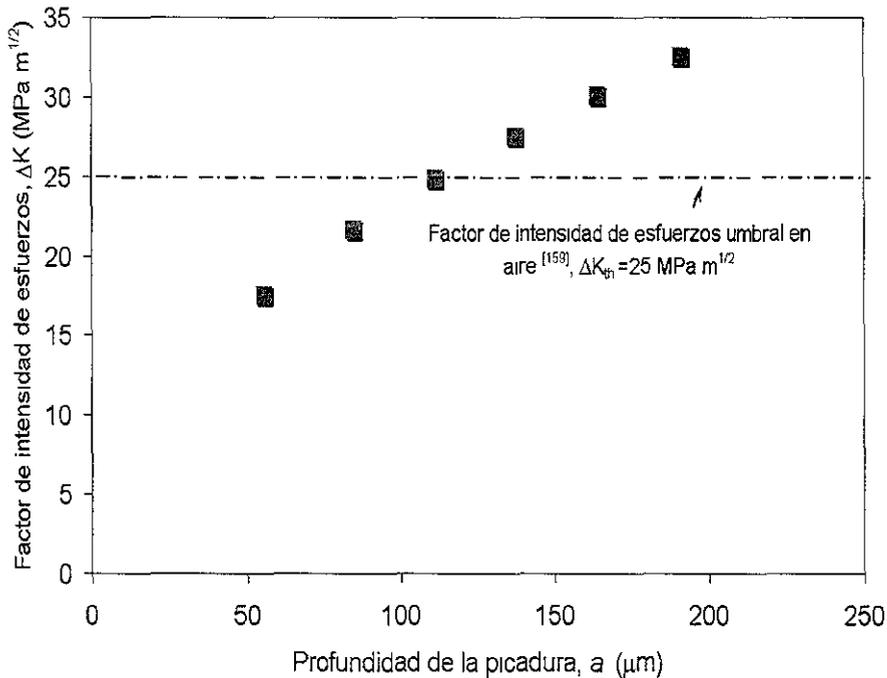
La suposición que las picaduras actúan como grietas en determinadas condiciones umbrales de agrietamiento no es nuevo o inusual en el contexto del límite de fatiga basado en la propagación. En este concepto, se ha utilizado el intervalo del factor de intensidad de esfuerzos<sup>[174-176]</sup> para contabilizar el papel de la picadura en condiciones umbrales usando MFEL.

$$\Delta K_{th} = \alpha \Delta \sigma_{th} \sqrt{\pi a} \quad (66)$$

Donde  $\Delta K_{th}$  es el factor de intensidad de esfuerzos umbral,  $\Delta \sigma_{th}$  es la resistencia a la fatiga umbral (límite de fatiga al aire),  $a$  es la profundidad de la picadura y  $\alpha$  es el factor geométrico. Para grietas superficiales semicirculares  $\alpha$  es aproximadamente 0.67<sup>[176,177]</sup>.

La figura 75 muestra la variación de  $\Delta K$  en función de la profundidad de la picadura calculado a partir de la ecuación 65 y utilizando el límite de fatiga teórico, la ecuación 66 y un factor geométrico igual a 0.67, comparado con el valor de  $\Delta K_{th}$  para el acero inoxidable

S31600 reportado en la literatura<sup>[159]</sup> ensayado en aire con una relación de esfuerzos R=0 y una frecuencia de carga de 0.17 Hz.



**Figura 75. Factor de intensidad de esfuerzos calculado a partir del límite de fatiga teórico para una amplitud de 140 MPa y los valores de profundidad de la picadura obtenidos de la ecuación 65. Se sugiere un factor geométrico de 0.67.**

Se aprecia que bajo las condiciones experimentales establecidas en el presente estudio, el factor de intensidad de esfuerzo para una picadura de 112 μm de profundidad calculado para 9 días ( $1.29 \times 10^6$  ciclos), es similar al valor del factor de intensidad de esfuerzos umbral reportado para el acero S31600 en aire. Si consideramos el mismo factor geométrico y el esfuerzo cíclico máximo que aquellos utilizados en el cálculo, se necesitarían aproximadamente  $2 \times 10^6$  ciclos para alcanzar el valor del factor de esfuerzos umbral en aire. Con esto se establece que en agua de mar, bajo las condiciones propuestas durante la experimentación, hay una reducción de  $7.1 \times 10^5$  ciclos para alcanzar el valor umbral que permita en crecimiento de una grieta estable. Así mismo, se establece que la transición picadura-grieta, para el acero S31603 en agua de mar bajo condiciones de carga cíclica de 0 a 140 MPa, se daría en picaduras con  $\sim 100$  μm de profundidad.

Lo anterior supone que la picadura mantiene una geometría semicircular en la superficie, sin embargo, en muchos casos, la grieta mantiene durante su crecimiento lento (por fatiga), una geometría elíptica. Esta geometría es semielíptica para grietas que se originan en la superficie. Lo anterior está directamente relacionado con la forma de aplicación de la carga. En condiciones de carga axial, la geometría de la grieta tiende a permanecer durante su crecimiento en forma semicircular, mientras en flexión, las grietas superficiales llegan a tener una configuración semielíptica durante su crecimiento<sup>[145]</sup>.

Mediante MEB fue posible determinar la geometría y las dimensiones de las picaduras desarrolladas sobre la superficie del acero en las probetas expuestas en agua de mar natural durante 15 días bajo carga cíclica de 0 – 140 MPa. Las picaduras que inicialmente eran de forma hemisférica, modificaron su forma a una geometría semielíptica debido a la carga cíclica impuesta y la acción del medio ambiente local.

Con el apoyo del MEB se realizó la medición del ancho  $c$  de la picadura superficial sobre el límite de grano en las dos direcciones. Sin embargo, con este sistema no es posible determinar la profundidad  $a$  de la picadura. Si consideramos a las picaduras observadas por MEB como grietas elípticas (figura 76), las cuales cuentan con un ancho  $2c$  y una profundidad  $a$ , es posible estimar el factor de intensidad de esfuerzos  $\Delta K$  en cada una de las picaduras en función de su geometría y del esfuerzo de tensión al que están sometidas localmente. Como hasta el momento no existe una solución exacta para el problema de una grieta semielíptica en una placa de dimensiones finitas, se han realizado ecuaciones a través de cálculos por elemento finito<sup>[178]</sup>. Estas ecuaciones son consideradas lo suficientemente adecuadas para propósitos prácticos y están limitadas a los casos donde  $a \leq C$  y  $a \leq 0.8 B$ . Con base a la relación  $a/c$  y  $a/B$ <sup>[145]</sup> para grietas elípticas sometidas a tensión local, debido a la carga cíclica de flexión externa, se obtuvo una ecuación de regresión de tipo polinomial para estimar la profundidad de  $a$ . Donde  $B$  es el espesor de la probeta, y  $c$  se conoce a través de las mediciones realizadas desde MEB.

$$y = -0.2451x^2 - 0.1338x + 0.8334 \quad (67)$$

donde  $y = a/c$  y  $x = a/B$ .



Figura 76. Picadura elíptica desarrollada en el límite de grano.

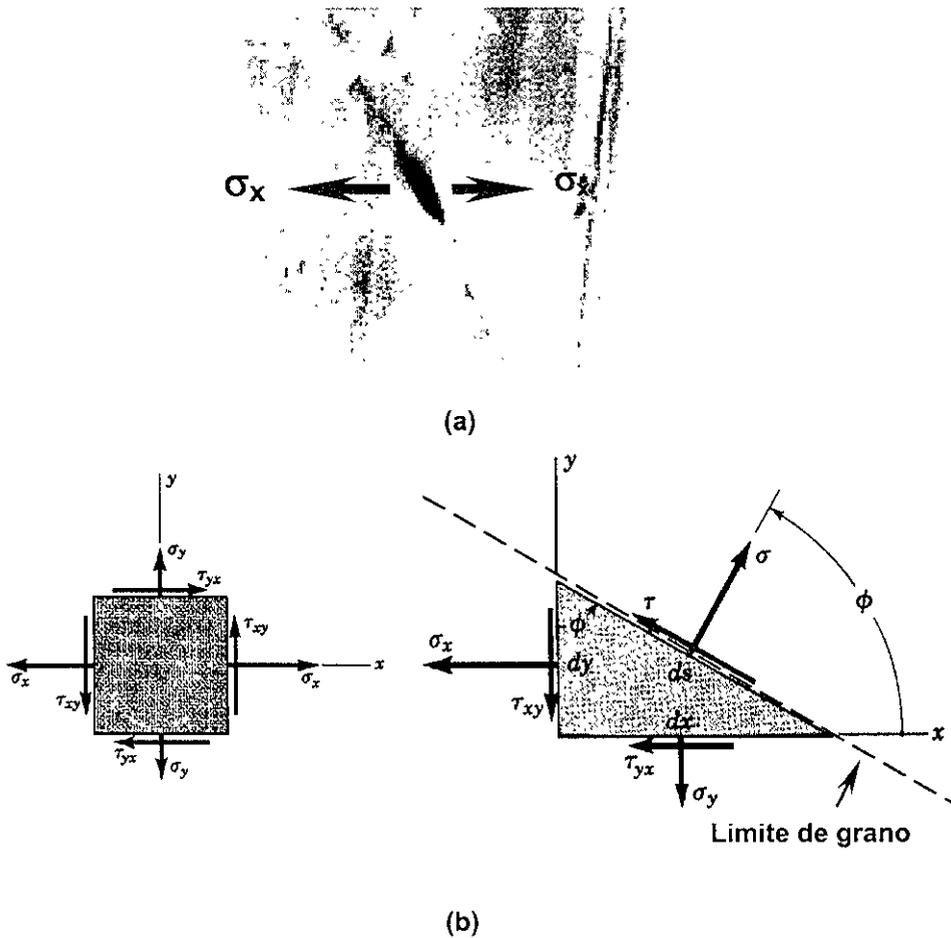


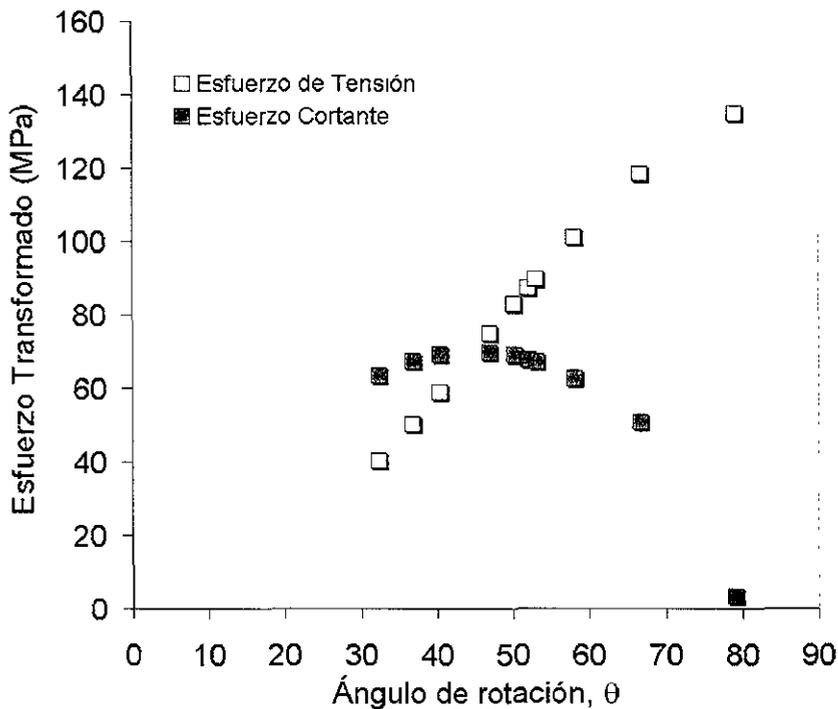
Figura 77. (a) La imagen esquematiza la forma en que se inducen los esfuerzos de tensión ( $\sigma_x$ ) promovidos por las cargas de flexión impuestas externamente. (b) El  $\sigma_x$  es transformado para obtener el esfuerzo principal actuando perpendicular al límite de grano.

Los esfuerzos que actúan normal al límite de grano, donde se han desarrollado picaduras, pueden ser calculados mediante la transformación del esfuerzo inducido por las cargas externas como se muestra en la figura 77. El esfuerzo  $\sigma_x$  representa al esfuerzo de tensión generado por las cargas externas de flexión por encima del eje neutro de la probeta.

Las grietas de fatiga que crecen a velocidades relativamente lentas, usualmente se desarrollan en un modo mixto I y II, incluso cuando externamente se aplica una carga de tensión pura. Esto es más común a niveles bajos de  $K$ , donde una de las direcciones de deslizamiento opera con mayor intensidad que la otra, y donde después de cierto período de tiempo, alternativamente, la otra dirección de deslizamiento llega a ser activada (dependiendo de los niveles de  $K$ ), originando un avance de la grieta en zig-zag<sup>[17]</sup>.

En la figura 78 se muestran los valores de los esfuerzos de tensión y cortante transformados en función de la orientación del límite de grano donde se desarrollaron las picaduras. Es evidente que la influencia del tipo de esfuerzo sobre el agrietamiento está en función del ángulo de orientación del grano.

Los esfuerzos cortantes tienen una influencia superior sobre los esfuerzos de tensión hasta un ángulo de orientación del grano de  $40^\circ$  (modo II y III), entre  $40$  y  $55^\circ$  (modos I, II y III) se presenta un efecto mixto (al mismo tiempo) y para ángulos superiores a  $55^\circ$  se favorecen a los esfuerzos de tensión (modo I) el cual domina el proceso de agrietamiento. La orientación de los granos en un ángulo relativo al plano de la grieta indica que el esfuerzo normal de tensión aplicado al plano microscópico de la grieta llega a ser incluso mayor que el aplicado externamente, o que existe un estado de esfuerzos de tensión tridimensional por lo que la componente del esfuerzo de tensión perpendicular a la orientación del grano es suficientemente grande para poner a funcionar la fractura sobre el grano. El incremento del esfuerzo normal de tensión, en una orientación geoméricamente desfavorable del límite de grano relativo al esfuerzo de tensión aplicado, sirvió para incrementar la conectividad de la dirección de la grieta en el límite de grano. Por lo tanto, como la relación entre el incremento del crecimiento de una dirección de deslizamiento sobre la otra es dependiente del nivel de  $\Delta K$ , la velocidad del crecimiento de la grieta debe aumentar conforme el ángulo de inclinación del grano decrece con un incremento en los niveles de  $\Delta K$ , propiciando que las dos direcciones de deslizamiento actúen al mismo tiempo dando la apariencia de agrietamiento frágil.



**Figura 78. Relación entre el valor del esfuerzo transformado actuando en la picadura y el ángulo de orientación del límite de grano.**

En modelos de decohesión en límites de grano por fractura<sup>[179-181]</sup>, se establece que el esfuerzo local aplicado debe ser igual o exceder el esfuerzo crítico de fractura del límite de grano. El concepto del esfuerzo de fractura ( $\sigma_{frac}$ ), indica que éste debe caer por debajo del esfuerzo aplicado sobre una fracción significativa del límite de grano para disminuir la tenacidad de fractura. Como concepto general, el esfuerzo local aplicado puede ser aumentado a  $\sigma_{frac}$  en la punta de la grieta, picadura, o muescas de maquinado como una función de la geometría del concentrador de esfuerzos (ej. el radio de la muesca o de la punta de la grieta), las características del flujo plástico del material, así como también de la deformación plástica global y local. Es razonable asumir entonces que alguna concentración de esfuerzos en el límite de grano redujo el valor del  $\sigma_{frac}$  por debajo de otros esfuerzos críticos y deformaciones asociadas con el criterio para fractura intergranular dúctil.

Proponiendo a las picaduras superficiales como elipses se determinó el factor de concentración de esfuerzos mediante la siguiente relación:

$$K_t = \frac{\sigma_{m\acute{a}x}}{\sigma_{nom}} = 1 + \frac{2c}{b} \quad (68)$$

donde  $c$  es el la mitad del eje mayor de la elipse y  $b$  es la mitad del eje menor,  $\sigma_{nom}$  es el esfuerzo de tensi3n transformado y  $\sigma_{m\acute{a}x}$  es el esfuerzo m\acute{a}ximo normal al l\acute{im}ite de grano producido por el factor de concentraci3n de esfuerzos. El radio de curvatura de la elipse est\`a dada por la relaci3n  $\rho = b^2/c$ .

La tabla 17 lista el valor m\acute{a}ximo de tensi3n alcanzado sobre las picaduras en funci3n de la geometr\`ia de las picaduras y el valor de los esfuerzos de tensi3n y cortante transformados asociados a las mismas.

**Tabla 17. Efecto del factor de concentraci3n de esfuerzos sobre el incremento local en el valor del esfuerzo de tensi3n transformado**

Valores en $\mu\text{m}$				Valor en MPa		
$c$	$a$	$\rho$	$K_t$	Esfuerzo de tensi3n transformado $\sigma'_{\alpha}$	Esfuerzo cortante transformado, $\tau'_{xy}$	Esfuerzo de tensi3n $\sigma'_{\alpha}$ Con $K_t$
1.143	0.954	0.07	9.0	134.89	3.14	1214
1.150	0.960	0.024	10.2	101.08	62.73	1031
0.938	0.783	0.070	7.0	118.29	50.70	828
2.250	1.880	0.136	8.9	89.78	67.20	799
1.487	1.241	0.150	7.3	87.23	67.85	637
0.857	0.715	0.095	7.0	82.61	68.85	578
1.351	1.127	0.450	7.7	74.82	69.83	576
0.818	0.682	0.063	8.2	41.95	126.00	344
1.111	0.927	0.136	6.7	50.40	67.20	338
0.625	0.521	0.369	4.0	58.86	69.11	2354
0.750	0.626	0.188	5.0	40.40	63.41	202

La geometría de las picaduras favorece al incremento de los esfuerzos locales, con valores superiores al esfuerzo de cedencia y último a la tensión, lo que evidentemente facilita el crecimiento de las picaduras o grietas sobre los límites de grano, alcanzando en cortos períodos de exposición longitudes que bordean los granos revelando la microestructura del acero. Así mismo, si consideramos el valor del límite de fatiga determinado a partir del criterio de Gerber (ya que este criterio es el dominante) y el criterio de Tresca o Cortante Máximo como criterio de falla, se observa que los valores del esfuerzo cortante obtenidos por transformación de esfuerzos superan el valor crítico de falla en cortante que es de 35.6 MPa (tabla 17).

Se pueden obtener dos valores para  $\Delta K$ , uno en la punta (o fondo) de la picadura y otro en la superficie de la picadura a través de las siguientes relaciones<sup>[145]</sup>:

Punta de la picadura 
$$\Delta K = \frac{M}{\Phi} \sigma_t \sqrt{a\pi} \quad (69)$$

Cercano a la superficie 
$$\Delta K = \left( \frac{M}{\Phi} + S \right) \sigma_t \sqrt{a\pi} \quad (70)$$

Donde  $a \leq c$  y  $a \leq 0.8 B$ ,  $M$ ,  $\Phi$  y  $S$  son factores geométricos y  $\sigma_t$  es el esfuerzo normal de tensión actuando localmente perpendicular al límite de grano donde se localiza la picadura y que es calculado mediante la transformación del esfuerzo de flexión impuesto externamente (figura 76).

La tabla 18 relaciona los valores de  $c$  (medidos por MEB), de la profundidad de la picadura  $a$  (calculada mediante la ecuación de regresión de tipo polinomial), el esfuerzo transformado y el factor de concentración de esfuerzos asociado a la geometría de las picaduras superficiales, con el factor de intensidad de esfuerzos en el fondo de la picadura y en la superficie.

Tabla 18. Valores de  $\Delta K$  para las picaduras desarrolladas en la superficie calculado mediante las ecuaciones 69 y 70.

Valores en $\mu\text{m}$			Valor en MPa		Cálculo de $\Delta K$ [MPa $\sqrt{\text{mm}}$ ]	
C	a	K <sub>t</sub>	Esfuerzo de tensión $\sigma_{\alpha}$ Con K <sub>t</sub>	Punta de la picadura	Superficie	superficie considerando K <sub>t</sub>
1.143	0.954	9.0	1214	5.393	12.814	115.326
1.150	0.960	10.2	1031	4.054	9.632	98.251
0.938	0.783	7.0	828	4.283	10.181	71.264
2.250	1.880	8.9	799	5.036	11.973	106.561
1.487	1.241	7.3	637	3.977	9.451	68.991
0.857	0.715	7.0	578	2.860	6.794	47.558
1.351	1.127	7.7	576	3.252	7.725	59.485
0.818	0.682	8.2	344	1.419	3.369	27.627
1.111	0.927	6.7	338	1.987	4.720	31.622
0.625	0.521	4.0	2354	1.740	4.132	16.527
0.750	0.626	5.0	202	1.308	3.109	15.544

La misma geometría de la picadura generó modificaciones en el valor del esfuerzo local aplicado, alcanzando magnitudes muy por encima del esfuerzo último de tensión del acero, lo cual está directamente relacionado con el factor de concentración de esfuerzos.

La intensidad de esfuerzos en modo I requerida para nuclear la grieta a lo largo de un grano orientado geoméricamente desfavorable excedió la intensidad de esfuerzos mínima en modo I requerida para promover el agrietamiento de los límites de grano activo.

El crecimiento de las grietas intergranulares observadas por MEB, tienen una apariencia frágil como las reportadas para SCC<sup>[182]</sup>. Sin embargo, no es posible afirmar que el agrietamiento fue debido exclusivamente a fenómenos de corrosión fatiga o una combinación entre corrosión fatiga y SCC, aunque se ha reportado que los medios agresivos tienen una fuerte influencia sobre la velocidad del crecimiento de grietas de corrosión fatiga en aceros inoxidable austeníticos por mecanismos similares a los que promueven agrietamiento por SCC<sup>[183]</sup>. A esto se puede agregar que la relación  $\sigma_{UTS}/\sigma_{0.2YS}$  para el acero S31603 es de 2.274, con lo cual su tendencia es endurecerse

bajo condiciones de carga cíclica impuesta como lo ha establecido Manson <sup>[4]</sup>, facilitando al comportamiento frágil del acero localmente.

Generalmente los materiales presentan una zona de potenciales donde la susceptibilidad a SCC puede ser determinada a través de técnicas electroquímicas <sup>[184]</sup>. Los análisis realizados en el presente trabajo mediante la técnica de barrido potenciodinámico, a dos diferentes velocidades, no muestran zonas de susceptibilidad de SCC, como ha sido reportado <sup>[144]</sup>, ya que los cloruros al ser especies activadoras no permitieron la generación de una zona de transición activo pasiva.

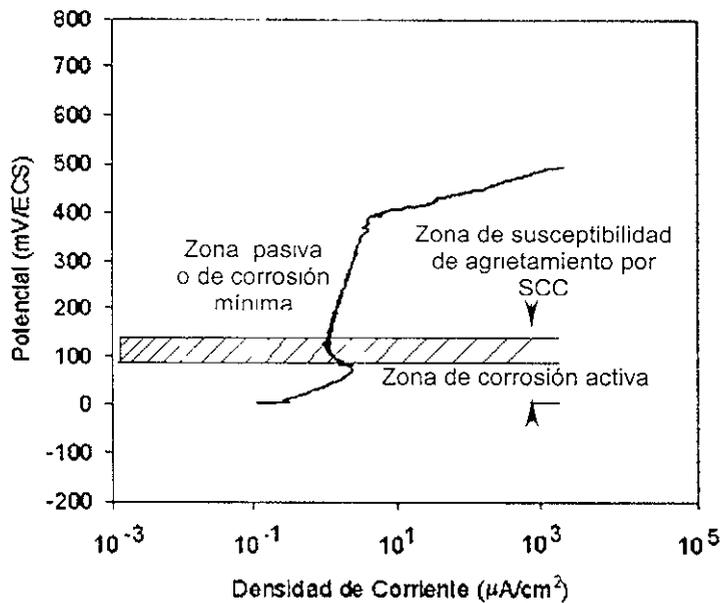


Figura 79. Curva de polarización en AMN para el acero S31603 en condiciones de llegada, indicando la zona de susceptibilidad a SCC.

Sin embargo, en la figura 79 se indica una pequeña zona de transición activo-pasivo, en la que se pueden fijar los intervalos de potencial de susceptibilidad al SCC. Entre los días 5 y 10, el potencial de corrosión para el acero con una amplitud de carga cíclica de 140 MPa fluctuó cercano a los 100 mV, siendo en estos períodos de tiempo el desarrollo de grietas intergranulares. Por lo que es posible un efecto mixto de agrietamiento corrosión fatiga – SCC en los límites de grano donde los esfuerzos transformados no alcanzaron valores superiores a los del esfuerzo último a la tensión del acero. El fenómeno mixto de agrietamiento corrosión fatiga – SCC se pudo favorecer por acidificación localizada,

dando las condiciones para que se presentara un agrietamiento con apariencia frágil. Se ha establecido que un medio acidificado puede ser una fuente de hidrógeno bajo condiciones electroquímicas adecuadas, y es razonable esperar que bajo esas condiciones los aspectos cinéticos de fragilización sean similares a los presentes en una atmósfera de hidrógeno gaseoso<sup>[185]</sup>. La figura 80, muestra la imagen de la punta de la muesca de 1 mm de profundidad para las probetas de doble muesca ensayadas en fatiga. Sobre la punta de la muesca se presentaron deformaciones plásticas que impidieron el inicio y el crecimiento de grietas de fatiga. Se había establecido que el acero S31603 presentaba una buena tenacidad de fractura, lo que queda de manifiesto con lo observado en la punta de la muesca. El crecimiento de las grietas de fatiga no depende solamente del factor de intensidad de esfuerzos sino también de las condiciones electroquímicas y químicas locales, así como de las propiedades del material en la punta de la grieta<sup>[186,187]</sup>. Lo anterior está directamente relacionado con las condiciones de esfuerzo y química (pH) en la punta de la muesca de 1 mm, las cuales son diferentes a las que prevalecieron en las grietas desarrolladas sobre los límites de grano en el mismo acero. Estas condiciones microambientales y de esfuerzo mecánico local favorecieron a una reducción en el valor de tenacidad de fractura local del acero, dando origen al agrietamiento intergranular con características de agrietamiento frágil.



**Figura 80. Deformación plástica en la punta de la muesca en el acero UNS S31603 expuesto a agua de mar bajo condiciones de carga cíclica de 0 a 140 MPa.**

## CAPITULO 4. CONCLUSIONES

De los resultados del trabajo de tesis se puede concluir que:

- El fenómeno de corrosión fatiga fue reproducido a través de la máquina para ensayos de fatiga, diseñada y construida en este trabajo. La versatilidad de la máquina permitió variar la amplitud de la carga impuesta a flexión cíclica y el electrolito. Se pudo acoplar los métodos de monitoreo termodinámico (medición del potencial de corrosión) y electroquímico (ruido en potencial y corriente).
- La cantidad de biomasa y capacidad de adhesión del biofilm están en función de la amplitud de la carga producida mediante flexión cíclica, siendo una relación de aproximadamente tres veces en la variación de los carbohidratos y de diez para las proteínas, ya que en condiciones de flexión estática se observan densidad de colonización semejantes a los obtenidos de los ensayos en ausencia de carga. Por lo que se propone que la deflexión cíclica inducida a la probeta, de 0 a 180 MPa, generó esfuerzos locales de tensión y cortante superiores a la resistencia última de la adhesión de las sustancias exopoliméricas (EPS), promoviendo su rompimiento y desprendimiento de la superficie, con la consecuente remoción de la biopelícula (biofilm).
- El uso multimetodológico de la técnica de FTIR y de los métodos bioquímicos y microbiológicos permitió obtener información integral sobre la naturaleza y evolución de las biopelículas sobre la superficie del acero UNS S31603 expuesto en agua de mar bajo diferentes condiciones de trabajo, lo cual no sería realizable utilizando un enfoque microbiológico tradicional simplista.
- En términos generales, los datos mostraron que los biofilms desarrollados sobre el acero UNS S31603 expuestos en medio marino natural, son ligeramente más abundantes y densos que los observados en condiciones de laboratorio.
- Las diferencias encontradas en el comportamiento electroquímico en agua de mar natural y laboratorio podrían depender primordialmente de la calidad del biofilm que de la cantidad de su biomasa, ya que microorganismos con un metabolismo

más elevado podrían estar ejerciendo un impacto más importante en el comportamiento del acero inoxidable.

- El acero inoxidable austenítico UNS S31603 fue susceptible a agrietamiento intergranular bajo condiciones de carga cíclica con una relación de esfuerzos  $R=0$  y una frecuencia de carga de 0.17 Hz. Las pruebas realizadas a una amplitud de esfuerzo cíclico de 140 MPa en agua de mar, indicaron una mayor reducción en el esfuerzo de cedencia (AMN ~ 20% y AMD ~ 17%), comparado con los ensayos bajo esfuerzo cíclico de 0 a 180 MPa, debido al desarrollo de grietas intergranulares superficiales mediante dos mecanismos diferentes:

1) El mecanismo propuesto para AMD es mediante el desarrollo de deslizamientos en el límite de grano acelerado por la acción del medio ambiente. Los sitios de nucleación generalmente fueron localizados en los puntos triples del límite de grano y se propagaron siguiendo el patrón como resultado del incremento del esfuerzo localizado.

2) El mecanismo propuesto para AMN se puede describir mediante la siguiente secuencia de pasos:

- Formación de picaduras en los límites de grano (preferencialmente) debido a la presencia del biofilm.
- Crecimiento de las picaduras
- Deformación de las picaduras a causa del esfuerzo cíclico aplicado y el rompimiento de la película pasiva en las zonas aledañas a las mismas
- Iniciación de las grietas superficiales a partir de las picaduras deformadas
- Crecimiento de las grietas
- Unión de las grietas siguiendo el patrón del grano austenítico.

- A pesar de que en AMN y AMD bajo esfuerzo cíclico de 0 a 140 MPa se presenta el agrietamiento intergranular, la presencia de microorganismos incrementó la susceptibilidad del acero al agrietamiento por formación de ataques localizados (picaduras), las cuales acortaron los tiempos de iniciación de las grietas.

- La transición picadura-grieta, para el acero S31603 en agua de mar bajo condiciones de carga cíclica de 0 a 140 MPa, se alcanza en picaduras con  $\sim 100 \mu\text{m}$  de profundidad y un valor de intensidad de esfuerzos de  $25 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ .
- La orientación de los granos donde se desarrollaron las picaduras jugaron un papel determinante en el crecimiento de las mismas, ya que el esfuerzo normal de tensión local transformado, aplicado al plano de la grieta, fue mayor que el esfuerzo de tensión inducido externamente por las cargas de flexión. Este incremento en el valor del esfuerzo local de tensión fue favorecido por el factor de concentrador de esfuerzos debido a la geometría de las picaduras, las cuales actuaron como concentradores de esfuerzo, por lo que la componente del esfuerzo de tensión perpendicular a la orientación del grano fue lo suficientemente grande para poner a funcionar la fractura sobre los granos.
- Los esfuerzos cortantes tuvieron una influencia superior sobre los esfuerzos de tensión hasta un ángulo de orientación del grano de  $40^\circ$  (modo II y III); entre  $40$  y  $55^\circ$  (modos I, II y III) se presentó un efecto mixto entre los esfuerzos cortantes y los de tensión (al mismo tiempo); y para ángulos superiores a  $55^\circ$  se favoreció a los esfuerzos de tensión (modo I), los cuales dominaron el proceso de agrietamiento.
- Los tiempos de iniciación de picaduras, en el acero inoxidable expuesto en agua de mar en ausencia de carga, fueron adecuadamente monitoreados por la técnica de ruido electroquímico en potencial.
- Se encontró una buena correlación entre las características de las transitorias en potencial y corriente con el desarrollo de grietas. Las transitorias en potencial observadas revelan las reacciones sobre las probetas con características de rápida caída y recuperación lenta de tipo exponencial, acompañadas de su respectiva salida en corriente. Estas características son asociadas con el proceso de agrietamiento superficial, como resultado de la abertura de la grieta y la exposición del metal desnudo. Las transitorias grandes en potencial y corriente pueden ser asociadas con crecimiento de grietas intergranulares.

- La amplitud y frecuencia de las transitorias en potencial y corriente fueron más pronunciadas hacia los 10 días de experimentación, cuando el agrietamiento fue más intenso.
- Los valores de los picos en corriente asociados a las transitorias de potencial, durante el período de crecimiento de las grietas, coincidieron con lo reportado en la literatura.
- Las curvas potenciodinámicas cíclicas sirvieron como herramienta para corroborar la presencia de grietas intergranulares en condiciones de corrosión fatiga de 0 a 140 MPa, las cuales pueden ser tratadas como microhendiduras.

## SUGERENCIAS

Se sugiere complementar este trabajo con los siguientes ensayos:

1. Reducir los tiempos de monitoreo del ruido en potencial a 0.5 segundos por punto y variar la frecuencia de aplicación de la carga (iniciando con valores inferiores a 0.17 Hz), para correlacionar la variación de la amplitud del esfuerzo cíclico con la forma de la transitoria y estimar con mayor precisión el tiempo de iniciación y propagación de la grieta.
2. Instalar sobre la probeta galgas extensométricas que permitan monitorear, paralelamente a la técnica de ruido electroquímico (en potencial y corriente), las deformaciones sobre la superficie expuesta, y así correlacionar las condiciones de deformación con las respuestas en ruido.
3. Caracterizar e identificar los microorganismos presentes en la superficie en cada etapa de estudio, ya que se ha asumido que el efecto del biofilm sobre la respuesta del material no depende de la cantidad, sino de la calidad del biofilm. Con esto se determinarían los microorganismos que intervienen de manera directa en las primeras etapas de la nucleación de la picadura y de la grieta.
4. Realizar ensayos a diferentes amplitudes de carga cíclica, para determinar el esfuerzo umbral ( $\sigma_{th}$ ), en el que los microorganismos dejan de tener un efecto sobre el comportamiento mecánico del acero, debido a que las condiciones superficiales no son las idóneas para su permanencia y desarrollo.
5. A partir de picaduras desarrolladas en laboratorio, determinar el tamaño crítico de la picaduras, que en condiciones de carga cíclica semejantes a las del Golfo de México, permitan la iniciación de la grieta, así como los tiempos en que este tamaño se alcanzaría.

## REFERENCIAS

- [1]. Ana A. Hernández Chávez. Tesis de Maestría. Universidad del Mayab. En proceso de revisión por los sinodales.
- [2]. N. Acuña and G. Hernandez. Corrosion Resistance of UNS S31603 Stainless Steel in the Gulf of Mexico. *Corrosion Reviews*, **16** (4), 375 (1998).
- [3]. Marshall, P.W. "Problems on long-life fatigue assessment for fixed offshore structures". Preprint 2638, ASCE National Resources and Ocean engineering Conference, San Diego. April 1976.
- [4]. Raghavara, G. and Madhava Rau, A.G., Effect of Marine Environment on Offshore Structures, Structural Engineering Research Centre, Madras, India, 1992.
- [5]. J. A. González Sánchez. "Estudio del proceso del deterioro de un acero sometido a esfuerzo cíclico en un medio corrosivo, mediante técnicas electroquímicas". Tesis de Licenciatura. Departamento de Metalurgia de la Facultad de Química de la UNAM. 1995. p. 34.
- [6]. Manson, S.S., Thermal Stress and Low Cycle Fatigue, McGraw-Hill, New York, New York, 1966.
- [7]. Socie, D.F., Mitchell, M. R. and Caulfield, E.M. Fundamentals of Modern Fatigue Analysis – A report of FRACTURE CONTROL PROGRAM. Department of Theoretical and Applied Mechanics, College of Engineering, University of Illinois. Urban, Illinois, 1977.
- [8]. J. E. Shigley y L. D. Mitchell. Diseño en Ingeniería Mecánica. McGraw Hill. 1998. 915p.
- [9]. A. Palmgren, *Bertschrift des Vereines Ingenieure* 58, 339 (1924)
- [10]. M. A. Miner, *J. Appl. Mech* 12, A-159 (1945)
- [11]. Jaske, C.E., D. Broek, J.E. Slater and W.E. Anderson. "Corrosion fatigue of structural steels in seawater and for offshore applications. ASTM-STP-642, pp.19-47. 1978
- [12]. S.A. Meguid, ENGINEERING FRACTURE MECHANICS, Department of Mechanical Engineering, University of Toronto, Canada, Edit. Elsevier Applied Science, London and New York, 1989, 397 p.
- [13]. Kuo, A.S. and Liu, H.W., An Analysis of Unzipping Model for Fatigue Crack Growth, *Scripta Metallurgica*, Vol. 10, pp. 723 – 728 (1976).
- [14]. Laird, C. and Smith, G. C., *Phil, Mag.*, Vol. 7 (1962), p. 847.

- [15]. Pelloux, R. M. N., Trans. ASM, Vol. 62 (1969), p. 282.
- [16]. Neumann, P., Acta Meta., Vol. 22 (1974), p. 1157.
- [17]. Jono, M. and Sugeta, A. Direct SEM Observations and Mechanisms of Fatigue Crack Growth, Journal of the Mechanical Behavior of Materials, Special Issue: Fatigue, Freund Publishing House LTD, Vol. 3 Nos. 2-3. pp. 157-173, 1991.
- [18]. G. S. Booth and Dobbs. "CORROSION.FATIGUE CRACK GROWTH IN BS 4360 GRADE 50D STEEL- An Analysis". TWI Bulletin, No.9, 1986, p.293.
- [19]. Yu, C. and Yan, M., A Calculation of the Threshold Stress Intensity Range for Fatigue Crack Propagation in Metals, Fatigue of Engineering Materials and Structures, Vol. 3, pp. 189-192 (1980).
- [20]. Dawes, M.G., The COD Design Curve, Advances in Elasto-Plastic Fracture Mechanics, ed. L.H. Larsson, Applied Science Publishers, pp. 279 - 300 (1980): London.
- [21]. Hahn, G. T. and Rosenfield, A. R., Sources of Fracture Toughness: The Relation between K<sub>IC</sub> and the Ordinary Tensile Properties of Metals, Applications Related Phenomena in Titanium Alloys, ASTM STP 432, pp. 5-32, (1968): Philadelphia.
- [22]. Robinson, J. N. and Tetelman, A. S., The Determination of K<sub>IC</sub> Values from Measurements of the Critical Crack Tip Opening Displacement at Fracture Initiation, Paper II-421, Third International Conference of Fracture, Munich (1973).
- [23]. H.L. Ewalds and R.J.H. Wanhill, FRACTURE MECHANICS. En la copia no se aprecia el Editor. el número de edición ni el año. p. 60. Se encuentra en biblioteca de la UNAM, Cd. de México, con número de clasificación TA409/E83, código de barras 006204.
- [24]. Garrett, G. G. and Knott, J. F., The influence of Compositional and Microstructural Variations on the Mechanism of Static Fracture in Aluminium Alloys, Metallurgical Transactions A, Vol. 9A, pp. 1187-1201 (1978).
- [25]. Brown, M. W., Interfaces Between Short, Long and Non-Propagating Cracks, The behaviour of short fatigue cracks, E.G.F. Pub1. Edited by K. J. Miller and e. R. De los Rios. Mechanical Engineering Publications, London. 1986. Pp. 423-439.
- [26]. Gangloff, R. P. Crack Size Effects on the Chemical Driving Force for Aqueous Corrosion Fatigue, Met. Trans, 16A, 963. (1985).
- [27]. Suresh, S. and Ritchie, R. O. Near Threshold Fatigue Crack Propagation: a perspective on the role of Crack closure, Fatigue Crack Growth Threshold Concepts.

- Edited by Davidson, D. and Suresh, S., Metallurgical Society of AIME, pp. 227 – 261. (1984).
- [28]. Petit, J., Some Aspects of Near-Threshold Crack Growth: Microstructural and Environmental Aspects , Fatigue Crack Growth Threshold Concepts. Edited by Davidson, D. and Suresh, S., Metallurgical Society of AIME, pp. 3 - 24. (1984).
- [29]. Tanaka, K. and Nakai, Y., Propagation and Non-Propagation of Short Fatigue Cracks at a Sharp Notch, Fatigue Engng Mater, Structures, 6, 315 – 327. (1983)
- [30]. Lankford, J. Fatigue of Engineering Materials and Structures , Vol. 5, pp. 223 – 248. (1982).
- [31]. Kendall, J. M., M.N. James and J. F. Knott (1986). In K. J. Miller and e. R. De los Rios (Eds). The behaviour of short fatigue cracks, E.G.F. 1. Mechanical Engineering Publications, London. 241-258.
- [32]. Miller K. J. (1984)Proc. Eshelby Memorial Symposium. Sheffield. 477-500.
- [33]. Taylor, D. (1986) In K. J. Miller and e. R. De los Rios (Eds). The behaviour of short fatigue cracks, E.G.F. 1. Mechanical Engineering Publications, London. 479-490.
- [34]. Blom, A.F., A. Headland, W. Zhao, A.Fathulla, B. Weiss and R. Sticler (1986) In K. J. Miller and e. R. De los Rios (Eds). The behaviour of short fatigue cracks, E.G.F. 1. Mechanical Engineering Publications, London. 37-66.
- [35]. Topper T. H. and M. H. El Haddad (1979). The Canadian Metallurgical Quarterly, Vol. 18. 207-213.
- [36]. Gallagher, J. P, Giessler, F. J, Berens, A.P. and Engle, R. M. Jr. USAF Damage Tolerant Design Handbook: Guidelines for the Analysis and design of Damage Tolerant Aircraft Structures, AFWAL-TR-82-3073, May 1984.
- [37]. Pearson, S. "Initiation of fatigue Cracks in Commercial Aluminum Alloys and the Subsequent Propagation of Very Short Crack", Enginnering Fracture Mechanics, Vol. 7, 1975, pp. 235-247.
- [38]. Kitagawa, H. and Takahashi, S. "Applicability of Fracture Mechanics to Very Small Cracks or the Cracks in the Early Stage", Proceedings of the 2<sup>nd</sup> International Conference in Mechanical Behaviour of Materials, Boston, MA, 1976, pp. 627-631.
- [39]. El Haddad, M. H., Dowling, N. E., Topper, T. H. and Smith, K. N. "J-Integral Application for Short Fatigue Cracks and Notches", International Journal of Fracture, Vol. 16, No.1,1980, pp. 15-30.
- [40]. Dowling, N. E. "Crack Growth During Low-Cycle Fatigue of Smooth Axial Specimens", Cyclic Stess-Strain and Plastic Deformation Aspects of fatigue Crack

Growth, ASTM STP 637, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1977, pp.97-121.

- [41]. Morris, W. L, James, M. R, and Buck, O. "Growth Rate Models for Short Surface Cracks in Al 2219-T851", Metallurgical Transactions A, Vol. 12A, Jan. 1981, pp. 26-35.
- [42]. Hudak, S. J., Jr, "Small Crack Behavior and the Prediction of fatigue Life", Journal of Engineering Materials and Technology, Vol. 103, 1981, pp. 26-35.
- [43]. Nisitani, H and Takao, K. I, "Significance of Initiation, Propagation and Closure of Microcracks in High Cycle fatigue of Ductil Materials", Engineering Fracture mechanics, Vo. 15, Nos. 3-4, 1981, pp. 445-456.
- [44]. Schijve, J. "Difference Between the Growth of Small and Large Fatigue Cracks – The Relation to Threshold K-Values", Fatigue Thresholds, Vol. II, 1982, pp. 881-908; also: Delft University of Technology Report LR-327, 1981.
- [45]. Taylor, D and Knott, J. F., "Fatigue Crack Propagation Behavior of Short Cracks – The Effects of Microstructure", Fatigue of Engineering Materials and Structures, Vol. 4, No. 2, 1981, pp. 147-155.
- [46]. Swain, M. H, Everett, R. A, Newman, J. C, Jr. and Phillipis, "The Growth of Short Cracks in 4340 Steel and Aluminum-Lithium 2090", AGARD Report 767, Paris, France, 1990.
- [47]. Lankford, J, "The Growth of Small Fatigue Cracks in 7075-T6 Aluminum", Fatigue of Engineering Materials and Structures, Vol. 5, No. 3, 1982, pp. 233-248.
- [48]. Hammouda, M.M. and Miller, K.J. Elastic-Plastic Fracture Mechanics Analysis of Notches. In ASTM STP 668, American Society for Testing and Materials, pp. 703 – 719, 1979.
- [49]. Smith, R. A. and Miller, K. J. Prediction of Fatigue Regimes in Notched Components. Int J Mech Sci, 20:201-206. 1978.
- [50]. AMIC, Memorias del curso de "Fundamentos de Corrosion", impartido por J. Genescá en Noviembre de 1993, en la UNACAR, Cd. del Carmen, Campeche, México.
- [51]. P. Lacombe, B. Baroux and G. Beranger; "Stainless Steels", Edit. Les éditions de physique les Ulis, 1993, p.305.
- [52]. CORROSION, ASM Metals Handbook, Vol. 13, 1987, p.113.
- [53]. Basic Corrosion: An Introduction; Edit. NACE, 1984, pp.93-108.
- [54]. K. J. Vetter and H. H. Strehblow; "Pitting corrosion in an early stage and its theoretical implications", Localized corrosion, Edit. NACE, 1986, p.240.

- [55]. H. Boehni and F. Hunkeler; "Growth kinetics and stability of localized corrosion processes"., *Advances in localized corrosion, Proceedings of the second international conference on localized corrosion*, Edit. H. S. Isaacs, U. Bertocci, J. Kruger and S. Smialowska; Orlando, Florida; NACE, June 1987, p.69.
- [56]. H. H. Uhlig; "Corrosion and Corrosion Control: An introduction to corrosion science and engineering", Edit. Wiley Interscience, Third edition, 1985, p.314.
- [57]. S. Smialowska; "Pit initiation"., *Advances in localized corrosion, Proceedings of the second international conference on localized corrosion*, Edit. H. S. Isaacs, U. Bertocci, J. Kruger and S. Smialowska; Orlando, Florida; NACE, June 1987, p.41.
- [58]. H. H. Strehblow and B. Titze; *Corrosion Science*, Vol.17, 1979, p.461.
- [59]. C. L. McBee and J. Kruger; "Events leading to the initiation of pitting of iron"., *Localized corrosion*, Edit. NACE, 1986, p.252.
- [60]. S. Smialowska; " The pitting of iron-chromium-nickel alloys"., *Localized corrosion*, Edit. NACE, 1986, p.312.
- [61]. G. Bianchi, A. Cerquetti, F.Mazza and S. Torchio; "Pitting corrosion of austenitic stainless steels and properties of surface oxide films"., *Localized corrosion*, Edit. NACE, 1986, p.399.
- [62]. A. J. Sedriks; "Effects of Alloy Composition and Microstructure on Passivity of Stainless Steels", Vol.42, No.7, NACE, 1986, p.376.
- [63]. A. J. Sedriks; "Metallurgical control of localized corrosion of stainless steels", *Stainless Steels 1987, Proceedings of conference organized by the Ironmaking and Steelmaking, Metals Science and Corrosion Committees of Institute of Metals and Held at the University of York on September 14-16, 1987. The Institute of Metals 1988*, p.127.
- [64]. H. W. Pickering and R. p. Frankental; "Mechanims of pit and crevice propagation on iron and stainless steels", *Localized corrosion*, Edit. NACE, 1986, p.261.
- [65]. J. R. Galvele; "Passivity of metals", *The Electrochemical Society Inc., Pennington, NJ., 1978*, p.249.
- [66]. N. Sato; "Corrosion and Corrosion Protection", *The Electrochemical Society Inc., Pennington, NJ, 1978*, p.101.
- [67]. R. E. Malpas, P. Gallagher and E. B. Shone; "Corrosion and chlorination in materials for offshore seawater systems", Edit. Ellis Horwood, UK, 1990, p.95.
- [68]. M. O. Speidel and R. M. Pedrazzoli; "High Nitrogen Stainless Steels in Chloride Solutions"., *Materials Performance*, Vol.31, NACE, 1992, p.59.

- [69]. T. Ujiro; "Recent trends in seawater-resistant stainless steels", Corrosion Engineering, Vol.41, 1992, pp.399-417.
- [70]. A. J. Sedriks; "New Stainless Steels for Seawater Service", Corrosion, Vol.46, NACE, 1989, p.510.
- [71]. D. Ferón and B. Wallén; "Effect of high concentrations of chloride and sulfide on stainless alloys in seawater", Corrosion, Paper No.498, NACE, 1993.
- [72]. S. Valen, P. O. Gartland and U. Steinsmo; "Long duration tests of crevice corrosion rate of high-alloyed stainless steels in seawater", Paper No.496, Corrosion, NACE, 1993.
- [73]. Hoepfner, D.W., Mann, and Weekes, "Fracture Mechanics Based Modelling of Corrosion Fatigue Process, " in Corrosion Fatigue: Proceedings of the 52nd meeting of the AGARD Structural and Materials Panel held in Turkey, 5-10 April, 1981.
- [74]. Hoepfner, D.W., "Corrosion Fatigue Considerations in Materials Selections and Engineering Design", Corrosion Fatigue: Chemistry, Mechanics, and Microstructure, NACE, 1972, pp. 3-11.
- [75]. Hoepfner, D.W., "Model for Prediction of Fatigue Lives Based Upon a Pitting Corrosion Fatigue Process," Fatigue Mechanisms, Proceedings of an ASTM-NBS-NSF Symposium, J.T. Fong, De., ASTM STP 675, American Society for Testing and Materials, 1979 pp. 841-870.
- [76]. McAdam, D.J., and Gell, G.W., "Pitting and Its Effect on the Fatigue Limit of Steels Corroded Under Various Conditions", Journal of the Proceedings of the American Society for Testing Materials, Vol. 41, 1928, pp. 696-732.
- [77]. Paul, C., Mills, T., "Corrosion/Fatigue". Presentation made at AeroMat, "A Study to Determine the Cost of Corrosion Maintenance for Weapon Systems and Equipment in the United States Air Force", Final Report, Contract Number F09603-95-D-0053, February 1998.
- [78]. Fatigue in the Presence Corrosion, RTO Proceedings 18, Papers Presented at the Workshop of the RTO Applied Technology (AVT) Panel, held in Corfu, Greece, 7-9 October, 1998, AC/323(AVT) TP/8, NATO, Research and Technology Organization, BP 25,7 Rue Ancelle, F-92201, Neully- Sur-Seine, Cedex, France, 1999.
- [79]. Muller, M., "Theoretical Considerations on Corrosion Fatigue Crack Initiation", Metallurgical Transactions, Vol. 13 A, 1982, pp. 649-655.
- [80]. Mehdizadeh, P., et al., "Corrosion Fatigue Performance of a Carbon Steel in Brine Containing Air, H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>", Corrosion, Vol. 22, 1966, pp. 325-335.

- [81]. Corsetti, L.V., and Duquette, D.J., "The Effect of Mean Stress and Environment on Corrosion Fatigue Behavior of 7075-T6 Aluminum", *Metallurgical Transactions*, Vol. 5, 1974, pp. 1087-1093.
- [82]. Lindley, T.C., McIntyre, P., and Trant, P. J., "Fatigue Crack Initiation at Corrosion Pits," *Metals Technology*, Vol. 9, 1982, pp. 135-142.
- [83]. Kawai, S. and Kasai, K., "Considerations of Allowable Stress of Corrosion Fatigue (Focused on the Influence of Pitting), " *Fatigue Fracture of Engineering Materials Structure*, Vol. 8, No. 2, 1985, pp. 115-127.
- [84]. Kondo, Y., "Prediction of Fatigue Crack Initiation Life Based on Pit Growth, " *Corrosion Science*, Vol. 45, No.1, 1985, pp. 7-11.
- [85]. Newman Jr., J.C., Phillips, E.P., and Swain, M.H., " Fatigue-Life Prediction, Methodology Using Small-Crack Theory, " *International Journal of Fatigue*, 21, 1999, pp. 109-119.
- [86]. R. G. J. Edyvean and S. C. Dexter. "MIC in Marine Industries". A practical manual on Microbiologically Influenced Corrosion. Houston, TX. NACE 1993. pp. 47-63.
- [87]. R. G. J. Edyvean, J. Benson, C. J. Thomas, I. B. Beech and H. A. Videla. Biological Influences On Hydrogen Effects In Steel In Seawater. *Materials Performans*, Vol. 37, No. 4, NACE, 1998. Pp. 40-44.
- [88]. A. Pedersen, M. Hermansson, *Biofouling* 1,4 (1989): p. 313.
- [89]. A. Pedersen, M. Hermansson, *Biofouling* 3,1 (1991): p. 1.
- [90]. T. Ford, J.S. Maki, R. Mitchell, "Involvement of Bacterial Exopolymers in Biodeterioration of Metals" in *Biodeterioration 7*, eds. D.R. Houghton, R.N. Smith, H.O.W. Eiggins (London, England: Elsevier Applied Science, 1988): p.378.
- [91]. G. Hernández, J.A. Juárez, C. Lemaitre, G. Beranger and J. Guezennec. " Biocorrosion and Microstructure of 316L Stainless Steel Modified by Poison Alloying Elements in Seawater". *Corrosion Reviews*, Vo. 12, No. 1.2, 1994, p.95.
- [92]. J. Leonard, C. Lemaitre, M. Ghiazza and D. Festy. "Aging Influence of pitting resistance of 316L Stainless Steels in Seawater: Statical Studies". *Progress in Understanding and Prevention of Corrosion*, Vol. II, Barcelona Spain, July 1993, The Institute of Materials, London UK, 1993, pp. 983-988.
- [93]. R.U. Vaidya, D.P. Butt, L.E. Hersman and A.K. Zurek. Effect of Microbiologically Influenced Corrosion on the Tensile Stress-Strain Response of Aluminium and Alumina-Particle Reinforced Aluminum Composite. *CORROSION*, Vol. 53, No. 2, p. 136, 1997.

- [94]. D. Walsh, E. Willis, T. VanDiepen and J. Sanders; "The effect of microstructure on microbial interaction with metals-accent welding", Corrosion, NACE, Paper No.612, 1994.
- [95]. P. Wagner and B. Little; "Impact of Alloying on Microbiologically Influenced Corrosion - A Review", M. P. Vol. 32, NACE, 1993.
- [96]. J. C. Danko, C. Lundin and R. A. Buchanan; "Microbiologically Induced Corrosion in Austenitic Stainless Steels", 8th. Annual North American Welding Research Conference, Columbus, Oh., 1992.
- [97]. S. Watkins Borenstein; "Microbiologically Influenced Corrosion Handbook", Edit. Industrial Press Inc. 1994.
- [98]. J. G. Stoecker II; "Microbiologically and electrochemical types of corrosion: Back to basics", M. P. Vol. 34, NACE, 1995, p.49.
- [99]. W. H. A. Pugh; "Microbial fouling of pipelines", Corrosion Prevention & Control, June 1982.
- [100]. H. A. Videla y R. C. Salvarezza; "Introducción a la corrosión microbiológica", Librería Agropecuaria S.A., 1984, pp.1-6.
- [101]. G. de la Lanza Espino; "Oceanografía de Mares Mexicanos", Edit. AGT Editor S.A., 1991, pp.40 -100.
- [102]. L. Y. Young and R. Mitchell; "The role of microorganisms in marine fouling", Int. Biodntn, Bulletin, Vol.9, 1973, pp.105-109.
- [103]. G. Hernández-Duque, W. H. Hartt and H. A. Videla; "Marine biofilms and their influence on cathodic protection: A literature survey", Corrosion Reviews, Vol. 12, 1994, p.29.
- [104]. W. A. Corpe; "Marine microfouling and OTEC heat exchangers", Proceedings of Ocean Thermal Energy Conversion; Biofouling and Corrosion Symposium, Edit. Gray, R. H., 1977, p.31.
- [105]. J. W. Costerton and G. G. Geesey; "The microbial ecology of surface colonization and consequent corrosion", Biologically Influenced Corrosion, Gaithersburg, MD, Paper No.223, NACE, 1986.
- [106]. AMIC, Memorias del curso de "Fundamentos de Corrosion", impartido por J. Genescá en Noviembre de 1993, en la UNACAR, Cd. del Carmen, Campeche, México.
- [107]. J. Guezennec and D. Prieur; "Corrosion induites par les micro-organismes en melieu marin", Matériaux et techniques, Juillet-Août 1991, p.23.

- [108]. Catalog of AL-6XN Austenitic Stainless Steel; Allegheny Ludlum Corporation, 1991, p.14.
- [109]. Jaske, C.E, Payer J. H. and Balint S.V. "Corrosion Fatigue of Metals in Marine Environments. Springer – Verlag and Battelle Press. 1981.
- [110]. Wei R.P. and M.O. Speidel "Phenomenological aspects of corrosion fatigue, critical introduction". Corrosion Fatigue: Chemistry, Mechanics and Microstructure, NACE-2: 379-380.
- [111]. J.W. Knight. "CORROSION FATIGUE OF STEEL STRUCTURES IN SEAWATER". TWI Bulletin, No. 4, 1976, p. 91.
- [112]. CORROSIÓN, ASM, Metals Handbook, Vol. 13, 1991.
- [113]. A.J, Sedriks, . "Corrosion of Stainless Steels". 2nd. Ed. Wiley and Sons, 1996, p. 327.
- [114]. A.J. Sedriks and K.L. Money. "Corrosion fatigue Properties of Nickel-Containing Materials in Seawater", International Nickel Co., New York, 1978.
- [115]. C.E. Jaske, J.H. Payer and V.S. Balint. " Corrosion Fatigue of Metals in Marine Environments". MCIC Report No. MCIC-81-42, Battelle, Columbus, OH, 1981.
- [116]. Y.R. Quian and J.R. Cahoon "CRACK INITIATION MECHANISMS FOR CORROSION FATIGUE OF AUSTENITIC STAINLESS STEEL". Corrosion, Vol. 53, No.2. 1997. pp. 129-135
- [117]. R. Johnsen. "North sea Experience with the use of Stainless Steels in sea water Applications", European Federation of Corrosión Publications, The Institute of Materials, UK, 1993.
- [118]. Bogar, F.D. and T.W. Crooker. "The Influence of bulk-solution-chemistry conditions on marine corrosion fatigue crack growth rate". Journal of Testing and Evaluations. 7 (3): 155-159. 1979.
- [119]. R. P. Wei and J. D. Landes. Mat. Res. and Std. ASTM, 9, 25 (1969) July.
- [120]. Duga, J.J., W. H. Fisher, R.W. Buxbaum, A.R. Rosenfield, A.R. Buhr, E.J. Honton and S.C. McMillan. The Economic Effects of Fracture in the United States. U.S. Department of Commerce, National Bureau of Standards, Report No. NBS SP 642-2, Washinton D.C. 1983.
- [121]. Speidel, M.O. (1979). Stress Corrosion Cracking of Cast Aluminum Alloys, Stress Corrosion Research, M. Arup and R. N. Parkns, eds., Sijthoff and Noordoff, Alphen and Den Rijn, The Netherlands, p. 117.

- [122]. Holryd, N.J.H. and Hardie D. (1984). Corrosion Fatigue of 7000 series aluminum alloys *Environment- Sensitive Fracture: Evaluation and Comparison of Test Methods*, ASTM STP 821, S.W. Dean, E.N. Pugh and G.M. Ugiansky Eds., ASTM, Philadelphia, pp. 534-547.
- [123]. R. P. Wei. *J. Eng. Frac. Mech.*, 1, 633 (1970).
- [124]. J. A. Feeney, J. C. McMillan, and R. P. Wei. *Met. Trans.*, 1, 1741 (1970)
- [125]. R. Bucci. Environmental Enhanced Fatigue and Stress Corrosion Cracking of a Titanium Alloy Plus a Simple Model for Assessment of Environmental Influence of Fatigue Behavior, PhD dissertation , Lehigh University, 1970.
- [126]. Vaessen, G.H.G. and J. De Back. "Fatigue behavior of welded steel joints in air and seawater". Paper No. OTC 3421, Proceedings of the Eleventh Annual Offshore Technology Conference, Houston, Texas, USA. 1979.
- [127]. Booth, G.S. "The influence of simulated North Sea environmental conditions on the constant amplitude fatigue strength of weld joints". Paper No. OTC-3420, Houston, Texas. USA. 1979.
- [128]. Oberparleiter, W.J. "Corrosion fatigue of welded offshore steels and tubular connections". *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, 4: 97-107. 1985.
- [129]. Raghava, G. and A. G. Madhava Rao. "Corrosion, Cathodic Protection and Corrosion Fatigue in Steel Offshore Structures". Report No. FTL/RR-92-2, Structural Engineering Research Centre, Madras. 1992.
- [130]. B.N. Leis, R. Rungta, M.E. Mayfield, J.A. Beavers, "Corrosion-Fatigue Crack Initiation in an Iron-Caustic System", in *Corrosion Fatigue: Mechanics, Metallurgy, Electrochemistry, and Engineering*, eds. T.W. Crooker, B.N. Leis, ASTM STP 801 (Philadelphia, PA: ASTM, 1983), p. 197.
- [131]. T.S. Srivatsan, T.S. Sudarshan, *J. Mater. Sci.* 23 (1988): p. 1,521.
- [132]. M. Goto, H. Nisitani, *Fat. Fract. Eng. Mater. Struct.* 15 (1992): p. 353.
- [133]. H. Speckhardt STUDY ON THE SUPERPOSITION OF INTERGRANULAR CORROSION AND PITTING CORROSION BY FATIGUE CRACKING OF STAINLESS STEELS. in *Corrosion fatigue: Chemistry, Mechanics and Microstructure*, NACE-2, National Association of Corrosion Engineers, Houston, 1972, pp.557-568.
- [134]. Laird, C. and Duquette, D.J. in *Corrosion fatigue: Chemistry, Mechanics and Microstructure*, NACE-2, National Association of Corrosion Engineers, Houston, 1972, pp. 88-177.

- [135]. Kirk, W. W., Covert, R. A. and May, T. P. *Metals Engineering Quarterly*, Vol. 8, No. 4, Nov. 1968, pp. 31-38.
- [136]. T. Pyle, V. Rollinns and D.Howar. "ACTIVATED DISSOLUTION DURING CORROSION RATE". *Corrosion Fatigue: Chemistry, Mechanics, and Microstructure*. Conference held at the University of Connecticut, June 14 - 18, 1971. Volume published in 1973. pp. 312-312.
- [137]. S. R. Novak, ASTM STP 801, 1983, p. 26
- [138]. H.M Shalaby, J.A. Begley and D.D. Macdonald. "PHENOMENOLOGICAL ASPECTS OF FATIGUE CRACK INITIATION AND PROPAGATION IN TYPE 403 STAINLESS STEEL IN SIMULATED STEAM CYCLE ENVIRONMENTS". *Corrosion*, Vol. 52, No. 4. pp. 262-274.
- [139]. Hudgins, C.M., Casad, B.M. Schroeder, R. L. and Patton, C. C., *Journal of Petroleum Technology*, Vol. 23, March 1971, pp. 283-293.
- [140]. Kochera, J. W., Tralmer, J. P., and Marshall, P. W., "Fatigue of Structural Steel for Offshore Platforms", Paper OTC 2604, 1976 Offshore Technology Conference, Houston, May 1976.
- [141]. Thiruvengadam, A. *Journal of Engineering for Industry*, Vol. 88, No.3, 1966, pp. 332-340.
- [142]. A.P. Majidi and M.A. Streicher. "The Double Reactivation Method for Detecting Sensitization in AISI 304 Stainless Steel". *Corrosion, NACE*, Vol. 40, No. 11, November 1984, pp. 584-593.
- [143]. Annual Book of ASTM Standards. Vol. Electrochemical
- [144]. N.J.H. Holdroyd y R.N. Parkins: *Corros. Sci.* 20, (1980), 707.
- [145]. Annual Book of ASTM Standards. Vol. 03.01 Metals-Mechanical Testing; Elevated and Low Temperature Tests; Metallography. 1995.
- [146]. Lowry, O.H, Rosebrough, N.J., Farr, A.L. and Randall, R. J. 1951. Protein measurement with the folin phenol reagent. *J. Biol Chem.* 193: 265-275
- [147]. Dubois, M., Gilles, K.A., Hamilton, J. K., Reber, P.A. and Smith, F. 1956. Colorimetric method for determination of sugars and related substances. *Anal. Chem.* 28: 350-356.
- [148]. L. Sohier et M. Bianchi. Evolution de la communauté bactérienne hétérotrophe de l'eau de mer lors d'une expérience d'aquaculture de crevettes pénaidés en systèmes clos. 1984. Deuxieme Colloque International Bactériologie Marine. CNRS, Brest, France. Pp. 283-292.

- [149]. White, D.C., Pinkart, H.C. and Ringelberg, D.B. 1997. Biomass measurements: biochemical approaches. In: Manual of Environmental Microbiology. Hurst, C.J., Knudsen, G.R., McInerney, M.J. Stetzenbach, L.D. and Walter, M.V. (eds.) p. 91-101. ASM Press, Washinton.
- [150]. H. J. Zhang and S. C. Dexter, Effect of biofilm on crevice corrosion of stainless steels alloys in coastal seawater., 12<sup>th</sup>. International Corrosion Congress, NACE, Sep. 1993.
- [151]. C. Compere, P. Jaffre and D. Festy, Ageing of 316L stainless steel in seawater statical study on relationship between open circuit potential, exposure time and pitting potential. Proceedings of International Congress, Orlando Florida, NACE, 1995.
- [152]. K. Mattila, L. Carpen, L. Raaska, H. L Alakomi, T. Hakkarainen and M.S. Salkinoja-Salonen. Impact of biological factors on ennoblement of stainless steel in Baltic seawater. Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology (2000) 24, 410-420.
- [153]. Ortega-Morales, 1999. Approche des communautés microbiennes et leur role dans la biodeterioration des monuments mayas du site archeologique d'Uxmal, Yucatán, Mexique Ph D dissertation Université de Brest, France
- [154]. Guezennec, J. and Fiala-Medioni, A. 1996. Bacterial abundance and diversity in Barbados Trench sediments determined by phospholipid análisis. *FEMS Microbiol. Ecol.* 19:83-93.
- [155]. P. Fera et D. Prieur. Etude experimentale de la colonisation des surfaces par les bacteries, en eau de mer circulante. 1986. Deuxieme Colloque International Bactériologie Marine. CNRS, Brest, France. Pp. 219-288.
- [156]. Schaule and Flemming , 1996, Quantification of Respiratory Active Bacteria in Water with a Fluorescent Redox Dye. Microbially Influenced Corrosion of Materials, heitz et al. editors, Springer-Verlag Berlin Heidelberg. Pp. 159-165.
- [157]. J. Schmitt and H. C. Flemming. FTIR Spectroscopy Chapter 10. Microbially Influenced Corrosion of Materials. Vol. I. E. Heitz, H.C. Flemming and W. Sand editors. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1996.
- [158]. J. R. Kearns, J. R. Scully, P. R. Roberge, D. L. Reichert, and J. L. Dawson. Electrochemical Noise Measurement for corrosion applications. ASTM STP 1277. 1996.
- [159]. Fatigue and Fracture. ASM HandBook. Vol. 19. 1996.
- [160]. R. N. Miller, W. C. Herron, A. G. Krigens, J.L. Cameron, B.M. Terry, MP. 3, 9 (1964): p. 18.

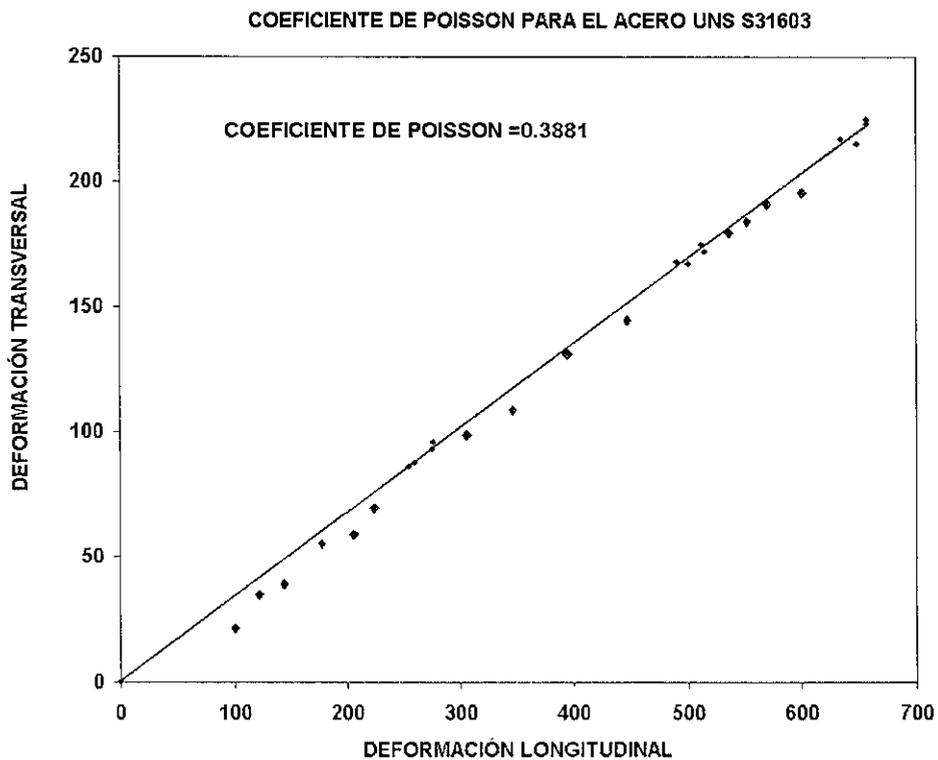
- [161]. Desestret, A., Combrat, P., Gauthey, F. Ranvier, J.L., and Paliard, M., Creusot Loire Centre de Recherches d'Unieux, Report DGRST 74.1.1118, Oct. 1976.
- [162]. Y. Watanabe, T. Shoji and T. Kondo, "Electrochemical noise characteristics of IGSCC in stainless steels in pressurized high-temperature water", Corrosion 98, NACE, San Diego, Paper No. 129, 1998.
- [163]. F. Mansfeld, H. Xiao, J. Electrochem. Soc. 140, 8 (1993): p. 2,205.
- [164]. D. E. Williams, C. Wescott, M. Fleischmann, J. Electroanal. Chem. 180 (1984): p. 549.
- [165]. D. B. Wells, J. Stewart, R. Davison, P.M. Scoll, D. E. Williams, Corros. Sci. 33, 1 (1992): 39.
- [166]. J. Luo and L. J. Qiao, Corrosion 55, 9 (1999): p. 870
- [167]. J. G. González- Rodríguez, V. M. Salinas Bravo, E. García- Ochoa and A. Díaz Sánchez Corrosión 53, 9 (1997): P. 693.
- [168]. N. Sridhar and D.S. Dunn, Corrosion 50 (1994): p. 857.
- [169]. G.G. Geesey and J. D. Bryer. Biofouling of engineered materials and systems. In J. D. Bryers (ed) *Biofilms II: Process Analysis and Applications*. Wiley Liss, Inc., New York. Pp. 237-279. 2000.
- [170]. Wilde, B.E., "Technique For Studying The Kinetics Of Intergranular Crack Nucleation on AISI Type 304 Stainless Steel In Oxygenated Water at 289°C", *Corrosion*, Vol. 25, No. 9, 1969, p. 359.
- [171]. S. Zhou and A. Turnbull. Development of a pre-pitting procedure for turbine disc steel. National Physical Laboratory, UK. Industrial report. July 1999..
- [172]. Robert P. Wei. Material Aging and Reliability of Engineered Systems. Environmentally Assisted Cracking : Predictive Methods for Risk Assessment and Evaluation of Materials, Equipment and Structures, ASTM 1401, R.D. Kane, ed. American Society of Materials, West Conshohocken, PA, 2000.
- [173]. J. González-Sánchez. Tesis Doctoral (en proceso). Sheffield Hallam University. 2000.
- [174]. R. P. Wei, Corrosion Fatigue – science and engineering, Conference of Recent Advances in Corrosion Fatigue, Sheffield, UK, 16-17, April 1997.
- [175]. K. Toyama and N. Konda, Environmental effects on the crack initiation, In: International Conference of Evaluation of Materials Performance in Service Environments, Kobe, Japan 20-23, November 1989.

- [176]. Y. Konda and R. Wei, Approach on quantitative evaluation of corrosion fatigue crack initiation condition. International Conference of Evaluation of Materials Performance in Service Environments, Kobe, Japan 20-23, November 1989.
- [177]. M.H Dawling. Crack growth during low cyclic fatigue smooth axial specimens. ASTM STP 637, pp. 97-121.
- [178]. Newman, J. C., Jr., and Raju, I. S., "Analyses of Surface Cracks in Finite Plates Under Tension and Bending Loads", NASA TP-1578, 1979.
- [179]. Hasson, G. Boss, J.-Y., Herbeuval, I., Biscondi, M., and Goux, C. Surface Science, Vol. 31, 1972, p. 115.
- [180]. Oriani, R. A., Corrosion Journal, Vol. 43, 1987, pp. 390-397.
- [181]. Akhurst, K. N., Baker, T. J., Metallurgical Transactions A, Vol. 12 A, 1981, p. 1059.
- [182]. Clarke, W. L. and Gordon, G. M., "Investigation of Stress Corrosion Cracking Susceptibility of Fe-Ni-Cr Alloys In Nuclear Reactor Water", *Corrosion*, Vol. 29, No 1, 1973, p.1.
- [183]. M. Jakubowski. Fatigue Crack Propagation in Austenitic Stainless Steel Under Low Frequency Loading and Salt Water Conditions. Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures. The International Journal, Volumen 21 (Numero 8 ) 1998.
- [184]. E.E. Stansbury and R.A. Buchanan. Fundamentals of Electrochemical Corrosion. ASM, 2000. 487 p.
- [185]. H. K. Juang and C. Altstetter. The Role of Hydrogen in the Stress Corrosion Cracking of Austenitic Stainless Steel at Room Temperature. Parkins Symposium on Fundamental Aspects of SCC. Edit. S. M. Bruemmer et.al. The Mineral, Metals and Materials Society, 1992. 206 p.
- [186]. B.F. Brown, C.T. Fuji, E.P. Dahlberg, J. Electrochem. Soc. 116 (1969): p. 16.
- [187]. S.W. Zehr, Corrosion 28 (1972): p.196.

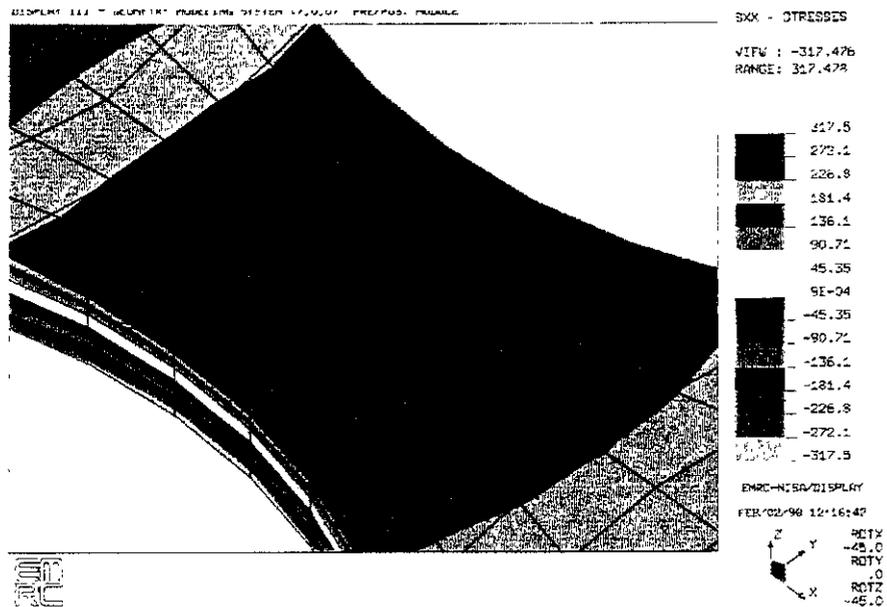
# ANEXO I: CARACTERIZACIÓN DE LA PROBETA PARA ENSAYOS DE FATIGA



Cónexiones en la probeta para determinación de la relación de Poisson

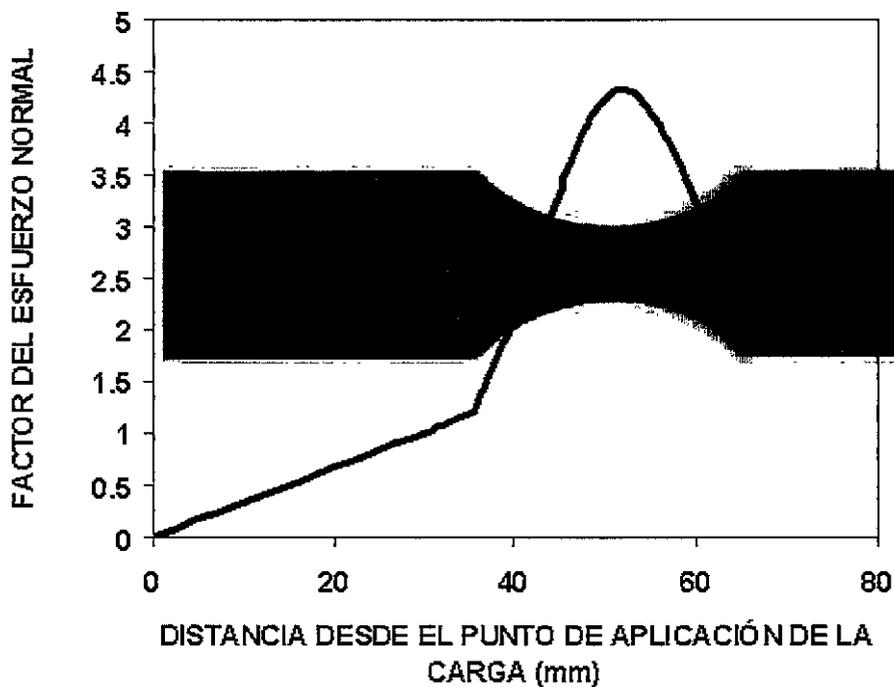


Ajuste de los datos para estimar el valor de coeficiente de Poisson



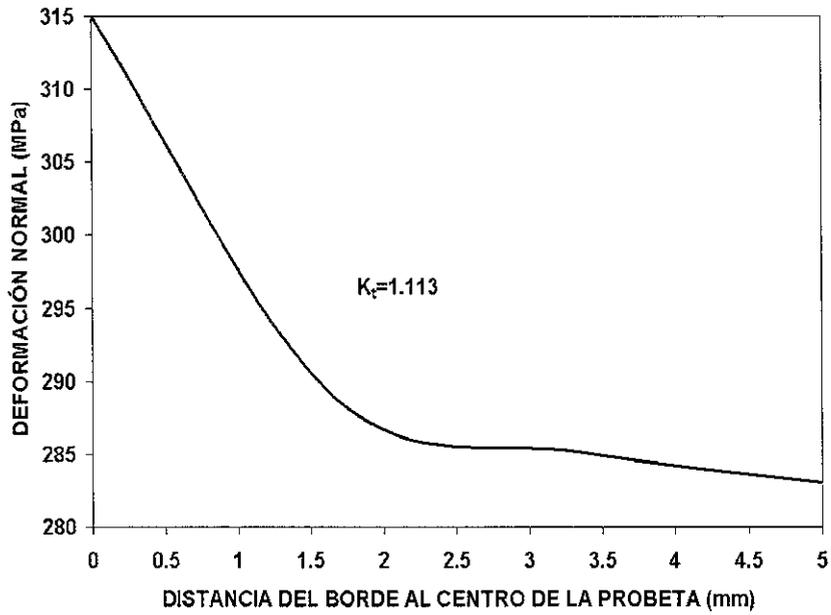
Distribución de esfuerzos debido a la presencia del concentrador de esfuerzos

### DISTRIBUCIÓN DE ESFUERZOS

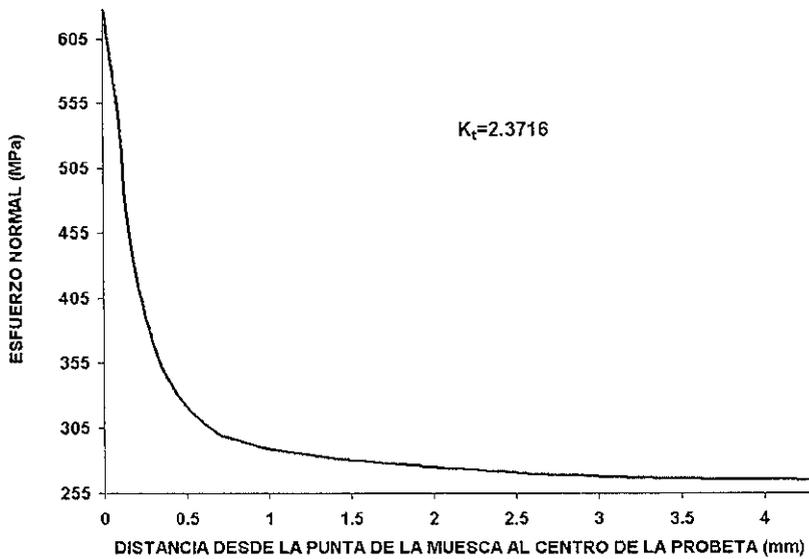


Distribución de esfuerzos desde el punto de aplicación de la carga al empotramiento.

DISTRIBUCIÓN DE ESFUERZOS DEL BORDE AL CENTRO DE LA PROBETA



DISTRIBUCIÓN DE LOS ESFUERZOS DESDE LA PUNTA DE LA MUESCA AL CENTRO DE LA PROBETA



Curvas de cálculos de el factor de concentración de esfuerzo para probetas plana y con muesca.

## ANEXO II: CÁLCULO DE LA DEFLEXIÓN DE LA PROBETA MEDIANTE LA ECUACIÓN DE LA ELÁSTICA

Determinación de la deflexión

A partir de la ecuación general de la elástica:

$$\delta = \frac{PL^3}{3EI} \quad [1]$$

se puede establecer una forma particular para estimar la deflexión en un lugar de interés:

$$EI\delta = \frac{Px^2}{6(3L - x)} \quad [2]$$

Donde,

$E$  es el módulo de Young

$I$  es el momento de inercia

$\delta$  es la deflexión

$P$  la carga aplicada

$x$  la distancia entre el punto de aplicación de la carga  $P$  y el lugar de interés

$L$  la longitud de la barra a partir del empotramiento

Ahora:

El esfuerzo flexionante se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$\sigma_f = \frac{Mc}{I}$$

[ 3 ]

Donde,

$\sigma_f$  es el esfuerzo flexionante

$M$  es el momento aplicado

$c$  es la distancia máxima desde el eje neutro hasta la superficie de la probeta

$E$  es el módulo de elasticidad

$I$  es momento de inercia

Considerando el factor de concentración de esfuerzos,  $K_t$ , podemos calcular el esfuerzo flexionante en la zona crítica:

$$\sigma_{crit} = \frac{K_t Mc}{I_{crit}} = \frac{K_t PL_{crit} c}{I_{crit}}$$

[ 4 ]

Donde,

$\sigma_{crit}$  esfuerzo crítico

$K_t$  el concentrador de esfuerzos

$M$  Momento generado en la zona crítica debido a la carga  $P$

$L_{crit}$  Distancia del punto de aplicación de la carga a la zona de interés

$c$  distancia desde el eje neutro

$I_{crit}$  Momento de inercia en la zona crítica

Para calcular la carga  $P$  que se debe aplicar en el extremo libre de la probeta para generar el esfuerzo deseado:

$$P = \frac{\sigma_{crit} I_{crit}}{K_t L_{crit} c} \quad [5]$$

Conociendo la magnitud de la carga  $P$  es posible determinar la deflexión utilizando la ecuación [1].

$$\delta_{m\acute{a}x} = \frac{PL^3}{3EI_m} \quad [6]$$

Donde,

- $\delta_{m\acute{a}x}$  la deflexión máxima de la probeta
- $L$  longitud total de la parte libre de la probeta
- $E$  módulo de elasticidad del material
- $I_m$  momento de inercia promedio de la probeta

Sustituyendo la ecuación [5] en la [6]

$$\delta_{max} = \frac{\sigma_{crit} I_{crit} L^3}{3EK_t L_{crit} I_m c} \quad [7]$$

Utilizando los datos obtenidos de los ensayos mecánicos y la ecuación [7], se estimó para un esfuerzo de 140 MPa una deflexión  $\delta=0.662$  mm, y para un esfuerzo de 180 MPa una deflexión  $\delta=0.851$ mm.

Siendo  $I_{crit} = 15.68 \text{ m}^4$ ,  $L=75$  mm,  $K_f=1.113$ ,  $E=193$  GPa,  $c=1.33$  mm,  $L_{crit}=50$  e  $I_m=32.6647 \text{ m}^4$ .

# ANEXO III: ESTIMACIÓN DEL LÍMITE DE FATIGA AL AIRE Y EL TIEMPO DE VIDA TEÓRICOS

## Estimación teórica del tiempo de vida de la probeta al aire.

Datos

$$\sigma_{uts} = 548 \text{ MPa}$$

$$\sigma_y = 220 \text{ MPa}$$

$$K_t = 1.13$$

$$\sigma_{m\acute{a}x.} = 140 \text{ MPa}$$

$$\sigma_{min.} = 0$$

Donde

$\sigma_{uts}$  = Resistencia última a la tensión.

$\sigma_y$  = Esfuerzo de cedencia.

$K_t$  = Factor de concentración de Esfuerzos.

$\sigma_{m\acute{a}x}$  = Esfuerzo máximo.

$\sigma_{min}$  = Esfuerzo mínimo.

El límite de resistencia a la fatiga de una probeta fabricada de acero se estima utilizando la siguiente relación:

$$\sigma_{e'} = 0.504 \sigma_{uts} \quad [1]$$

$$\sigma_{e'} = 0.504 (548 \text{ MPa})$$

$$\sigma_{e'} = 276.192 \text{ MPa}$$

Para calcular el límite de resistencia a la fatiga corregida del elemento mecánico se hace uso de la siguiente relación:

$$\sigma_e = K_a K_b K_c K_d K_e \sigma_e' \quad [2]$$

Donde

$\sigma_e$  = Límite de resistencia a la fatiga corregida.

$K_a$  = Factor de superficie.

$K_b$  = Factor de tamaño.

$K_c$  = Factor de confiabilidad (carga).

$K_d$  = Factor de temperatura.

$K_e$  = Factor de modificación por concentración del esfuerzo.

Para obtener los valores de los factores se procede a realizar los siguientes cálculos:

- Para obtener el valor del factor de superficie  $K_a$ , se consulta la gráfica de *factor de superficie* en el libro de diseño en ingeniería mecánica [6]. Utilizando el valor de  $\sigma_{uts}$  se obtiene el siguiente valor:

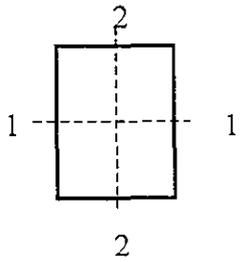
$$K_a = 0.799$$

- El factor  $K_b$  se obtiene mediante la siguiente relación:

$$K_b = \begin{cases} 0.869d^{-0.097} & 7.62\text{mm} < d \leq 254\text{mm} \\ 1 & d \leq 7.62\text{mm} \text{ o } d \leq 8\text{mm} \\ 1.189d^{-0.097} & 8\text{mm} < d \leq 254\text{mm} \end{cases}$$

donde  $d$  es el diámetro de la probeta.

Al ser la probeta de sección rectangular, es necesario establecer una relación entre los datos obtenidos para una probeta de sección circular con los de una probeta de sección rectangular.



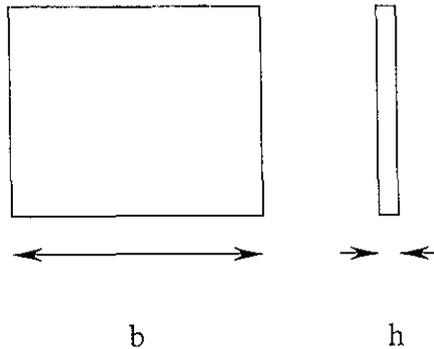
Perfil rectangular: (Viga rectangular)

$$0.95 A_{1-1} = 0.95 A_{2-2} = 0.05 hb$$

donde:

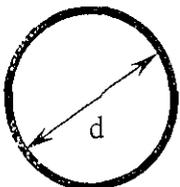
$h$  = Espesor de la probeta

$b$  = Ancho de la probeta



Para perfil redondo macizo o hueco:

$$0.95 A_{rot} = 0.0766d^2, 0.95 A_{no\ rot} = 0.0107d^2$$



Igualando las dos áreas en el 95 % de esfuerzo se obtiene:

$$0.95 A = 0.0766d^2 = 0.05 hb$$

$$0.0766d^2 = 0.05 hb$$

$$d^2 = 0.05 hb / 0.0766$$

$$d = \sqrt{0.05 hb / 0.0766}$$

Como  $h = 2.66$  mm y  $b = 25.09$  mm, son el espesor y ancho de la probeta, sustituimos el valor en  $d$  para obtener el valor de  $d$ .

$$d = \sqrt{0.05(2.66)(25.09) / 0.0766}$$

$$d = 6.600 \text{ mm}$$

De acuerdo al valor de  $d$  obtenido se determina el factor de tamaño  $K_b$ ,

$$K_b = 1$$

- Como el factor de confiabilidad  $K_c = 1$ , de acuerdo a la tabla 7-7 del libro de diseño en ingeniería mecánica [6] y puesto que no se indicó nada contrario, se considerará que  $K_d = 1$ .
- Para calcular el factor de modificación por concentración del esfuerzo se establece lo siguiente:

$$K_e = 1 / K_t$$

donde  $K_t = 1.113$  para la probeta plana,

$$K_e = 1 / 1.113$$

$$K_e = 0.898$$

➤ Ahora, sustituyendo en la ecuación [2] los resultados obtenidos de los factores:

$$\sigma_e = (0.799)(1)(1)(1)(0.898)(276.192)$$

$$\sigma_e = 198.168 \text{ MPa}$$

➤ Para calcular el número de ciclos de vida de la probeta se utiliza la siguiente relación:

$$N = 10^{-c/b} \sigma_{\text{máx.}}^{1/b} \quad [3]$$

Los valores de **b** y **c** se obtienen de la siguiente manera:

Cálculo de **b**:

$$b = -1/3 \log 0.8(\sigma_{\text{uts}}) / \sigma_e$$

$$b = -1/3 \log 0.8(548) / 198.168$$

$$b = -0.114$$

Cálculo de **c**:

$$c = \log [0.8(\sigma_{\text{uts}})]^2 / \sigma_e$$

$$c = \log [0.8(548)]^2 / 198.168$$

$$c = 2.986$$

Sustituyendo los valores de  $b$  y  $c$  en la ecuación [3] obtenemos el valor de  $N$ : y un esfuerzo de flexión máxima de 140 MPa:

$$N = 10^{-2.986/-0.114} (140)^{1/-0.114}$$

$$N = 10^{26.192} (140)^{-8.771}$$

$$N = 1.55 \times 10^{26} (1.50 \times 10^{-19})$$

$$N = 23.25 \times 10^6 \text{ ciclos}$$

Calculando el numero de ciclos de vida del acero inoxidable en días:

$$N = 23.25 \times 10^6 \text{ ciclos} (1 \text{ min} / 10 \text{ ciclos}) (1 \text{ hr} / 60 \text{ min}) (1 \text{ día} / 24 \text{ hr})$$

$$N = 1614.58 \text{ días}$$

Calculando ahora en años:

$$N = 1614.58 \text{ días} (1 \text{ año} / 360 \text{ días})$$

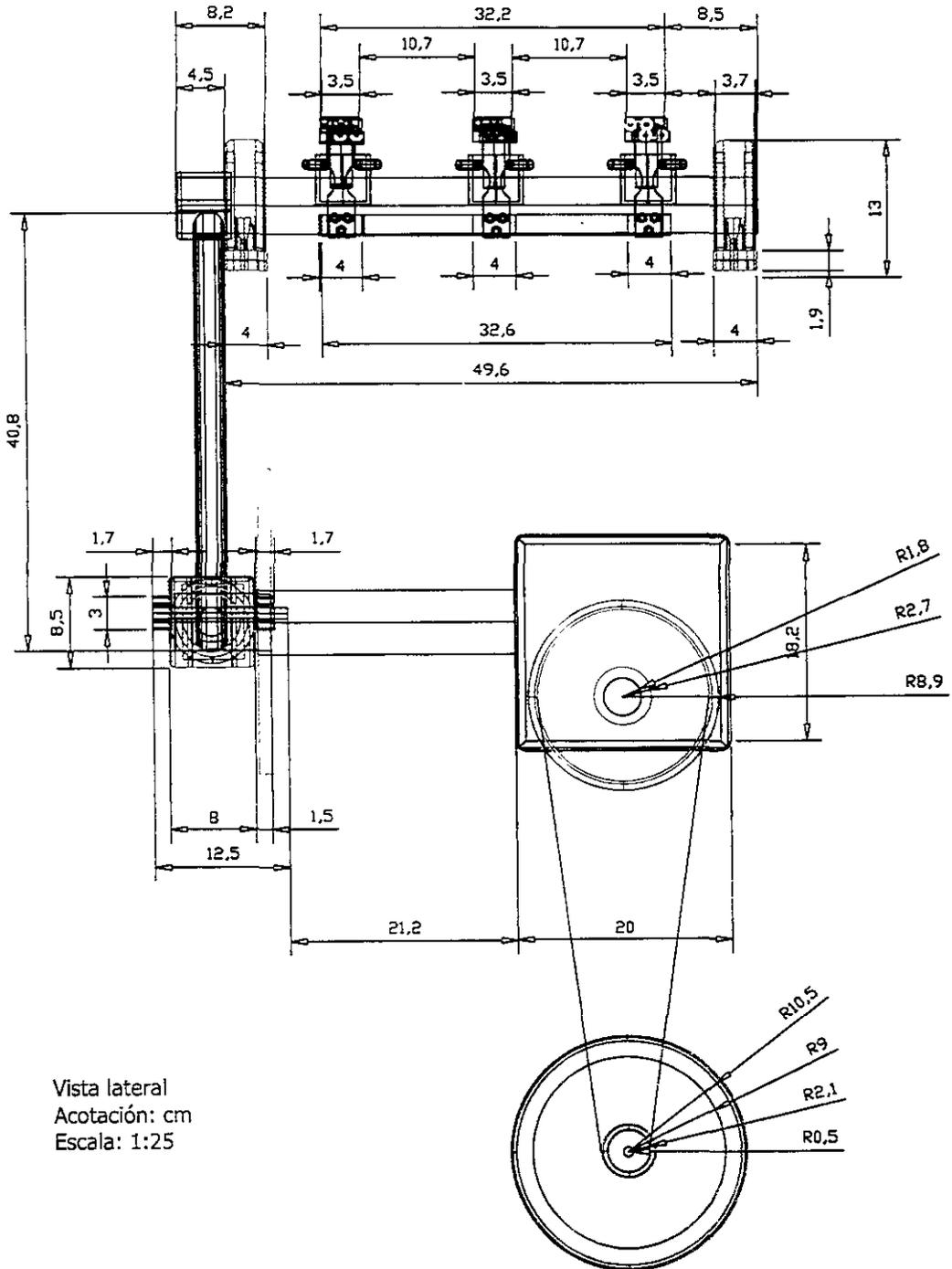
$$N = 4.48 \text{ años} \approx 4.5 \text{ años}$$

Para el un esfuerzo máximo flexionante de 180 MPa:

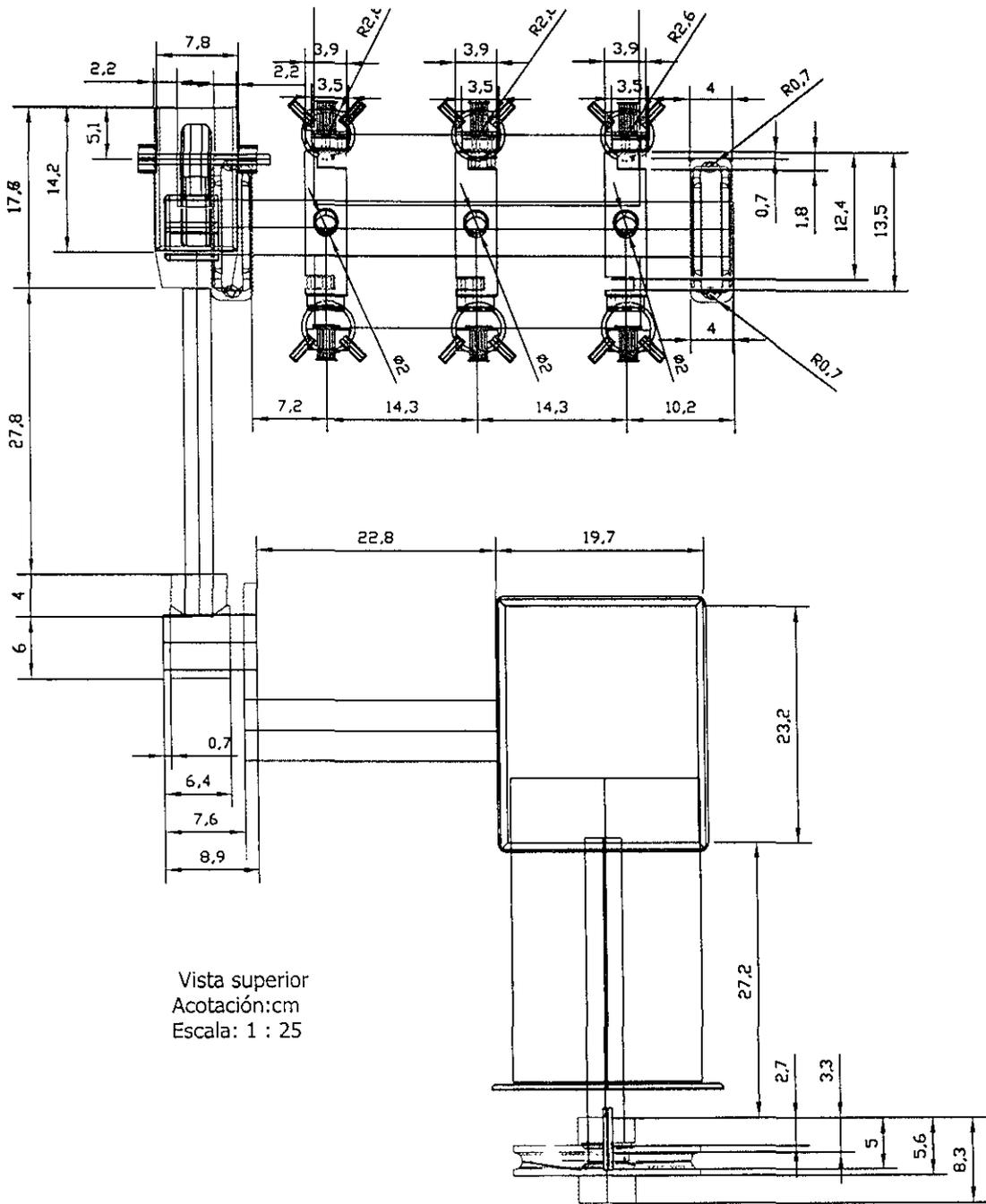
$$N = 2.3 \times 10^6 \text{ ciclos}$$

$$N \approx 0.5 \text{ años}$$

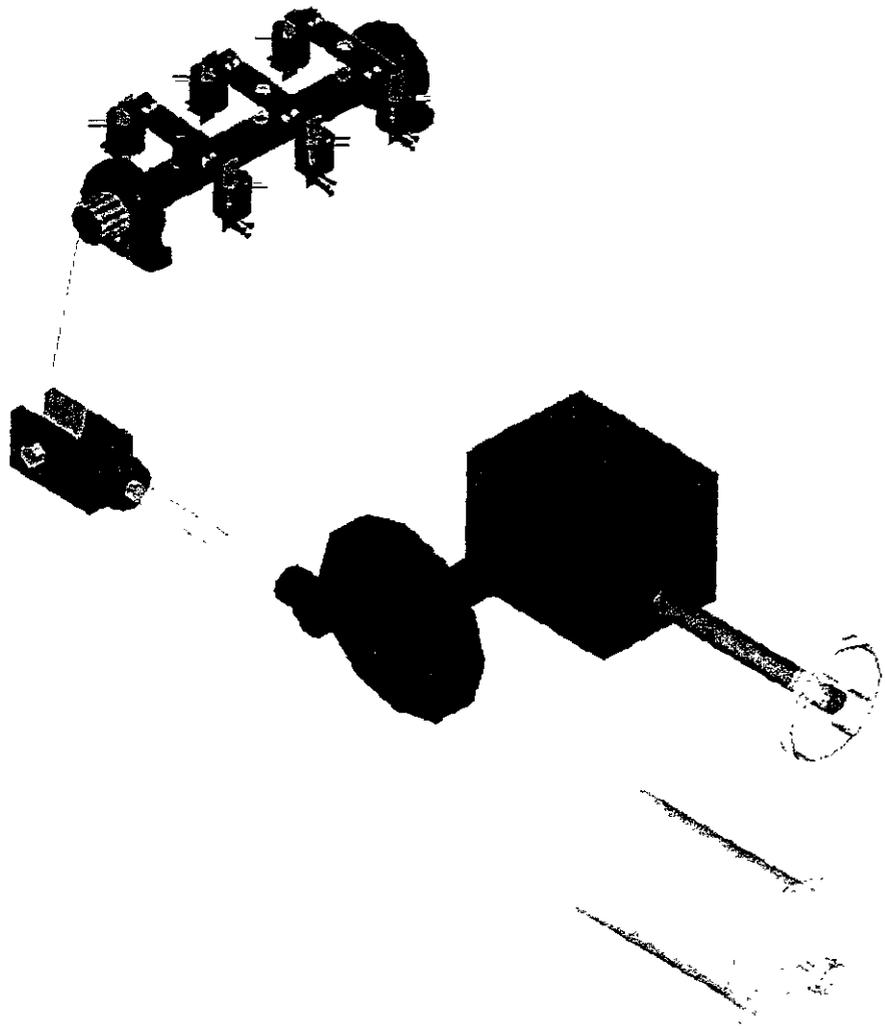




Vista lateral  
 Acotación: cm  
 Escala: 1:25



Vista superior  
 Acotación:cm  
 Escala: 1 : 25



# ANEXO V: EVALUACIÓN DE SENSITIZACIÓN DEL ACERO UNS S31603 UTILIZANDO LA TÉCNICA DE REACTIVACIÓN POTENCIODINÁMICA CON DOBLE CICLO

