

33



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

*201*

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA

SUSCEPTIBILIDAD A LA CORROSION BAJO TENSION DE UN ACERO UTILIZADO EN ALABES DE TURBINAS DE VAPOR

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE INGENIERO QUIMICO PRESENTA: JOSE MANUEL RAMIREZ MONTAÑO

UNAM FES ZARAGOZA



10 FEBRERO 1961 DE NUESTRA REPUBLICA

MEXICO, D.F.

1995

FALLA DE ORIGEN



## **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 está 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 NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS  
SUPERIORES \*ZARAGOZA\*

JEFATURA DE LA CARRERA  
DE INGENIERIA QUIMICA

OF/JU/082/040/95

C. JOSE MANUEL RAMIREZ MONTAÑO  
P R E S E N T E.

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado para el Examen Profesional, le comunico que la Jefatura a mi cargo ha propuesto la siguiente designación:

PRESIDENTE: IBQ. LORENZO ROJAS HERNANDEZ  
VOCAL: DR. JOSE GONZALO GONZALEZ RODRIGUEZ  
SECRETARIO: ING. ENRIQUE HILL FLORES  
SUPLENTE: ING. ROBERTO RAMIREZ TORRES  
SUPLENTE: ING. MARTHA FLORES BECERRIL

A T E N T A M E N T E  
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

México, D.F., 18 de agosto de 1995

  
ING. JOSE BENJAMIN BANGEL GRANADOS  
JEFE DE LA CARRERA

Irm

**Dedicatoria:** A mis padres y a mis hermanos porque siempre me han apoyado y por que han estado conmigo en todo momento animándome siempre a seguir adelante.

**Reconocimiento:** Al Dr. José Gonzalo González Rodríguez por su valiosa asesoría para el desarrollo de este trabajo.

**Agradecimiento:** Al Instituto de Investigaciones Eléctricas por las facilidades brindadas por el uso de sus instalaciones y a todas las personas que contribuyeron en la realización de este trabajo.

## Índice

	<b>Página</b>
<b>Resumen</b>	<b>i</b>
<b>Introducción</b>	<b>ii</b>
 <b>Capítulo I. Antecedentes</b>	
1.1 Definición de la corrosión	1
1.2 Aspectos electroquímicos	1
1.3 Formas de la corrosión	4
1.3.1 Corrosión uniforme	4
1.3.2 Corrosión galvánica	4
1.3.3 Corrosión por hendiduras	5
1.3.4 Corrosión por picadura	8
1.3.5 Corrosión intergranular	9
1.3.6 Lixiviación selectiva	9
1.3.7 Corrosión-erosión	10
1.3.8 Corrosión bajo esfuerzos	10
1.3.9 Corrosión-fatiga	11
1.4 Agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos	11
1.4.1 Factores ambientales	13
1.4.2 Termodinámica del agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos	14
1.4.3 Cinética del agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos	17
1.4.4 Mecanismos de propagación de la grieta	19
1.5 Evaluación del agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos	21
1.5.1 Prueba de velocidad lenta de deformación	21
1.5.2 Pruebas electroquímicas de polarización	24
1.5.3 Monitoreo por ruido electroquímico	25
1.5.4 Prueba de permeabilidad de hidrógeno	27
1.6 Agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos en álabes de turbinas de vapor	28
1.6.1 Material	28
1.6.2 Ambiente	31
1.6.2.1 Factores que influyen en la pureza del vapor	31
1.6.2.2 Concentración de impurezas	34
1.6.3 Esfuerzo	34
 <b>Capítulo II. Desarrollo Experimental</b>	
2.1 Pruebas de velocidad lenta de deformación	36
2.1.1 Material utilizado	36
2.1.2 Máquina de deformación	37
2.1.3 Celda de corrosión	37

2.1.4	Procedimiento	38
2.2	Pruebas electroquímicas de polarización potenciodinámica	39
2.2.1	Electrodo de trabajo	39
2.2.2	Celda de polarización	39
2.2.3	Procedimiento	40
2.3	Pruebas de permeabilidad de hidrógeno	41
2.3.1	Material	41
2.3.2	Celda y sistema de calentamiento	42
2.3.3	Equipo	42
<b>Capítulo III. Análisis y Discusión de Resultados</b>		
3.1	Introducción	43
3.2	Curvas esfuerzo-deformación	43
3.3	Curvas de polarización	44
3.4	Reducción en área	49
3.5	Ruido electroquímico	52
3.6	Micrografías	60
<b>Conclusiones</b>		64
<b>Referencias</b>		65

## Índice de Tablas

	<b>Página</b>
<b>Tabla 1.1</b>	<b>Serie galvánica en agua de mar a 25°C. 5</b>
<b>Tabla 1.2</b>	<b>Sistemas aleación-ambiente que exhiben agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos. 12</b>
<b>Tabla 1.3</b>	<b>Régimenes de velocidad de deformación crítica que promueven el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos en varios sistemas metal/ambiente. 23</b>
<b>Tabla 2.1</b>	<b>Composición química (% en peso) del acero utilizado. 36</b>
<b>Tabla 2.2</b>	<b>Soluciones empleadas en las pruebas de deformación. 38</b>
<b>Tabla 2.3</b>	<b>Soluciones utilizadas para las pruebas de polarización 40</b>

## Índice de Figuras

	<b>Página</b>
Figura 1.1	Reacciones electroquímicas que ocurren durante la corrosión del zinc en ácido clorhídrico libre de aire 2
Figura 1.2	Reacciones electroquímicas que ocurren durante la corrosión del zinc en ácido clorhídrico aereado 4
Figura 1.3	Corrosión por hendiduras-etapa inicial. 6
Figura 1.4	Corrosión por hendiduras-etapa posterior. 7
Figura 1.5	Proceso autocatalítico que ocurre en la corrosión por picadura. 9
Figura 1.6	Los tres factores necesarios para producir el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos. 12
Figura 1.7	Esquema de la grieta por corrosión bajo esfuerzos que muestra el transporte y las reacciones de corrosión. 14
Figura 1.8	Curva de polarización potenciodinámica y valores del potencial de electrodo en que se presenta el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos. 15
Figura 1.9	Diagrama potencial-pH para el hierro en agua a 25°C. 16
Figura 1.10	Relación entre la velocidad promedio de propagación de la grieta y la cinética de la oxidación en una superficie bajo deformación para varios sistemas aleación dúctil/ambiente acuoso. 18
Figura 1.11	Representación esquemática de la propagación de la grieta por el modelo de ruptura de la película. 20
Figura 1.12	Esquema que muestra el efecto de la velocidad de deformación en el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos y el agrietamiento inducido por el hidrógeno. 22
Figura 1.13	Curvas de polarización potenciodinámica para el acero Carbón-Manganeso en una solución 1N de Carbonato de Sodio + 1N de Bicarbonato de Sodio a 90°C que muestran los dominios de conducta predichos de las curvas. 25
Figura 1.14	Fluctuación en potencial de un sistema pasivo. 26
Figura 1.15	Fluctuaciones en potencial de un sistema sufriendo ruptura y reformación de la película pasiva. 26
Figura 1.16	Fluctuaciones en potencial de un sistema como en la figura 1.15 bajo condiciones más agresivas. 27
Figura 1.17	Fluctuaciones en potencial de un sistema sufriendo ataque general. 27
Figura 1.18	Mecanismos de ruta activa y de fragilización por hidrógeno en sistemas que presentan agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos (Acero inoxidable con 13% de Cr, templado y revenido). Respuesta del tiempo de fractura ( $t_f$ ) a la polarización anódica y catódica, respectivamente. 30
Figura 2.1	Esquema de la probeta utilizada para las pruebas de tensión. 37

<b>Figura 2.2</b>	<b>Máquina de velocidad lenta de deformación y arreglo experimental.</b>	<b>37</b>
<b>Figura 2.3</b>	<b>Arreglo experimental utilizado en las pruebas de polarización.</b>	<b>41</b>
<b>Figura 2.4</b>	<b>Celda de permeabilidad de hidrogeno</b>	<b>42</b>
<b>Figura 3.1</b>	<b>Efecto de la concentración de NaCl en la curva esfuerzo-deformación.</b>	<b>43</b>
<b>Figura 3.2</b>	<b>Efecto del pH de una solución con 20% en peso de NaCl en la curva esfuerzo-deformación</b>	<b>44</b>
<b>Figura 3.3</b>	<b>Efecto de la velocidad de barrido en las curvas de polarización anódica para una solución con 20% en peso de NaCl (pH=3).</b>	<b>45</b>
<b>Figura 3.4</b>	<b>Efecto de la velocidad de barrido en las curvas de polarización anódica para una solución con 20% en peso de NaCl (pH=5).</b>	<b>45</b>
<b>Figura 3.5</b>	<b>Efecto de la velocidad de barrido en las curvas de polarización anódica para una solución con 20% en peso de NaCl (pH=7)</b>	<b>45</b>
<b>Figura 3.6</b>	<b>Efecto de la velocidad de barrido en las curvas de polarización anódica para una solución con 20% en peso de NaCl (pH=11)</b>	<b>46</b>
<b>Figura 3.7</b>	<b>Efecto de la concentración de NaCl en las curvas de polarización generadas a una velocidad de 3 mV/min.</b>	<b>46</b>
<b>Figura 3.8</b>	<b>Efecto del pH de una solución con 20% en peso de NaCl en las curvas de polarización generadas a una velocidad de barrido de 3 mV/min.</b>	<b>47</b>
<b>Figura 3.9</b>	<b>Efecto de la concentración de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en las curvas de polarización generadas a una velocidad de 3 mV/min</b>	<b>47</b>
<b>Figura 3.10</b>	<b>Efecto de la concentración de NaOH en las curvas de polarización generadas a una velocidad de 15 mV/min</b>	<b>48</b>
<b>Figura 3.11</b>	<b>Efecto de la adición de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y de NaOH en una solución con 10% en peso de NaCl en las curvas de polarización generadas a una velocidad de 15 mV/min.</b>	<b>48</b>
<b>Figura 3.12</b>	<b>Influencia de la concentración de NaOH en el %R.A.</b>	<b>49</b>
<b>Figura 3.13</b>	<b>Influencia de la concentración de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en el %R.A.</b>	<b>49</b>
<b>Figura 3.14</b>	<b>Influencia de la concentración de NaCl con adiciones de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y de NaOH en el %R.A.</b>	<b>50</b>
<b>Figura 3.15</b>	<b>Influencia de la concentración de NaCl en el % R.A. y en la densidad de corriente de permeabilidad de hidrógeno</b>	<b>51</b>
<b>Figura 3.16</b>	<b>Influencia del pH de una solución con 20% en peso de NaCl en el %R.A. y en la densidad de corriente de permeabilidad de hidrógeno.</b>	<b>51</b>
<b>Figura 3.17</b>	<b>Influencia del sobrepotencial en el %R.A. y en la densidad de corriente de permeabilidad de hidrógeno</b>	<b>52</b>
<b>Figura 3.18</b>	<b>Ruido en potencial para el acero sometido a esfuerzos en una solución con 30% en peso de NaOH</b>	<b>54</b>
<b>Figura 3.19</b>	<b>Ruido en potencial para el acero sometido a esfuerzos en una solución con 20% en peso de NaCl (pH=7)</b>	<b>55</b>
<b>Figura 3.20</b>	<b>Ruido en potencial para el acero sometido a esfuerzos en una solución con 20% en peso de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	<b>56</b>
<b>Figura 3.21</b>	<b>Ruido en potencial para el acero sometido a esfuerzos en una solución con 3 5% en peso de NaCl y 5% en peso de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	<b>57</b>
<b>Figura 3.22</b>	<b>Fluctuaciones en potencial para el acero sometido a esfuerzos en una solución con 5% en peso de NaCl y 10% en peso de NaOH</b>	<b>58</b>

<b>Figura 3.23</b>	Fluctuaciones en potencial para el acero sometido a esfuerzos en una solución con 20% en peso de NaCl (pH=3).	59
<b>Figura 3.24</b>	Fluctuaciones en potencial para el acero en una solución con 20% en peso de NaCl (pH=3).	60
<b>Figura 3.25</b>	Micrografías de la probeta fracturada en una solución con 20% en peso de NaCl (pH=7)	60
<b>Figura 3.26</b>	Micrografía de la probeta fracturada en una solución con 20% en peso de NaCl (pH=7) a un sobrepotencial catódico de 50 mV que muestra agrietamiento intergranular por corrosión bajo esfuerzos.	61
<b>Figura 3.27</b>	Micrografía de la probeta fracturada en una solución con 20% en peso de NaCl (pH=7) a un sobrepotencial catódico de 100 mV que muestra agrietamiento intergranular por corrosión bajo esfuerzos.	61
<b>Figura 3.28</b>	Micrografía de la probeta fracturada en una solución con 20% en peso de NaCl (pH=7) a un sobrepotencial anódico de 50 mV que muestra agrietamiento intergranular por corrosión bajo esfuerzos.	62
<b>Figura 3.29</b>	Micrografía de la probeta fracturada en una solución con 20% en peso de NaCl (pH=7) a un sobrepotencial anódico de 100 mV que revela la presencia de microcavidades	62
<b>Figura 3.30</b>	Micrografías de la probeta fracturada en una solución con 20% en peso de NaCl (pH=3).	63
<b>Figura 3.31</b>	Micrografía de la probeta fracturada en una solución con 15% en peso de NaCl (pH=7) que muestra agrietamiento intergranular por corrosión bajo esfuerzos.	63

## **Resumen**

La susceptibilidad del acero inoxidable martensítico tipo 410 al agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos fue evaluada a 90°C en ambientes relacionados con las condiciones presentes en una turbina de vapor de baja presión utilizando la técnica de velocidad lenta de deformación. Los ambientes empleados incluyen soluciones de NaCl a distintas concentraciones, soluciones con 20% en peso de NaCl a distintos valores de pH bajo polarización anódica y catódica, soluciones de NaOH, soluciones de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y mezclas de NaCl con NaOH ó con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Los datos electroquímicos suplementarios (curvas de polarización potenciodinámica) también fueron generados. Las fluctuaciones en potencial libre de corrosión fueron registradas durante las pruebas de deformación para la caracterización del agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos. Los resultados de las pruebas de deformación indican que el material es susceptible al agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos en una solución con 15% de NaCl, en soluciones con 20% en peso de NaCl con valores de pH ácidos, en soluciones con 20% en peso de NaCl con pH neutro bajo potenciales controlados catódicamente y a un sobrepotencial anódico de 50 mV. Con los resultados de las pruebas de permeabilidad de hidrógeno y las micrografías de las probetas fracturadas se concluye que la fragilización por hidrógeno es la responsable del agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos.

## Introducción

La turbina de vapor es la máquina más simple y más eficiente para convertir grandes cantidades de energía calorífica en trabajo mecánico. Cuando el vapor se expande adquiere una velocidad alta y ejerce una fuerza en los álabes de la turbina. Las turbinas varían en capacidad desde unos kilowatts para unidades de una sola etapa hasta de 1,300 MW para unidades de múltiples etapas que comprenden turbinas de alta presión, de presión intermedia, y hasta de tres niveles bajos de presión. La presión del vapor y las condiciones de temperatura se rigen por la caldera y varían de 1.4 MPa (200 psi) para vapor saturado a más de 35 MPa (5000 psi) a 650°C (1200°F) para vapor sobrecalentado y supercrítico.

Las turbinas se construyen generalmente para un tiempo de vida de 25 a 40 años. Durante este tiempo, la corrosión y cualquier otro daño al material pueden acumularse y conducir a fallas prematuras. La corrosión generalmente resulta de una combinación de problemas tales como la calidad del agua, el diseño y la selección del material.

De 1971 a 1980, las turbinas de vapor contribuyeron con el 6.7% de los paros forzados en las plantas de los Estados Unidos<sup>1</sup> que tuvo un costo de 192 575 GW.h en más de 9000 paros. Los paros debidos a la corrosión fueron la mayor parte del total. Un estudio de aproximadamente 500 turbinas con capacidad mayor de 100 MW mostró que las fallas por corrosión ocurren entre 4 y 5% de las turbinas que operan cada año.<sup>2,3</sup> Considerando que toma un promedio de 4 años para que la corrosión resulte en una falla, casi el 20% de las turbinas de gran capacidad se encuentran bajo ataque.

Se ha estimado que las pérdidas por corrosión en los sistemas de generación de vapor tuvo un costo aproximado de \$1,500 millones de dólares del costo anual por corrosión de \$70,000 millones de dólares en los Estados Unidos en 1978;<sup>4</sup> las pérdidas actuales son de aproximadamente \$300 millones de dólares al año.<sup>5</sup> Agregando los costos estimados por la corrosión de discos, pernos, fuelles, y tubería, el costo total al año por la corrosión de una turbina en los Estados Unidos es aproximadamente \$600 millones de dólares. El costo por reemplazo de energía puede ser tanto como dos órdenes de magnitud mayor que por el reemplazo de las partes.

En una turbina de vapor, el vapor es contaminado por diferentes causas, las cuales incluyen fugas del condensador, fallas del desmineralizador, y agentes químicos para el tratamiento del agua. Debido a que la solubilidad de las sales en el vapor disminuye conforme la temperatura y la presión disminuyen, los límites de solubilidad se exceden en alguna etapa con la expansión del vapor en la turbina. Cuando la expansión del vapor en la turbina de baja presión alcanza el punto inicial de condensación (en la llamada línea de Wilson), lo cual generalmente ocurre en la penúltima (L-1, o la última menos uno) fila de álabes de la turbina, una alta concentración de impurezas en el vapor precipitan y se depositan en los álabes. Esto crea condiciones que originan formas de corrosión localizada tales como la corrosión fatiga, el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos y la corrosión por picadura. Para combatir estos problemas se han empleado medidas correctivas que incluyen el diseño y la selección adecuada del material, y el mejoramiento en la calidad del vapor.

Este trabajo de tesis consta de tres capítulos. El primer capítulo trata de los aspectos fundamentales de la corrosión y en particular de el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos. Además, se describen las técnicas utilizadas para la evaluación y caracterización de este último. Al final de este capítulo se menciona el problema del agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos en álabes de turbinas de vapor de baja presión. El objetivo de este trabajo fue evaluar la susceptibilidad del acero inoxidable martensítico tipo 410 al agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos en ambientes relacionados con las condiciones presentes en una turbina de vapor de baja presión utilizando las técnicas de velocidad lenta de deformación, microscopía óptica y electrónica, curvas de polarización potenciodinámica, ruido electroquímico y permeabilidad de hidrógeno. El desarrollo experimental se describe en el segundo capítulo. En el tercer capítulo se presentan los resultados de las pruebas realizadas como son: las curvas esfuerzo-deformación, curvas de polarización, reducción en área, señales de ruido electroquímico y micrografías. Estos resultados nos indican que el acero fue susceptible al agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos en soluciones ácidas con 20% en peso de NaCl y a sobrepotenciales catódicos, así como en una solución con 15% en peso de NaCl. Finalmente se presentan las conclusiones y las referencias bibliográficas.

# Capítulo I

## Antecedentes

### 1.1 Definición de la corrosión.

La corrosión es el resultado destructivo de la reacción química entre un metal o aleación de metal y su ambiente, los átomos de metal en la naturaleza están presentes en compuestos químicos (por ejemplo, minerales). La cantidad de energía necesaria para extraer metales a partir de minerales es emitida durante las reacciones que producen la corrosión. La corrosión devuelve al metal a su estado combinado en compuestos químicos que son similares o casi idénticos a los minerales de quienes los metales fueron extraídos.

Muchos materiales no metálicos, tales como cerámicos, consisten de metales que tienen su reactividad química satisfecha por la formación de enlaces con otros iones reactivos, tales como óxidos y silicatos. De este modo tales materiales son químicamente no reactivos, y se degradan por fallas físicas a altas temperaturas o por desgaste mecánico. Similarmente, los polímeros orgánicos (plásticos) son relativamente no reactivos porque tienen enlaces covalentes muy estables, principalmente entre átomos de carbono. La degradación de tales materiales no se define como corrosión.

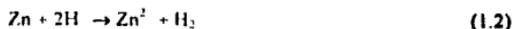
Esta definición de corrosión incluye la corrosión electroquímica en medios acuosos, sales fundidas, o en otros ambientes donde dos reacciones simultáneas incluyen la transferencia de electrones. La oxidación del metal libera electrones, que son aceptados por la reducción de otra sustancia tal como iones hidrógeno u oxígeno. Esta definición también incluye la destrucción de metales por oxidación a altas temperaturas en una reacción sólido-gas.

### 1.2 Aspectos electroquímicos.

La naturaleza electroquímica de la corrosión puede ilustrarse por el ataque al zinc con ácido clorhídrico. Cuando se coloca al zinc en ácido clorhídrico diluido, ocurre la siguiente reacción.

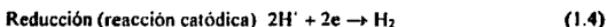
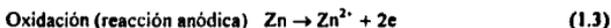


Esta ecuación puede escribirse en la forma simple.



Por consiguiente, el zinc reacciona con los iones de hidrógeno de la solución ácida para formar iones de zinc e hidrógeno gaseoso. Al examinar la ecuación anterior, se puede ver que durante la reacción, el zinc se oxida a iones de zinc y los iones de hidrógeno se

reducen a hidrógeno. Así la ecuación (1.2) puede dividirse por conveniencia en dos reacciones, la oxidación del zinc y la reducción de los iones de hidrógeno:



Una oxidación o reacción anódica se indica por un aumento en la valencia o por una producción de electrones. Una disminución en la valencia o el consumo de electrones significa una reducción o reacción catódica. Las ecuaciones (1.3) y (1.4) son reacciones parciales y ambas deben ocurrir simultáneamente y a la misma velocidad en la superficie del metal. Si esto no fuera cierto, el metal llegaría a ser espontáneamente cargado eléctricamente, lo cual es claramente imposible. Esto conduce a uno de los principios básicos más importantes de la corrosión: **durante la corrosión metálica la velocidad de oxidación es igual a la velocidad de reducción** (en términos de producción y consumo de electrones).

El concepto antes mencionado se ilustra en la figura (1.1). Un átomo de zinc es transformado en un ión de zinc y dos electrones. Estos electrones, que permanecen en el metal son inmediatamente consumidos durante la reducción de los iones de hidrógeno.

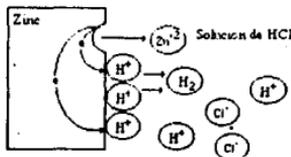


Figura 1.1 Reacciones electroquímicas que ocurren durante la corrosión del zinc en ácido clorhídrico libre de aire.

La corrosión del zinc en ácido clorhídrico es un proceso electroquímico. Esto es, cualquier reacción que pueda ser dividida en dos (o más) reacciones parciales de oxidación y reducción se conoce como reacción electroquímica. El dividir la corrosión u otras reacciones electroquímicas en reacciones parciales las hace más fáciles de entender.

Desde el punto de vista de los procesos parciales de oxidación y reducción, puede clasificarse a la corrosión en algunas reacciones generalizadas. La reacción anódica en cada reacción de corrosión es la oxidación de un metal a su forma iónica. Esto puede ser escrito en la forma general.



Existen varias reacciones catódicas diferentes que se encuentran con frecuencia en la corrosión metálica. Las más comunes son





La evolución del hidrógeno es una reacción catódica común ya que los medios ácidos se encuentran con frecuencia. La reducción del oxígeno también es muy común, debido a que cualquier solución acuosa en contacto con el aire es capaz de producir esta reacción. La reducción del ión metálico y la deposición del metal son reacciones menos comunes y se encuentran con mayor frecuencia en corrientes de proceso químico.

Durante la corrosión, más de una reacción de oxidación y de reducción puede ocurrir. Considere la corrosión del zinc en ácido clorhídrico aerado. Dos reacciones catódicas son posibles: la evolución del hidrógeno y la reducción del oxígeno. Esto se ilustra en la figura (1.2). En la superficie del zinc hay dos reacciones de consumo de electrones. Puesto que las velocidades de oxidación y de reducción deben ser iguales, el aumento en la velocidad de reducción total causa un incremento en la velocidad de la solución de zinc. Por consiguiente, las soluciones ácidas que contengan oxígeno disuelto serán más corrosivas que las soluciones ácidas libres de aire. La reducción de oxígeno simplemente proporciona un nuevo medio para la disposición de electrones.

Debido a que las reacciones anódicas y catódicas que ocurren durante la corrosión son mutuamente dependientes, es posible reducir la corrosión al reducir las velocidades de cualquiera de las dos reacciones. En el caso antes mencionado, la reducción del oxígeno se elimina al remover el oxígeno disuelto en la solución acuosa.

Si la superficie del metal es recubierta con pintura u otra película no conductora, se reducirán las velocidades de las reacciones anódicas y catódicas y la corrosión será retardada. Un inhibidor de la corrosión es un sustancia que cuando se agrega en pequeñas cantidades a un medio corrosivo reduce su corrosividad. La función de los inhibidores de la corrosión es interferir con cualquiera de las reacciones anódica o catódica. Muchos de estos inhibidores son compuestos orgánicos cuya función es formar una película en la superficie del metal.

Es obvio que debe mantenerse una buena conductividad en el metal y el electrolito durante la reacción de corrosión. No es práctico aumentar la resistencia eléctrica del metal, puesto que los sitios de las reacciones anódicas y catódicas no son conocidos, ni son predichos. Sin embargo, es posible aumentar la resistencia eléctrica del electrolito o medio corrosivo y de tal modo reducir la corrosión. El agua muy pura es mucho menos corrosiva que el agua impura o natural. La baja corrosividad del agua de alta pureza se debe principalmente a su alta resistencia eléctrica.

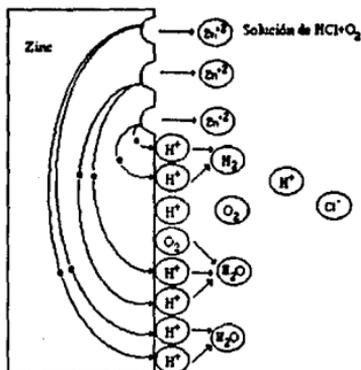


Figura 1.2 Reacciones electroquímicas que ocurren durante la corrosión del zinc en ácido clorhídrico aerado.

### 1.3 Formas de la corrosión.

A través de los años, los científicos e ingenieros de la corrosión han reconocido que la corrosión se manifiesta en formas que tienen ciertas similitudes y por lo tanto pueden ser clasificadas en grupos específicos. Una clasificación que se basa en la apariencia del metal corroído es la siguiente:

#### 1.3.1 Corrosión Uniforme.

La corrosión uniforme es la forma más común de corrosión. Esta forma de corrosión se caracteriza por una velocidad de corrosión similar en todos los puntos de la superficie expuesta. Dando como resultado la remoción de capas metálicas sucesivas y el adelgazamiento progresivo del componente metálico. Por ejemplo, un pedazo de acero o de zinc sumergido en ácido sulfúrico se disolverá normalmente a una velocidad uniforme sobre la superficie total.

#### 1.3.2 Corrosión Galvánica.

La corrosión galvánica ocurre cuando un metal o aleación se acopla eléctricamente a otro metal o a un no metal conductor en el mismo electrolito. Los tres componentes esenciales son:

- Materiales que posean diferentes potenciales en la superficie
- Un electrolito común
- Una ruta eléctrica común

Durante el acoplamiento galvánico, la corrosión del metal menos resistente a la corrosión aumenta y la superficie llega a ser anódica, mientras que la corrosión del metal más resistente a la corrosión disminuye y la superficie llega a ser catódica. La fuerza motriz para la corrosión o el flujo de corriente es el potencial desarrollado entre los distintos metales.

La diferencia de potencial entre los distintos metales o aleaciones causa el flujo de electrones entre ellos cuando se acoplan en una solución conductora. La dirección del flujo, y por lo tanto el comportamiento galvánico, depende de qué metal o aleación es más activo. Así, el metal o aleación más activo llega a ser anódico, y el metal o aleación más noble llega a ser catódico en el acoplamiento.

**Serie galvánica.** Una serie galvánica es un arreglo de metales y aleaciones de acuerdo a sus potenciales medidos en un electrólito específico. La serie galvánica permite a uno determinar qué metal o aleación en un acoplamiento galvánico es más activo. En algunos casos, la separación entre los dos metales o aleaciones en la serie galvánica da una indicación de la probable magnitud del efecto corrosivo.

El potencial de un metal o aleación es afectado por factores ambientales. Las películas de productos de corrosión y otros cambios en la composición de la superficie pueden ocurrir en algunos ambientes; por lo tanto, ni un valor puede ser dado para un metal o aleación particular. Esto requiere que una serie galvánica sea medida en cada ambiente de interés. Comúnmente la serie galvánica ha sido construida a partir de medidas en agua de mar, como se muestra en la tabla 1.1.

**Tabla 1.1 Serie galvánica en agua de mar a 25 °C.**

---

**Extremo corroído (anódico, o activo)**

Magnesio y sus aleaciones

Zinc

Cadmio

Acero inoxidable tipo 410 (activo)

Plomo

Estaño

Acero inoxidable tipo 410 (pasivo)

Plata

Titanio

Grafito

Oro

Platino

---

**Extremo protegido (catódico, o noble)**

---

### 1.3.3 Corrosión por hendiduras.

La corrosión por hendiduras es una forma de corrosión localizada que procede a una velocidad rápida en una fisura angosta o hendidura expuesta a un agente corrosivo. La corrosión inicia porque la concentración de oxígeno dentro de la hendidura es menor que la del área circundante. El área exterior tiene mayor concentración de oxígeno y llega a ser

la región catódica predominante. La disolución anódica ocurre en la hendidura donde el electrolito se encuentra estancado. Una vez que inicia el ataque, el área en la hendidura se vuelve más agresiva por causa de la disminución del pH y el aumento en la concentración del electrolito.

Las hendiduras que resultan en este tipo de corrosión pueden formarse entre dos piezas de metal yuxtapuestas o entre un metal y un no-metal. También pueden formarse por la presencia de depósitos superficiales tales como arena, suciedad, productos de corrosión, y otros sólidos.

Para funcionar como un sitio de corrosión, una hendidura debe ser bastante ancha para permitir la entrada del líquido pero lo suficientemente angosta para mantener una zona estancada.

**Mecanismo.** Para ilustrar el mecanismo de la corrosión por hendiduras considere la sección de una placa remachada de metal M sumergida en agua de mar aireada (pH 7) como se muestra en la figura 1.3. La reacción total incluye la disolución del metal y la reducción del oxígeno a iones hidróxido.

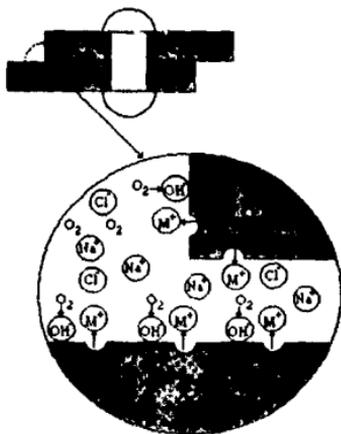


Figura 1.3 Corrosión por hendiduras- etapa inicial

Inicialmente, estas reacciones ocurren uniformemente sobre la superficie total, incluyendo el interior de la hendidura. La conservación de la carga se mantiene en el metal y en la solución. Cada electrón producido durante la formación de un ión metal es

inmediatamente consumido por la reacción de reducción del oxígeno. También un ión hidróxido es producido por cada ión metal en la solución. Después de un corto intervalo de tiempo, el oxígeno dentro de la hendidura es agotado por causa de la convección restringida, de modo que la reducción del oxígeno cesa en esta área. Esto, por sí mismo, no causa algún cambio en la conducta de la corrosión. Puesto que el área dentro de una hendidura es usualmente muy pequeña comparada con el área externa, la velocidad total de reducción de oxígeno permanece casi igual. Por consiguiente, la velocidad de corrosión dentro y fuera de la hendidura permanece igual.

El agotamiento de oxígeno tiene una importante influencia directa, la cual llega a ser más pronunciada al aumentar el tiempo de exposición. Después de que el oxígeno es agotado, no ocurre alguna reducción de oxígeno adicional, aunque la disolución del metal M continúa como se muestra en la figura 1.4. Esto tiende a producir un exceso de carga positiva en la solución ( $M^+$ ), el cual es necesariamente balanceado por la migración de iones cloruro dentro de la hendidura. Esto resulta en una concentración aumentada del cloruro de metal dentro de la hendidura. Con excepción de los metales alcalinos (por ejemplo, sodio y potasio), las sales de metal, incluyendo cloruros y sulfatos, se hidrolizan en agua:

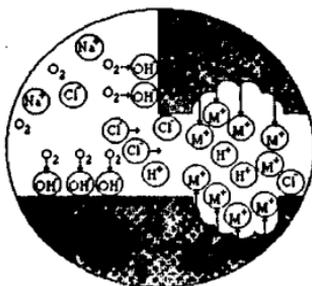


Figura 1.4 Corrosión por hendiduras-etapa posterior

La ecuación muestra que una solución acuosa de un cloruro de metal típico se disocia en un hidróxido insoluble y en un ácido libre. Por razones que aún no se entienden, los iones cloruro e hidrógeno aceleran las velocidades de disolución de la mayoría de los metales y aleaciones. Estos iones están presentes en la hendidura como el resultado de la migración y la hidrólisis, y en consecuencia la velocidad de disolución de M aumenta, como se indica en la figura 1.4. Este aumento en la disolución causa un aumento en la emigración, y el resultado es un proceso rápidamente acelerado, o autocatalítico. Se ha observado que el fluido dentro de hendiduras expuestas a soluciones de cloruro de sodio diluidas y neutras contiene de 3 a 10 veces más cloruro que la solución y posee un pH de 2 a 3. Debido a que la corrosión dentro de las hendiduras aumenta, la velocidad de

reducción del oxígeno en las superficies también aumenta, como se muestra en la figura 1.4. Esto protege catódicamente las superficies externas. De modo que durante la corrosión por hendiduras el ataque es localizado dentro de las áreas protegidas, mientras que la superficie restante sufre poca corrosión ó no se corroe.

### 1.3.4 Corrosión por picadura.

La corrosión por picadura es una de las formas más insidiosas de ataque. Toma lugar en áreas pequeñas y discretas donde la pérdida total de peso en el metal es insignificante. La picadura se desarrolla en un sitio anódico localizado en la superficie y continúa creciendo debido a una gran área catódica que rodea al ánodo. A menudo, altas concentraciones de cloruros de metal se desarrollan dentro de la picadura y se hidrolizan para producir un ambiente con un pH ácido. Esta solución permanece estancada, y tiene un alto contenido de sal y una baja concentración de oxígeno. Las reacciones dentro de la picadura llegan a ser autocatalíticas con muy poca tendencia a ser suprimidas, y finalmente causan la perforación del metal.

**Mecanismo.** Se afirma que las picaduras comienzan por la ruptura de una película pasiva en la superficie del metal.<sup>7</sup> La ruptura es seguida por la formación de una celda electrolítica. El ánodo de esta celda es una área diminuta de metal activo, y el cátodo es una área considerable de metal pasivo. La gran diferencia de potencial característica de esta celda activa-pasiva (por ejemplo, aproximadamente 0.5 V para aceros inoxidables serie 300) explica el flujo considerable de corriente con la rápida corrosión en el ánodo. El metal pasivo resistente a la corrosión que rodea al ánodo y la propiedad de activación de los productos de corrosión dentro de la picadura explican la tendencia de la corrosión a penetrar el metal en vez de extenderse a lo largo de la superficie.

Una vez que inician las picaduras, continúan creciendo por un proceso autocatalítico; esto es, los procesos de corrosión dentro de una picadura producen condiciones que son estimulantes y necesarias para la continua actividad de la picadura. Este proceso es ilustrado esquemáticamente en la figura 1.5. El crecimiento de la picadura está controlado por la velocidad de depolarización en las áreas del cátodo. En agua de mar, el control está determinado por la cantidad y disponibilidad de oxígeno disuelto.

Se cree que la propagación de las picaduras incluye la disolución del metal y la conservación de un alto grado de acidez en el fondo de la picadura por la hidrólisis de los iones de metal disueltos. La reacción de disolución anódica del metal en el fondo de la picadura ( $M \rightarrow M^{n+} + ne$ ) es balanceada por la reacción catódica en la superficie adyacente ( $O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$ ). La concentración aumentada de  $M^{n+}$  dentro de la picadura resulta en la migración de iones cloruro ( $Cl^-$ ) para mantener la neutralidad. El cloruro de metal formado,  $M^+ Cl^-$ , es hidrolizado por el agua a el hidróxido y el ácido libre ( $M^+ Cl^- + H_2O \rightarrow MOH + H^+ Cl^-$ ). La generación de este ácido disminuye los valores de pH en el fondo de la picadura (pH aproximadamente 1.5 a 1.0), mientras que el pH de la solución en el exterior de la picadura permanece neutro.

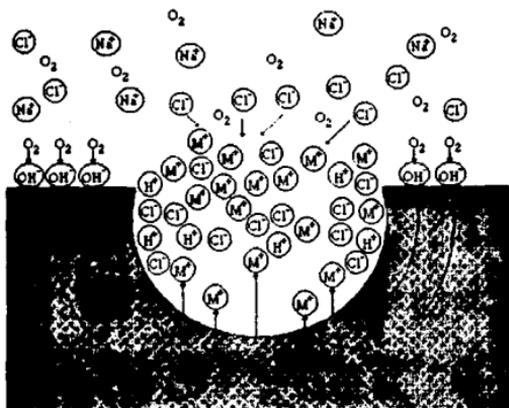


Figura 1.5 Proceso autocatalítico que ocurre en la corrosión por picadura.

### 1.3.5 Corrosión intergranular.

La corrosión intergranular ocurre cuando la corrosión es localizada en los límites de grano. A menudo, esta corrosión localizada conduce al desalojo de granos individuales y a un asperamiento de la superficie afectada.

La corrosión intergranular toma lugar cuando la velocidad de corrosión en las áreas del límite de grano excede a la de los interiores del grano. Esta diferencia en la velocidad de corrosión es generalmente el resultado de diferencias en la composición entre el límite de grano y el grano mismo.

Las diferencias en la velocidad de corrosión pueden ser causadas por varias reacciones. Una fase puede precipitar en un límite de grano y agotar la matriz de un elemento que afecta su resistencia a la corrosión. Una fase del límite de grano puede ser más reactiva que la matriz. Varios átomos de soluto pueden segregarse en los límites de granos y acelerar la corrosión localmente.

### 1.3.6 Lixiviación selectiva.

La lixiviación selectiva es un proceso de corrosión en el que un constituyente de una aleación es preferencialmente removido, dejando atrás una estructura residual alterada.

A pesar de que se han hecho numerosos intentos para clarificar los mecanismos de la lixiviación selectiva, dos teorías son las más comunes. En la primera, dos metales en una aleación son disueltos, y uno se vuelve a depositar en la superficie. En la segunda teoría,

un metal es selectivamente disuelto a partir de una aleación, dejando un residuo poroso de las especies más nobles.

Sin importar el mecanismo, el metal en el área afectada llega a ser poroso y pierde mucha resistencia mecánica, dureza, y ductibilidad. La fractura puede ser repentina e inesperada debido a que los cambios en la dimensión no siempre ocurren y algunas veces la corrosión parece ser superficial, aunque el ataque selectivo puede haber dejado solamente una pequeña fracción del espesor original de la parte no afectada.

La dezincificación es la forma más común de lixiviación selectiva. En la dezincificación del bronce, la remoción del zinc deja una capa relativamente débil y porosa de cobre y óxido de cobre. Hay dos tipos generales de dezincificación, y ambos son fácilmente reconocibles. Uno de ellos se refiere a la remoción del zinc que ocurre en áreas localizadas; las áreas circundantes son usualmente no afectadas o sólo ligeramente corroídas. En el otro tipo, el zinc es removido uniformemente de la superficie total.

### 1.3.7 Corrosión-erosión.

La corrosión-erosión es la aceleración o aumento en la velocidad de deterioro de un metal debido a el movimiento relativo entre un fluido corrosivo y la superficie del metal. Generalmente este movimiento es bastante rápido, y los efectos del desgaste mecánico o abrasión están presentes. El metal puede ser removido de la superficie como iones disueltos, o formar productos de corrosión sólidos que son mecánicamente barridos de la superficie del metal.

La mayoría de los metales y aleaciones son susceptibles al daño por corrosión-erosión. Muchos dependen de el desarrollo de una película superficial de alguna clase para su resistencia a la corrosión. La corrosión-erosión resulta cuando estas superficies protectoras son dañadas o desgastadas y el metal o aleación es atacado a una velocidad rápida.

### 1.3.8 Corrosión bajo esfuerzos.

El agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos se refiere al agrietamiento causado por la presencia simultánea de un esfuerzo de tensión, un medio corrosivo específico y un material susceptible.

Durante el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos, el metal o aleación sufre poco ataque en su superficie mientras que finas grietas progresan a través de él. Este fenómeno de agrietamiento tiene serias consecuencias puesto que puede ocurrir a esfuerzos en el rango del esfuerzo de diseño.

Las grietas por corrosión bajo esfuerzo dan la apariencia de una fractura mecánica frágil, cuando, en realidad, son el resultado de procesos de corrosión locales. Existen dos tipos de agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos, el intergranular y el transgranular. El agrietamiento intergranular procede a lo largo de los límites de grano, mientras que el agrietamiento transgranular avanza a través de los granos. El agrietamiento procede generalmente perpendicular a la dirección del esfuerzo aplicado.

### 1.3.9 Corrosión-fatiga.

La corrosión-fatiga ocurre en metales como resultado de la acción combinada de un esfuerzo cíclico y un ambiente corrosivo. La corrosión-fatiga depende de las interacciones entre la carga, el ambiente, y los factores metalúrgicos. Para un material dado, la resistencia a la fatiga (o vida de fatiga a un valor de esfuerzo máximo dado) generalmente disminuye en la presencia de un ambiente agresivo. El efecto varía ampliamente, dependiendo principalmente de la combinación particular metal-ambiente. El ambiente puede afectar la probabilidad de iniciación de la grieta por fatiga, la velocidad del desarrollo de la grieta por fatiga, o ambas. Un ambiente agresivo puede promover la iniciación de la grieta y puede acortar la vida por fatiga de la estructura.

### 1.4 Agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos.

El agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos es un fenómeno de fractura causado por la acción combinada de un esfuerzo de tensión, una aleación susceptible, y un ambiente corrosivo. Las visibles manifestaciones del agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos son grietas que crean la impresión de una inherente fragilidad en el material, debido a que las grietas se propagan con poca deformación plástica macroscópica. Un metal que sufre agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos se caracteriza generalmente por sus valores mecánicos típicos (esfuerzo de cedencia y esfuerzo último a la tensión), y con la excepción de la región agrietada, el metal tiene una apariencia normal.

Muchas aleaciones tienen alta probabilidad de ser susceptibles al agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos en al menos un ambiente. Sin embargo, esto no ocurre en todos los ambientes. Además, un ambiente que causa el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos en una aleación puede no causarlo en otra aleación. La variación de la temperatura, el grado de aereación, y/o la concentración de las especies iónicas puede cambiar a un ambiente inerte en uno que cause el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos. También, una aleación puede ser inmune en un tratamiento térmico y susceptible en otro. Como resultado la lista de todas las combinaciones posibles aleación-ambiente que causan el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos se está expandiendo continuamente, y las posibilidades son virtualmente infinitas. Una lista parcial de algunas de las combinaciones aleación-ambiente comúnmente observadas se presenta en la tabla 1.2.

Tal vez el factor más crítico de recordar que concierne al agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos es que los tres factores necesarios para producirlo deben estar presentes simultáneamente. La eliminación de alguno de estos factores o la reducción de uno de estos factores por debajo de algún nivel umbral elimina el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos. Las tres condiciones necesarias para el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos son

- Un material susceptible
- Un esfuerzo de tensión (aplicado o residual)
- Un ambiente corrosivo (un ambiente que pueda proporcionar la fuerza motriz química para la reacción de corrosión)

**Tabla 1.2 Sistemas aleación-ambiente que exhiben agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos.**

Aleación	Ambiente
Acero al Carbón	Nitrato caliente, hidróxido, y soluciones de bicarbonato/carbonato
Aceros de alta resistencia	Electrólitos acuosos, particularmente cuando contienen $H_2S$
Aceros inoxidables austeníticos	Soluciones concentradas y calientes de cloruro
Aleaciones con alto contenido de Níquel	Vapor de alta pureza
Bronce $\alpha$	Soluciones amoniacales
Aleaciones de Aluminio	Soluciones acuosas de $Cl^-$ , $Br^-$ , y $I^-$
Aleaciones de Titanio	Soluciones acuosas de $Cl^-$ , $Br^-$ , y $I^-$ ; líquidos orgánicos, $N_2O_4$
Aleaciones de Magnesio	Soluciones acuosas de $Cl^-$
Aleaciones de Zirconio	Soluciones acuosas de $Cl^-$ ; líquidos orgánicos; $I_2$ a $350^\circ C$

Este concepto se ilustra en la figura 1.6, en la cual la pequeña región que consiste de las áreas de tres círculos traslapados representa el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos. Si un círculo es eliminado o reducido lo suficiente, la susceptibilidad al agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos es reducida. El valor de esta representación es la evidencia de que existen tres métodos obvios para combatir el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos:

- Reduciendo el esfuerzo por debajo de algún valor umbral mediante nuevos diseños o técnicas de procesamiento
- Eliminando o reduciendo la severidad del ambiente corrosivo
- Cambiando el material susceptible al usar un material distinto, adiciones de aleación, recubrimientos, o tratamiento térmico



**Figura 1.6** Los tres factores necesarios para producir el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos (SCC).

El agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos puede proceder a través de un material en dos formas, intergranular o transgranular. En algunos casos se presentan las

dos formas simultáneamente, y en otros puede presentarse un cambio de una forma a la otra. El agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos intergranular y el transgranular a menudo ocurren en la misma aleación, dependiendo del ambiente o de la microestructura.

El agrietamiento usualmente procede en dirección perpendicular al esfuerzo de tensión. Otra característica del agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos es que la grieta es generalmente bastante estrecha; lo cual indica la ausencia de una deformación plástica macroscópica. Las grietas también varían en el grado de ramificación. En numerosos casos, las grietas se caracterizan por la ausencia de ramificaciones, pero en algunos casos, exhiben múltiples ramificaciones. Esta dependencia también es una función del ambiente, de la intensidad del esfuerzo en la punta de la grieta, y de la microestructura.

El aumento en el nivel de esfuerzos disminuye el tiempo para la iniciación de la grieta, esto es, el tiempo para que la grieta se propague a una mínima profundidad (por ejemplo, una profundidad de 25  $\mu\text{m}$ ). Es importante recordar que debe ser usado un valor umbral con considerable precaución debido a que las condiciones ambientales pueden cambiar durante la operación.

Los esfuerzos de tensión requeridos para causar el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos son pequeños, y son generalmente menores que el esfuerzo de cedencia. Los esfuerzos pueden ser externamente aplicados, o residuales. Sin embargo, los esfuerzos residuales de compresión pueden ser usados para prevenir este fenómeno.

#### 1.4.1 Factores ambientales.

Los efectos ambientales en el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos se resumen con frecuencia al listar las combinaciones aleación-ambiente en los que se ha observado, tal como se muestran en la tabla 1.2. En años recientes, el número de combinaciones ha aumentado. Sumando a esta lista la observación del agrietamiento transgranular por corrosión bajo esfuerzos del cobre, el agrietamiento intergranular por corrosión bajo esfuerzos de metales puros tales como el hierro y el níquel, y el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos de materiales en agua de alta pureza en la ausencia de iones específicos

Las listas tales como las que se presentan en la tabla 1.2 pueden ser útiles en la selección de materiales para un diseño que incluya la presencia de ambientes corrosivos, debido a que pueden llevar al ingeniero de materiales a buscar información más específica de los materiales y ambientes en cuestión. Sin embargo, tales listas pueden ser también engañosas porque las condiciones en servicio pueden diferir marcadamente de aquellas en las cuales la susceptibilidad fue determinada. Debido a que el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos depende de la composición química y microestructura de la aleación, de los parámetros de carga, y de factores ambientales específicos tales como el potencial de oxidación y el pH, estas listas deberían usarse solamente como referencia.

Una completa descripción del agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos debe tratar los requerimientos termodinámicos y los aspectos cinéticos del agrietamiento. El conocimiento de las condiciones termodinámicas servirá para determinar si es factible el agrietamiento; la información cinética describe la velocidad a la cual se propagan las grietas.

### 1.4.2 Termodinámica del agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos.

Las condiciones termodinámicas para el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos asistido anódicamente son que la disolución u oxidación del metal y su disolución en el electrolito deba ser termodinámicamente posible y que una película protectora, tal como un óxido o una sal, deba ser termodinámicamente estable. La primera condición llega a ser un requerimiento porque, sin la oxidación, el avance de la grieta por disolución no sería posible. Que un proceso sea controlado por la disolución anódica no indica que la extensión de la grieta sea la suma total de coulombios de carga intercambiados en la punta de la grieta. Existen procesos de avance de la grieta en los cuales el avance de la grieta está controlado por la disolución anódica pero la longitud total de la grieta es mayor de la que podría ser explicada por la transferencia total de carga. No obstante, es importante notar que si el proceso de avance de la grieta es iniciado y controlado por la disolución anódica, la velocidad del crecimiento de la grieta será cero si la densidad de corriente anódica es cero y aumentará al aumentar la densidad de corriente.

El requerimiento termodinámico de la simultánea formación de la película y de la oxidación para el crecimiento de la grieta por corrosión bajo esfuerzos puede entenderse a partir del diagrama que se muestra en la figura 1.7, en la cual la relación de las corrientes de corrosión de las paredes en relación a las de la punta de la grieta es el parámetro crítico. Esta relación debe ser menor de 1 para que una grieta se propague; de otra manera, la grieta se despuntará, o la solución en la punta de la grieta se saturará. La iniciación de la grieta puede también estar controlada por esta relación, debido a que una picadura con una alta velocidad de corrosión en la pared se ensanchará tan rápido o más rápido de lo que penetrará, dando como resultado la corrosión general en vez del crecimiento de la grieta. Se cree que la actividad en las paredes de la grieta relacionada con la punta de la grieta es una consecuencia de la mayor deformación dinámica en la punta que a lo largo de las paredes.

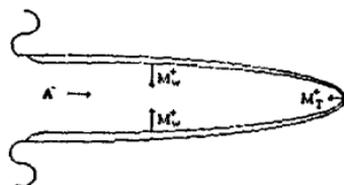


Figura 1.7 Esquema de la grieta por corrosión bajo esfuerzos que muestra el transporte y las reacciones de corrosión. A representa los aniones cargados negativamente que migran a la punta de la grieta,  $M_w$  representa los iones de metal que entran a la solución en la grieta desde las paredes de la grieta, y  $M_T$  que entran a la solución en la grieta desde la punta de la grieta.

El requerimiento termodinámico de la formación simultánea de la película y la oxidación del material conduce a la identificación de potenciales críticos para la presencia

o ausencia del agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos. Un ejemplo de estos potenciales críticos se muestra en la figura 1.8 para un material que forma una película pasiva tal como el acero inoxidable. Las zonas 1 y 2 son aquellas en las cuales el crecimiento transgranular de la grieta por corrosión bajo esfuerzos es más probable que ocurra; el crecimiento intergranular de la grieta por corrosión bajo esfuerzos puede ocurrir en un amplio rango de potenciales además de esas dos zonas. El agrietamiento transgranular por corrosión bajo esfuerzos ocurre en la zona 1 porque el material está en la transición de la corrosión activa y la formación de la película pasiva tal que las condiciones simultáneas para la formación de la película en las paredes de la grieta y la corrosión en la punta de la grieta están presentes. Una condición similar existe en la zona 2, con el factor adicional de que esos potenciales están en o encima del potencial de picado de modo que las grietas puedan iniciarse por picado.

El agrietamiento intergranular por corrosión bajo esfuerzos ocurre en un amplio rango de potenciales además de las dos zonas, porque las heterogeneidades químicas en el límite de grano producen una respuesta electroquímica diferente con respecto a la mayor parte del material. Por consiguiente, las paredes pasivas de la grieta y las puntas activas de la grieta pueden resultar en el rango de potencial desde la zona 1 hasta la zona 2.

La identificación de potenciales críticos para el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos ha conducido al uso de métodos electroquímicos para la estimación de la susceptibilidad a la corrosión bajo esfuerzos. Las zonas 1 y 2 son identificadas al determinar las curvas potencial vs corriente, como se muestra en la figura 1.8. Las formas de estas curvas determinadas a velocidades de polarización alta y baja también son usadas para indicar potenciales en los cuales ocurren las condiciones simultáneas de formación de la película y la oxidación del metal.

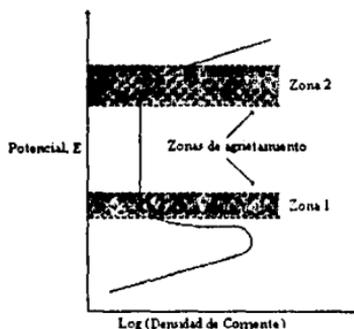


Figura 1.8 Curva de polarización potenciodinámica y valores del potencial de electrodo en que se presenta el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos

**Aplicación de los diagramas de Pourbaix.** Los potenciales críticos para el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos pueden también estar relacionados con los

diagramas de estabilidad de potencial vs pH, debido a que estos diagramas describen las condiciones en las que ocurrirán la formación de la película y la oxidación del metal. Con el uso del diagrama potencial-pH para el hierro en agua a 25 °C como se muestra en la figura 1.9, pueden ilustrarse los efectos del cambio en el pH y en la concentración de oxígeno. Una disminución en el pH de 9 a 6 a un potencial de -0.2 V (medido con respecto a el electrodo estándar de hidrógeno) cambia al hierro de una región de estabilidad simultánea y la corrosión activa, el pH crítico sería de 7, con la disminución de la susceptibilidad a mayores valores de pH por causa del aumento en la estabilidad de la película y a menores valores de pH por causa de la disminución en la estabilidad de la película y el aumento de la corrosión general. Los cambios en la concentración de oxígeno generalmente alteran el potencial del electrodo, al aumentar la concentración de oxígeno las condiciones oxidantes aumentan. Los efectos de la temperatura en el diagrama potencial-pH deben ser determinados para cada temperatura de interés debido a que las regiones de estabilidad cambian con la temperatura.

Para materiales en los que ocurre el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos mediante un mecanismo de crecimiento de la grieta inducido por hidrógeno, el requerimiento termodinámico para el crecimiento de la grieta está gobernado por la línea de reducción de hidrógeno (línea a) mostrada en la figura 1.9. La reducción de hidrógeno para el hierro en agua a 25 °C ocurre en potenciales debajo de esta línea, pero no arriba de ella. Por consiguiente, el rango de potenciales en que el hidrógeno está disponible para causar el crecimiento de la grieta aumenta y llega a ser más oxidante con la disminución del pH.

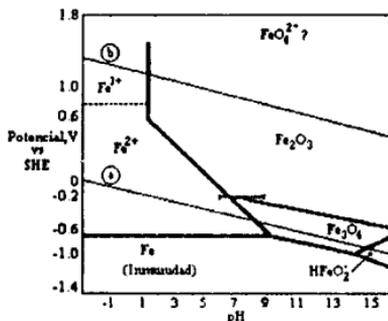


Figura 1.9 Diagrama potencial-pH para el hierro en agua a 25°C. Una disminución en el pH de 9 a 6 a un potencial de -0.2 V cambia al hierro de una región de estabilidad a una de corrosión activa.

La aplicación de los diagramas potencial-pH para identificar las condiciones específicas en las que ocurrirá el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos está limitada por ciertos factores, tales como la disponibilidad de estos diagramas para soluciones

complejas y para las temperaturas de interés, y la desviación substancial de las condiciones químicas y del potencial en una hendidura o grieta con respecto a las condiciones en su exterior.

#### 1.4.3 Cinética del agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos.

El conocimiento de las condiciones termodinámicas en las que puede ocurrir el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos es insuficiente sin un entendimiento correspondiente de la cinética del crecimiento de la grieta, puesto que la vida de un componente puede ser adecuada si la velocidad del crecimiento de la grieta es suficientemente lenta, aún cuando el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos sea termodinámicamente posible. Así como en las condiciones termodinámicas para el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos, los parámetros ambientales tales como el potencial, el pH, la concentración de oxígeno, la temperatura, y la condición química en la punta de la grieta tienen un fuerte efecto en la cinética del crecimiento de la grieta. Las reacciones en la punta de la grieta y los pasos que controlan la velocidad del crecimiento de la grieta son específicas de las combinaciones aleación-ambiente. También, la velocidad del crecimiento de la grieta depende de los procesos de avance de la grieta aunque esté controlada por reacciones electroquímicas.

Para el caso del crecimiento de la grieta por disolución anódica únicamente, el avance total de la grieta es una función de la transferencia total de carga en la punta de la grieta, mientras que la velocidad de la grieta es una función de la densidad de corriente en la punta de la grieta. Para el crecimiento de la grieta con fractura mecánica, el avance total de la grieta excede la transferencia total de carga en la punta de la grieta, pero la velocidad de la grieta puede todavía estar controlada por la densidad de corriente en la punta de la grieta. La velocidad de una grieta que avanza bajo disolución anódica puede ser descrita por la siguiente relación de Faraday:

$$\frac{dl}{dt} = \frac{iM}{zF\rho} \quad (1.13)$$

donde  $i$  es la densidad de corriente anódica de una superficie descubierta,  $M$  es el peso atómico,  $z$  es la valencia,  $F$  es la constante de Faraday, y  $\rho$  es la densidad del material. Se ha mostrado<sup>9</sup> que esta relación (Ecuación 1.13) entre la densidad de corriente en la superficie descubierta y la velocidad de propagación de la grieta es aplicable a una amplia variedad de materiales, como los que se presentan en la figura 1.10. La ecuación 1.13 considera que la punta de la grieta se mantiene en una condición desprotegida, mientras que las paredes de la grieta son relativamente inactivas. La punta de la grieta desprotegida puede resultar de la diferencia entre las condiciones electroquímicas en la punta y otras regiones en la grieta, una diferencia en la composición química local del material en la punta de la grieta que causa que la punta de la grieta sea más activa que la paredes de la grieta (tal como en un límite de grano sensibilizado o segregado), o una velocidad de deformación en la punta de la grieta que es suficientemente alta como para prevenir la formación de una película protectora.

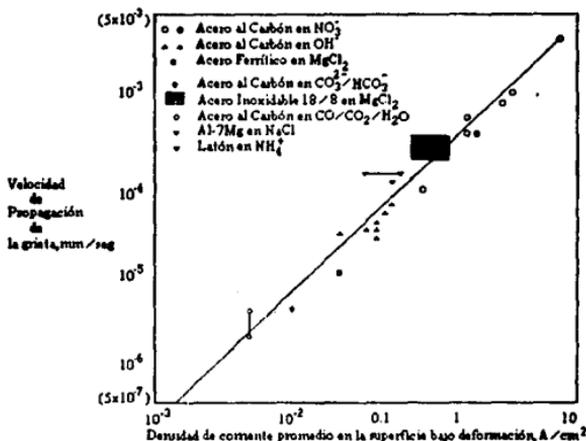


Figura 1.10 Relación entre la velocidad promedio de propagación de la grieta y la cinética de la oxidación (esto es, el crecimiento del óxido y la disolución) en una superficie bajo deformación para varios sistemas aleación dúctil/ambiente acuoso

Existen factores que pueden reducir la velocidad de la grieta por debajo de la que se presenta en la ecuación 1.13 y en la figura 1.10. El proceso común de retraso en el crecimiento de la grieta resulta cuando la punta de la grieta es cubierta por una película durante alguna fracción de tiempo. El proceso de crecimiento de la grieta con la presencia de una película en la punta de la grieta ha sido descrito por varios mecanismos, tales como el de disolución por la presencia de planos emergentes y el de ruptura de la película pasiva. En general, la velocidad del crecimiento de la grieta depende de la velocidad a la cual la película se rompe y se vuelve a formar. La cantidad de corrosión que ocurre entre estos dos eventos ha sido usada para describir la velocidad del crecimiento de la grieta. Este período de tiempo es determinado por la velocidad de deformación en la punta de la grieta, la deformación para la fractura de la película, la velocidad de repasivación de la superficie, la velocidad de corrosión máxima cuando la punta está desprotegida, y el decaimiento en la velocidad de corrosión con la repasivación. Otros factores que pueden reducir la velocidad del crecimiento de la grieta por debajo de la presentada en la ecuación 1.13 son los límites en la velocidad de difusión de las especies hacia el interior y hacia el exterior de la punta de la grieta, la desviación de la grieta lejos de los esfuerzos principales, y los cambios en la composición química local del material. El transporte de especies hacia el interior y hacia el exterior de las grietas es considerado una mayor limitación para alcanzar la velocidad del crecimiento de la grieta predicha por la ecuación 1.13. Los factores tales como la geometría o el ancho de la grieta, las reacciones o la velocidad de corrosión a lo largo de las paredes de la grieta, la velocidad de difusión de

aniones y cationes, y los límites de solubilidad de la sal del metal contribuyen a que las velocidades de la grieta sean limitadas por el transporte.

La falta de un conocimiento claro de las condiciones específicas en la punta de la grieta ha limitado el entendimiento del papel de las especies específicas en las velocidades del crecimiento de la grieta. Sólo es posible describir el efecto de las condiciones del electrólito en el exterior de la grieta sobre las velocidades del crecimiento de la grieta; las condiciones locales pueden variar significativamente. Sin embargo, el conocimiento de las condiciones locales en la punta de la grieta es más importante para el entendimiento de los mecanismos de agrietamiento, aunque un conocimiento de las condiciones externas de la grieta es adecuado para el monitoreo y control del agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos.

Un proceso de fractura mecánica en el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos puede producir velocidades de grieta que excedan a las presentadas en la ecuación 1.13. Se cree que el mecanismo de fractura frágil inducida por el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos incluye la formación de un producto de corrosión en la punta de la grieta en el cual una grieta por clivage puede iniciar y propagarse a cierta profundidad en el sustrato dúctil. Como se mencionó anteriormente, este proceso produciría longitudes de grieta que exceden a las explicadas por el proceso de transferencia total de carga/oxidación del metal, pero dependería de la velocidad de corrosión en la punta de la grieta porque la velocidad de formación del producto de corrosión depende de la velocidad de corrosión.

Los factores electroquímicos descritos con anterioridad fueron obtenidos de ejemplos de agrietamiento intergranular por corrosión bajo esfuerzos, pero muchos de los efectos son similares para el agrietamiento transgranular por corrosión bajo esfuerzos. Por ejemplo, la velocidad del crecimiento de la grieta en forma transgranular sigue estrechamente la dependencia de la densidad de corriente anódica. Se desconoce la existencia de potenciales críticos en que el agrietamiento transgranular por corrosión bajo esfuerzos pueda cambiar de un tipo de fractura mecánica frágil a uno por disolución anódica únicamente. Sin embargo, para muchos sistemas, los potenciales críticos que describen el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos son parámetros de control válidos aunque el proceso asociado con estos potenciales críticos puede ser incierto. Para un proceso controlado por disolución anódica, los potenciales críticos estaban asociados con la necesidad de una punta activa y las paredes de la grieta pasivas. Estas condiciones son todavía necesarias para un proceso de agrietamiento frágil por corrosión bajo esfuerzos porque depende de la reacción anódica para producir el producto de la reacción por corrosión. Este producto puede ser una película o una capa dealeada, pero la velocidad de formación y por lo tanto la velocidad del crecimiento de la grieta frágil dependen de la densidad de corriente en la punta de la grieta.

#### 1.4.4 Mecanismos de propagación de la grieta.

La complejidad de las interacciones entre los distintos ambientes, la naturaleza de la aleación, la estructura metalúrgica, etc., indica la imposibilidad de que exista un sólo mecanismo para el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos en todos los sistemas metal-ambiente, en su lugar, existen varios mecanismos. Algunos de los mecanismos más importantes que pueden operar en diferentes sistemas son

**Ruptura de la película.** El mecanismo de ruptura de la película, considera que el esfuerzo actúa para abrir la grieta y romper la película superficial. Dos investigadores, que trabajaron independientemente, postularon primero que la deformación plástica localizada en la punta de la grieta rompe la película pasiva, exponiendo al metal desprotegido en la punta de la grieta.<sup>10,11</sup> El metal desprotegido expuesto al ambiente se disuelve rápidamente, dando como resultado la extensión de la grieta. Algunos investigadores<sup>12-14</sup> consideran que una vez que inicia la propagación, la punta de la grieta permanece desprotegida debido a que la velocidad de ruptura de la película en la punta de la grieta es mayor que la velocidad de repasivación (figura 1.11a). Otros<sup>15-18</sup> consideran que la punta de la grieta se repasiva completamente y se rompe periódicamente por la emergencia de planos (figura 1.11b). Se ha encontrado considerable evidencia para sostener estos modelos mecanísticos, y se puede considerar a la corrosión intergranular como el caso limitante para este mecanismo. Sin embargo, la observación del agrietamiento discontinuo y la presencia de marcas que indican la detención de la grieta es una indicación de que la propagación de la grieta puede ser, y es con frecuencia, discontinua. Además, las superficies de fractura del agrietamiento transgranular por corrosión bajo esfuerzos son planos, orientados cristalográficamente, y se emparejan precisamente en lados opuestos de la superficie de fractura (indicando muy poca disolución durante el avance de la grieta). Como resultado, la ruptura de la película y la disolución se aceptan como mecanismos viables de agrietamiento intergranular por corrosión bajo esfuerzos en algunos sistemas, pero generalmente no se aceptan como mecanismos de agrietamiento transgranular por corrosión bajo esfuerzos.<sup>19</sup>

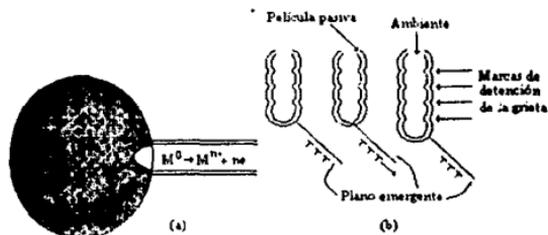


Figura 1.11 Representación esquemática de la propagación de la grieta por el modelo de ruptura de la película. (a) Referencia 11. (b) Referencia 17 y 18

**Fraglización por hidrógeno.** El agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos en algunas combinaciones material-ambiente puede ser una forma de crecimiento de la grieta inducido por hidrógeno. Debido a que la reacción anódica debe tener una reacción catódica correspondiente y porque la reducción del hidrógeno es con frecuencia la reacción catódica, el crecimiento de la grieta inducido por hidrógeno puede ser el proceso dominante en algunos materiales. Muchas características del crecimiento de la grieta inducido por hidrógeno a partir del hidrógeno catódico son muy similares a las producidas por el hidrógeno que proviene de otras fuentes (gaseosa o interna). Sin embargo, algunas

características de la fragilización por hidrógeno a partir del hidrógeno catódico que son diferentes a otras formas de fragilización por hidrógeno son las siguientes:

Una vez que el hidrógeno ha sido absorbido por un material, su efecto, ya sea que provenga de una fuente gaseosa o de una catódica, es el mismo. Esto ha sido mostrado para una variedad de materiales y propiedades. Existen tres diferencias principales entre los procesos de absorción del hidrógeno catódico y los del hidrógeno gaseoso. Primera, el hidrógeno catódico se absorbe en la superficie como hidrógeno atómico (como fue reducido), mientras que el hidrógeno gaseoso se absorbe en la forma molecular y debe disociarse para formar hidrógeno atómico. La desorción del hidrógeno molecular es relativamente fácil, mientras que la etapa de disociación puede en algunos casos ser la etapa determinante de la velocidad. Por consiguiente, las velocidades de absorción y desorción del hidrógeno gaseoso y del catódico pueden ser substancialmente diferentes para actividades iguales del hidrógeno. Segunda, las actividades del hidrógeno producidas por el hidrógeno catódico pueden ser bastante grandes (miles de psi) y dependen de la velocidad de la reacción anódica, mientras que las presiones del hidrógeno gaseoso son generalmente mucho menores. Finalmente, la superficie del material en la punta de la grieta puede ser substancialmente diferente bajo condiciones de corrosión electroquímica que en la presencia de hidrógeno gaseoso que contiene cantidades substanciales de otros gases, tales como  $O_2$  y  $CO_2$ .

Los mecanismos específicos para el crecimiento de la grieta inducido por el hidrógeno no han sido desarrollados, porque se ha considerado suficiente identificar al hidrógeno como la causa del agrietamiento. Sin embargo, se ha reconocido que la función del hidrógeno es absorberse en el metal y difundirse a una región más allá de la punta de la grieta, fragilizando al material.

## 1.5 Evaluación del agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos.

Las pruebas de agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos se realizan para determinar el mejor material para una aplicación específica o para comparar el comportamiento relativo del material y de las variaciones ambientales. Las condiciones de prueba para el primer caso deben ser representativas de las condiciones más severas anticipadas para el servicio propuesto. Para el segundo caso, las condiciones de prueba son generalmente escogidas para producir varios grados de agrietamiento en un tiempo razonable.

### 1.5.1 Prueba de velocidad lenta de deformación.

Este método desarrollado para acelerar los procesos de agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos incluye la prueba de tensión a una velocidad de deformación relativamente lenta de una muestra durante su exposición a las condiciones ambientales apropiadas. La aplicación de la deformación dinámica lenta que excede el límite elástico es de gran ayuda para la iniciación del agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos.

Las pruebas de velocidad lenta de deformación pueden usarse para probar una amplia variedad de muestras, incluyendo partes unidas por soldadura. Las pruebas pueden ser conducidas en tensión, con muestras suaves, cortadas o preagrietadas. La principal

ventaja de la prueba de velocidad lenta de deformación es la rapidez con que la susceptibilidad al agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos de una aleación particular en un ambiente puede ser estimada.

La prueba de velocidad lenta de deformación no termina después de un periodo arbitrario de tiempo. La prueba siempre termina en la fractura de la muestra, y el tipo de fractura es después comparado con el criterio de la susceptibilidad al agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos para el material de prueba. Además de sus beneficios en ahorro de tiempo, existe poca dispersión en los resultados de la prueba.

**Velocidad de deformación crítica.** La variable más significativa en la prueba de velocidad lenta de deformación es la magnitud de la velocidad de deformación. Si la velocidad de deformación es demasiado alta, la fractura dúctil ocurrirá antes de que las reacciones de corrosión necesarias puedan tomar lugar. Por consiguiente, las velocidades de deformación relativas deben ser usadas. Sin embargo, a una velocidad de deformación demasiado lenta, la velocidad de corrosión puede impedirse mediante la repavación o reparación de la película de modo que las reacciones necesarias del metal descubierto no pueden ser sostenidas, y el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos puede no ocurrir. Aunque las velocidades típicas de deformación crítica varían de  $10^{-3}$  a  $10^{-7}$  s<sup>-1</sup> dependiendo de la aleación y del ambiente, las velocidades de deformación más severas deben ser determinadas en cada caso.

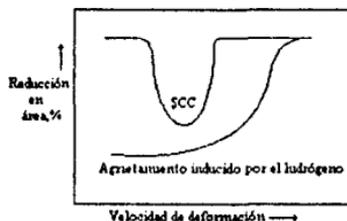


Figura 1.12 Esquema que muestra el efecto de la velocidad de deformación en el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos y el agrietamiento inducido por el hidrógeno.

La reacción de repavación que se observa a velocidades de deformación muy lentas y que impide la formación del agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos no ocurre cuando el agrietamiento es el resultado de la fragilización por el hidrógeno producto de la corrosión. Esta diferencia mecanística puede ser usada para distinguir entre el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos anódico (corrosión por ruta activa) y el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos catódico (fragilización por hidrógeno) como se ilustra en la figura 1.12. La máxima velocidad de deformación que promoverá el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos en un sistema dado depende de la velocidad de la grieta. Generalmente, a una mínima velocidad de agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos, se requiere una mínima velocidad de deformación. Las velocidades de deformación aplicadas que promueven el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos en

algunos sistemas metal/ambiente específicos se listan en la tabla 1.3. Esto indica que las pruebas de velocidad de deformación lenta deben ser realizadas en un régimen de velocidad de deformación que sea apropiado para el sistema aleación/ambiente dado.

**Tabla 1.3 Régimenes de velocidad de deformación crítica que promueven el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos en varios sistemas metal/ambiente.**

Sistema	Velocidad de deformación aplicada, $s^{-1}$
Aleaciones de Aluminio en soluciones de cloruro	$10^{-4}$ y $10^{-7}$
Aleaciones de Cobre en soluciones de nitrito y amoniacales	$10^{-6}$
Aceros en carbonato, hidróxido o soluciones de nitrato	$10^{-6}$
Aleaciones de Magnesio en soluciones de cromato/cloruro	$10^{-5}$
Aceros inoxidable en soluciones de cloruro	$10^{-6}$
Aceros inoxidable en soluciones a alta temperatura	$10^{-7}$
Aleaciones de Titanio en soluciones de cloruro	$10^{-5}$

**Equipo de prueba.** Los requerimientos del aparato de velocidad lenta de deformación incluyen la suficiente resistencia del armazón a la deformación significativa debido a las cargas necesarias para la fractura de las muestras de prueba; un sistema para proporcionar velocidades de deformación reproducibles en el rango de  $10^{-4}$  a  $10^{-8} s^{-1}$ ; y una celda que contenga la solución de prueba. El equipo auxiliar es usado para el control de las condiciones ambientales y para el registro de los datos de prueba. El equipo de prueba puede también ser instrumentado para el registro de curvas esfuerzo-deformación, lo cual es conveniente en pruebas realizadas a distintas velocidades de deformación. Varios tipos de celdas de corrosión pueden ser requeridas para el control de las condiciones de prueba para estudios específicos.

**Estimación de resultados.** Las comparaciones entre muestras idénticas expuestas al ambiente de prueba y a un ambiente inerte pueden ser usadas para estimar la susceptibilidad al agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos. La relación de los resultados de la muestra en el ambiente de prueba dividido por los resultados de la muestra en el ambiente inerte es comúnmente usado como un índice de susceptibilidad al agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos, el cual aplica a uno o más de los siguientes parámetros obtenidos a la misma velocidad inicial de deformación.

- Tiempo de fractura;
- Ductibilidad, estimada por la reducción en área o elongación a la fractura;
- Carga máxima alcanzada
- Área limitada por la curva esfuerzo/elongación.

### 1.5.2 Pruebas electroquímicas de polarización.

El reconocimiento de la importancia de los potenciales eléctricos como uno de los parámetros controlantes en el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos ha dado como resultado un aumento en el uso de pruebas con control potencioestático o corriente eléctrica impresa. No existen estándares para tales pruebas electroquímicas, aunque varios métodos son usados rutinariamente. Estos tipos de pruebas ofrecen mayor rapidez y precisión que las pruebas realizadas a potencial de corrosión libre.

Las aproximaciones sofisticadas usan métodos potenciodinámicos para el estudio de sistemas que incluyen la corrosión por ruta activa. Las curvas de polarización pueden proporcionar predicciones razonablemente exactas de rangos de potencial crítico y factores cinéticos que controlan el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo en un sistema dado. Un procedimiento<sup>22</sup> incluye primero el barrido en un rango de potenciales en la dirección anódica a una velocidad de barrido relativamente alta (~ 1000 mV/min) para determinar las regiones con alta densidad de corriente, en las cuales es probable la intensa actividad anódica. Esto es seguido por una velocidad de barrido relativamente lenta (~ 20 mV/min), la cual indica las regiones donde es probable una relativa inactividad.

Los barridos deben iniciarse a un potencial en el que la superficie esté libre de película. El barrido rápido minimiza la formación de la película de modo que las corrientes observadas están relacionadas con las condiciones libres de película. El barrido lento permite el tiempo para que ocurra la formación de la película. La comparación de las dos curvas revela algunos rangos de potencial dentro de los cuales la alta actividad anódica en la región libre de película se reduce a la insignificante actividad cuando los requerimientos de tiempo para la formación de la película son encontrados, indicando de este modo el rango de potencial en el cual es probable el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos.

La figura 1.13 ilustra este tipo de experimento para un acero de bajo contenido de carbón en una solución de Carbonato de Sodio 1N+ Bicarbonato de Sodio 1N. Existe un criterio subjetivo presente en la interpretación de la posición exacta de el rango de potencial para el agrietamiento a partir de las curvas tales como las mostradas en la figura 1.13, puesto que claramente a potenciales casi por encima de -0.4 V hay todavía diferencias apreciables entre las densidades de corriente asociadas con las curvas a velocidades de barrido lenta y rápida. Se ha encontrado, empíricamente, que las condiciones para el agrietamiento son razonablemente definidas con precisión si cualquiera de las siguientes condiciones límite es aplicada:

- que las densidades de corriente menores de 1 mA/cm<sup>2</sup> en la curva de barrido rápido sean consideradas como insignificantes, o
- que la diferencia en densidad de corriente entre la curva a velocidad rápida de barrido y la curva a velocidad lenta,  $\Delta I$  dividida por la densidad de corriente indicada por la curva a velocidad lenta de barrido,  $I_L$ , a un potencial dado sea mayor de 1000.

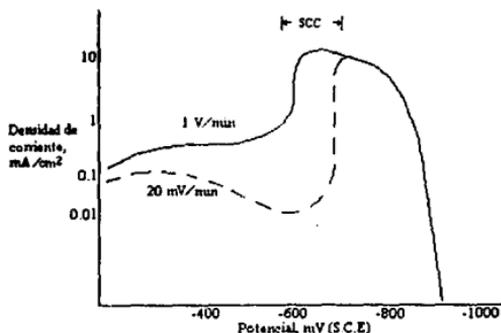


Figura 1.13 Curvas de polarización potenciodinámica para el acero carbón-manganeso en 1N de Carbonato de Sodio + 1N de Bicarbonato de Sodio a 90°C que muestran los dominios de conducta predichos de las curvas.

### 1.5.3 Monitoreo por ruido electroquímico.

El ruido electroquímico es un término genérico usado para describir las fluctuaciones espontáneas de potencial o corriente que ocurren en la interfase de un electrodo. Los procesos estocásticos que dan origen a las señales de ruido están relacionados con la cinética del electrodo, y en el caso de un sistema bajo corrosión, pueden estar relacionados con la velocidad de corrosión y el mecanismo.

El ruido electroquímico puede ser medido en condiciones polarizadas potencioestáticamente y en sistemas corroyéndose libremente. Al medir el ruido electroquímico en circuito abierto, el sistema bajo corrosión no es perturbado por alguna fuente externa de voltaje o corriente; por consiguiente, no son inducidos efectos de corrosión adicionales. El ruido puede ser medido ya sea como fluctuaciones en potencial entre dos electrodos idénticos o como fluctuaciones en potencial medidos con respecto a una referencia fija.

El significado de las fluctuaciones en potencial puede ser explicado en términos de un sistema bajo corrosión que cambia de un estado pasivo a un estado de corrosión general. En condiciones pasivas el potencial permanece esencialmente constante; las fluctuaciones son de larga duración (figura 1.14). El inicio de la corrosión localizada presenta cambios agudos en potencial, típicamente una caída lineal en potencial seguida por una recuperación exponencial (figura 1.15). En condiciones más agresivas estos eventos, llegan a ser más frecuentes (figura 1.16). Su frecuencia está relacionada con el área del electrodo y con la probabilidad de que ocurra una ruptura localizada de película. La completa pérdida de pasividad, por ejemplo una situación donde no ocurre formación de película, da una señal de ruido electroquímico similar a la de un sistema pasivo, por ejemplo un trazo desprovisto de eventos localizados, y una señal de ruido de baja amplitud (figura 1.17).

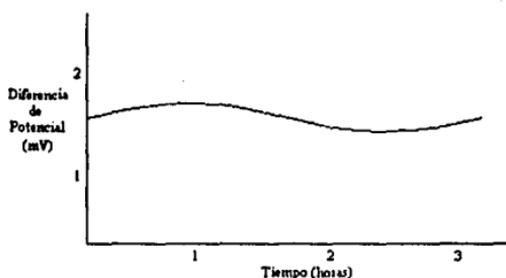


Figura 1.14 Fluctuación en potencial de un sistema pasivo.

El monitoreo del ruido en corriente puede realizarse por medio del acoplamiento de electrodos nominalmente idénticos a través de un amperímetro de resistencia nula. El amperímetro de resistencia nula mide la corriente galvánica entre dos electrodos; normalmente la técnica se usa para monitorear la corriente entre dos metales distintos pero hay ventajas al usar dos electrodos "idénticos". En teoría no debería haber diferencia de potencial entre tales electrodos y por consiguiente no debería haber flujo de corriente. En la práctica los electrodos "idénticos" tienen potenciales ligeramente diferentes, de modo que al acoplarlos a través de un amperímetro de resistencia nula los forzará hacia un potencial común. Esta polarización de los electrodos tenderá a hacer a un electrodo anódico y al otro catódico. El valor de la corriente de acoplamiento observada consistirá de algún valor que es directamente proporcional a la densidad de corriente de corrosión.

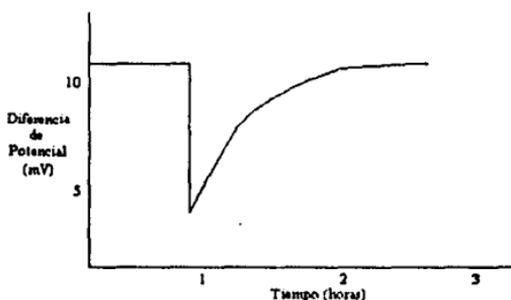


Figura 1.15 Fluctuaciones en potencial de un sistema sufriendo ruptura y reformación de la película pasiva.

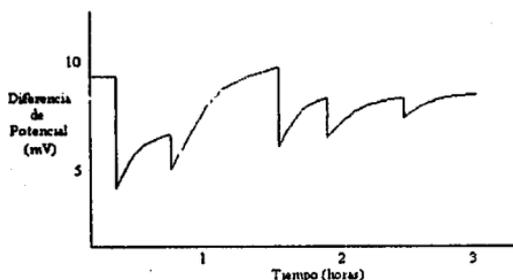


Figura 1.16 Fluctuaciones en potencial de un sistema como en la figura 1.15 bajo condiciones más agresivas.

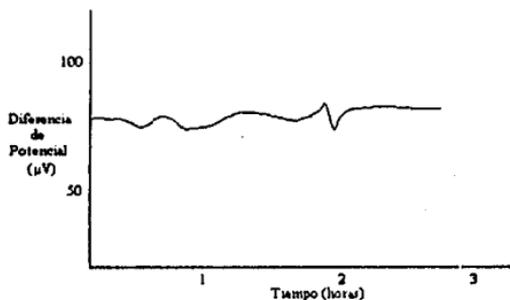


Figura 1.17 Fluctuaciones en potencial de un sistema sufriendo ataque general.

#### 1.5.4 Prueba de permeabilidad de hidrógeno.

El método de Devanathan y Stachurski se usa para el estudio de parámetros asociados con las tendencias de metales y aleaciones a la fragilización por hidrógeno.<sup>25</sup> Esencialmente, una placa del metal de interés se coloca entre dos celdas de polarización separadas de modo que no exista una ruta electrolytica entre las dos celdas. El hidrógeno absorbido es generado electroquimicamente a través de la polarización catódica y la evolución de hidrógeno en una superficie del metal. El hidrógeno que se difunde a través de la placa de metal es oxidado en la superficie opuesta por la aplicación de la polarización anódica. Debe tomarse un especial cuidado para evitar la disolución de la aleación en esta superficie. Bajo condiciones de estado estable, se satisface la primera ley de Fick para la difusión. La corriente de oxidación del hidrógeno se conoce como la corriente de permeación. Para un espesor conocido de la placa y una densidad de corriente de

permeación medida, el producto del coeficiente de difusión y la concentración de hidrógeno en el metal para la superficie cargada puede ser determinado:

$$J = \frac{nFD C_1}{L} \quad (1.14)$$

donde J es la corriente de permeación, D es el coeficiente de difusión,  $C_1$  es la concentración de hidrógeno en el interior de la placa, y L es el espesor de la placa.

## 1.6 Agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos en álabes de turbinas de vapor.

Las fallas en álabes de turbinas de vapor de baja presión comprenden la mayor fuente de paros forzados en turbinas de generación de energía con combustible fósil, significando un estimado de 20-25% de todos los paros de turbinas. Aproximadamente una tercera parte de éstos incluye a la corrosión como un factor de contribución. Las fallas en los álabes son más frecuentes en la fila L-1, la cual está inmediatamente antes de la línea de saturación.<sup>26,27</sup>

La fila L-1 es el lugar donde ocurre la condensación inicial de el vapor sobrecalentado. La condensación inicial contiene la mayor parte de las impurezas en el vapor. Los álabes que operan con vapor húmedo son menos susceptibles a la corrosión debido a los efectos de lavado. Los condensados iniciales son de mayor concentración que el vapor y se depositan en los álabes de la turbina. La composición de los depósitos depende de las impurezas específicas en el vapor y de sus relaciones solubilidad-temperatura. Desde el punto de vista de la corrosión, las impurezas más importantes son los hidróxidos, los cloruros, y los sulfatos. En turbinas de vapor de plantas con combustible fósil, el pH de el depósito húmedo varía de alcalino a ácido conforme el vapor se expande desde la turbina de alta presión hasta la turbina de baja presión. La corrosión es mayor bajo condiciones de bajo pH y cuando el oxígeno está disuelto en las soluciones salinas. Durante la operación de las turbinas el nivel de oxígeno es bajo, pero puede llegar a ser alto durante los periodos de interrupción.

Los aceros comúnmente utilizados para álabes de turbinas son del tipo martensítico (12-13% Cr). La presencia de depósitos corrosivos de cloruro y sulfato da como resultado el picado de la superficie de los álabes, el cual forma sitios para la iniciación de las grietas por corrosión bajo esfuerzos. Las medidas correctivas incluyen el uso de álabes diseñados para ser bastante resistentes para operar con superficies picadas, la limpieza y el mantenimiento de el vapor para evitar la deposición de impurezas, el uso de materiales para álabes de turbina de baja presión más resistentes a la corrosión (tales como aleaciones de Titanio), o la protección de los álabes de acero con recubrimientos resistentes a la corrosión.

### 1.6.1 Material.

Debido a su alta resistencia a la cedencia los aceros inoxidable martensíticos encuentran amplia aplicación para componentes sometidos a altos esfuerzos. Esta clase de

aceros comprende a aquellos con 12% de Cr, y a un segundo grupo basado en aceros con 17% de Cr que ha encontrado aplicación en la industria de la construcción de máquinas para ejes, partes de bomba, y válvulas. Un dominio específico de los aceros inoxidables con 13% de Cr son los álabes de turbinas. Su espectro de propiedades comprende la capacidad para ser tratados térmicamente en grandes secciones (las cuales pueden ser aún mas grandes para los super aceros inoxidables con 12% de Cr), una alta capacidad de amortiguamiento (esencial para álabes de turbinas), buena resistencia contra el choque térmico, fatiga, y daño por hidrógeno.

La resistencia al agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos de los aceros inoxidables martensíticos está, en cierta medida, limitado. Para un acero inoxidable tipo 410 en una solución de 70% de NaOH a ebullición, se ha mostrado<sup>29</sup> que el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos intergranular es producido en todos los estados de tratamiento térmico (como fue recibido, recocido, templado y revenido). El agrietamiento ocurrió en niveles de esfuerzo desde 10 hasta 100% de el esfuerzo de cedencia, y el tiempo de fractura aumentó bajo polarización catódica y anódica excepto para la condición de templado y revenido donde no hubo aumento bajo polarización anódica. El tiempo de fractura más corto fue observado para el material templado y revenido. Puesto que el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos ocurrió a -300 mV con respecto a el potencial de corrosión, un valor que se halla en la región de inmunidad de el diagrama de Pourbaix, la fragilización por hidrógeno contribuye evidentemente a el proceso de agrietamiento.

Esta clase de aceros es también susceptible a el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos en soluciones acuosas de cloruro.<sup>30</sup> Se ha mostrado<sup>31</sup> que, cuando son tratados térmicamente a un nivel de resistencia de 1380 Mpa, estos aceros son susceptibles en atmósferas marinas y semi-industriales, siendo el esfuerzo mínimo para el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos alrededor de 1200 Mpa. En NaCl y  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , siendo el último más agresivo, se ha encontrado que estos aceros sufren agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos en niveles de resistencia a la cedencia entre 175 y 600 Mpa. La polarización catódica desacelera el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos en soluciones de NaCl y lo acelera en soluciones de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , mientras que la polarización anódica lo acelera en todas las soluciones de cloruro. La polarización catódica inhibe el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos en NaCl (pH 5.1), en el cual es completamente inmune a un pH de 6.2.

La influencia de cationes en el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos ha sido reportado en otros sistemas, por ejemplo, en soluciones de nitrato, donde el  $\text{NH}_4^+$  es más agresivo que el  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  o el  $\text{Na}(\text{NO}_3)$ .<sup>32-35</sup> La figura 1.18 representa esquemáticamente el efecto de la polarización anódica y catódica<sup>29,30</sup> en el tiempo de fractura en soluciones de cloruro. El mecanismo de ruta activa para el NaCl ha sido antes observado.<sup>36</sup> Los resultados en  $\text{NH}_4\text{Cl}$  concuerdan con trabajos anteriores donde se ha demostrado que la fragilización por hidrógeno es el mecanismo responsable del agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos.<sup>37</sup> La figura 1.18 demuestra que la polarización anódica acelera el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos en todas las soluciones de cloruro, un cambio en el pH tiene sólo un efecto moderado.

En un trabajo más reciente,<sup>34</sup> el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos de tales aceros a niveles altos de resistencia a la cedencia ha sido explicado por un proceso de fragilización por hidrógeno a potenciales más nobles que el potencial de circuito abierto:

La conducta del agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos del acero inoxidable con 12% de Cr templado y revenido ha sido investigada también en otras soluciones. Para reconocer el efecto de la sustitución del  $\text{Na}^+$  por  $\text{NH}_4^+$ , las soluciones a ebullición de 10% de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 10% de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 3% de  $\text{NaCl}$ , 3% de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 70% de  $\text{NaOH}$ , y 60% de  $\text{Na}_2\text{S}$  fueron usadas, respectivamente. Un acero inoxidable 410, después del tratamiento térmico de solubilización y el enfriamiento en aire, fue revenido a casi  $600^\circ\text{C}$ . Bajo tales condiciones, este acero es extremadamente sensible al agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos en las soluciones antes mencionadas y se fracturará en todos los niveles de esfuerzo entre 10 y 100% de su esfuerzo de cedencia. De nuevo, con excepción de el  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos es acelerado bajo polarización anódica y desacelerado bajo polarización catódica.<sup>39</sup> En  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , un mecanismo de fragilización por hidrógeno y uno de ruta activa están presentes como se muestra en la figura 1.18.

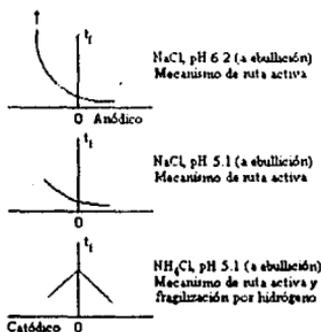


Figura 1.18 Mecanismos de ruta activa y de fragilización por hidrógeno en sistemas que presentan agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos (Acero inoxidable con 13% de Cr templado y revenido). Respuesta del tiempo de fractura ( $t_f$ ) a la polarización anódica y catódica, respectivamente.

Un trabajo reciente indicó<sup>37</sup> que una resistencia óptima a la corrosión será obtenida simplemente al templar tales aceros a partir de la región de austenitización, un tratamiento térmico que no es aplicable en la práctica por causa de los valores bajos de tenacidad obtenidos. El revenido conduce a precipitaciones de carburo en los aceros inoxidables martensíticos produciendo una red casi continua de precipitaciones en límites de grano apenas arriba de  $500^\circ\text{C}$  y una susceptibilidad a la corrosión intergranular. En realidad, se ha mostrado que el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos bajo las condiciones descritas es intergranular.<sup>39</sup>

Los descubrimientos anteriores<sup>40-44</sup> han revelado claramente que los aceros inoxidables martensíticos pueden ser susceptibles al agrietamiento intergranular por corrosión bajo esfuerzos dependiendo del ambiente y de la temperatura de revenido. Las temperaturas de revenido alrededor de 475°C son críticas y causan el agrietamiento intergranular por corrosión bajo esfuerzos aún en agua destilada. La susceptibilidad a el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos está relacionada con el perfil de concentración de cromo agotado alrededor de los límites de grano de la austenita previa. A temperaturas de revenido aplicadas industrialmente (700 a 750°C), este gradiente de concentración es destruido eliminando de esta manera la susceptibilidad al agrietamiento intergranular por corrosión bajo esfuerzos.<sup>45</sup>

En el estado como fueron templados, tales aceros son insensibles al agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos porque no hay tal zona agotada de cromo alrededor de los límites de grano de la austenita previa, pero son altamente susceptibles al agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos catódico (inducido por el hidrógeno).

### 1.6.2 Ambiente.

El ambiente en una turbina de vapor consiste de:

1. Vapor con o sin humedad, con agentes químicos disueltos en la fase líquida y en la fase vapor, sólidos transportados como precipitados, y gases ( $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ ).
2. Depósitos, los cuales son precipitados o agentes químicos mezclados con óxidos metálicos y otros productos de corrosión. Los productos de corrosión son formados en sitio o son transportados desde otras partes del sistema.

Un estudio de 812 depósitos tomados de aproximadamente 70 turbinas identificó más de 60 especies químicas en estos depósitos.<sup>47</sup> Entre las especies identificadas se encuentran óxidos metálicos, silicatos, sulfatos, fosfatos, carbonatos, cloruros, elementos metálicos y no metálicos, hidróxidos, sulfuros, y otros.

#### 1.6.2.1 Factores que influyen sobre la pureza del vapor.

La pureza del vapor depende totalmente de la calidad del agua de alimentación que entra al sistema de generación de vapor. Los factores más importantes que determinan la concentración de impurezas en el agua de alimentación, y por consiguiente de el vapor, son el tipo de sistema de suministro de vapor usado, fugas del condensador, y las condiciones transitorias de operación.

**Sistema de suministro de vapor.** En plantas de generación de energía con combustible fósil se emplean generalmente dos tipos de calderas: (1) el de tambor, que incorpora uno o más tambores para separar el agua y el vapor; y (2) el de un solo paso, en el que toda el agua que se bombea hacia el interior del sistema pasa secuencialmente a través de la caldera donde se convierte a vapor, el cual pasa a través de el sobrecalentador y a los sistemas de a turbina. La diferencia básica entre los dos diseños es que toda el agua que entra en la caldera de un solo paso pasa a través de el sistema de la turbina, mientras que una parte de el agua que entra en una caldera de tipo tambor se separa en el tambor y se recircula. Esta diferencia tiene mayores efectos en los procedimientos para el

tratamiento del agua y en la transferencia de las impurezas del agua a lo largo del sistema de la caldera.

En la caldera de un solo paso todas las impurezas disueltas en el agua de alimentación pasan hacia el interior de la turbina. Por esta razón los sistemas de un solo paso incorporan sistemas de tratamiento del condensado para prevenir la contaminación que resulte de fugas en el condensador. Además, puesto que debe minimizarse la cantidad de sólidos disueltos, las unidades de un solo paso deben usar agentes químicos volátiles para controlar el pH del agua de alimentación. El amoníaco se emplea generalmente y el pH se ajusta entre el rango de 9.4 a 9.6. En las unidades con tubos del condensador o del calentador hechos de aleación de cobre; este rango de pH puede inducir a la corrosión de los tubos; los iones de cobre formados, si no se remueven, pueden depositarse en la caldera y en los sistemas de la turbina y pueden causar o aumentar la corrosión en ambos sistemas. La concentración de oxígeno se controla generalmente mediante una combinación de desaeración mecánica y tratamiento con hidrazina. En teoría, la caldera de un solo paso ofrece la mejor opción de controlar la calidad del vapor a través del control en la calidad del agua, puesto que todo lo que esté en el agua estará presente en el vapor. En la práctica, los problemas provienen de varias fuentes. Primero, pequeñas cantidades de sales perjudiciales presentes en el agua de alimentación pueden estar debajo de los límites de detección con el equipo analítico disponible y pueden concentrarse en el sistema de la turbina. Segundo, el amoníaco tiene poca capacidad de amortiguamiento y pueden ocurrir mayores variaciones en el pH durante las fugas en el condensador u otros disturbios. Y tercero, el sistema de tratamiento del condensado que está diseñado para minimizar el contenido de impurezas en el agua de alimentación puede causar la contaminación del agua de alimentación, particularmente dañino es la fuga del  $\text{Na}^+$  que resulta de los procedimientos inadecuados de regeneración o agotamiento en la capacidad de intercambio de los lechos del equipo para el tratamiento del condensado. El mal funcionamiento de el sistema para el tratamiento del condensado puede conducir a la introducción de concentraciones dañinas de  $\text{NaOH}$ ,  $\text{HCl}$ , o  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hacia el interior del sistema de vapor, dependiendo del tipo de sistema usado para el tratamiento del condensado y del tipo falla sufrido.

En unidades del tipo tambor, el tambor proporcionan una oportunidad adicional para el control de la calidad del agua. Esto es porque la mayor parte de las sales tienen una solubilidad relativamente baja en el vapor y tienden a permanecer en la fase líquida. Las sales que se acumulan en la fase líquida dentro del tambor pueden ser removidas posteriormente. El tratamiento al agua de alimentación es esencialmente el mismo como en las unidades de un solo paso, excepto que el pH puede ser controlado en el rango de 8.8 a 9.2 para minimizar la corrosión de las aleaciones de cobre en condensadores y recalentadores. El agua de la caldera se controla generalmente en las unidades del tipo tambor por la adición de fosfatos, puesto que estos sólidos agregados tenderán a separarse en el tambor. Los fosfatos amortiguan el sistema de modo que las variaciones drásticas en el pH son mucho menos probables que en los sistemas que emplean tratamiento con agentes químicos volátiles. En las unidades del tipo tambor las mayores fuentes de impurezas en el vapor son el transporte del vapor y el transporte mecánico. El transporte del vapor es la disolución directa de las sales del agua de la caldera en el vapor y está gobernado por la presión del vapor y la temperatura del sistema. El transporte mecánico es

el arrastre de gotas de agua que contienen sales en el vapor y esta controlado por el diseño interno del vapor y el contenido de sales en la fase líquida.

Otras variaciones en el diseño y la operación de ambos tipos de unidades puede contribuir a el contenido de impurezas en el vapor. Los ejemplos son: (1) el uso de drenes de humedad bombeados hacia los generadores de vapor de un solo paso en que parte del vapor condensado en las turbinas se regresa al generador de vapor sin pasar a través del sistema para el tratamiento del condensado; esto conduce al aumento en la concentración de impurezas en el agua de alimentación y en el vapor; (2) el uso de separadores de humedad entre las turbinas de alta y baja presión en las unidades de un solo paso pueden remover la mayoría de las impurezas presentes en el vapor, reduciendo de tal manera la probabilidad de concentración de impurezas en la turbina de baja presión, con tal de que no sea bombeado hacia el generador de vapor o la caldera.

**Fugas en el condensador.** El problema de fugas en el condensador es la mayor causa del ingreso de sales al ciclo de vapor. La concentración del  $\text{Na}^+$  en el vapor se determina generalmente por el número y tamaño de las fugas en el condensador, el tipo de agua de enfriamiento usado (agua fresca o agua de mar), y la eficiencia de el sistema para el tratamiento del condensado, si es empleado alguno. Las fugas significativas en los tubos del condensador se detectan normalmente de inmediato por las medidas de conductividad, pero las pequeñas fugas que alimentan continuamente pequeñas cantidades de sales al ciclo de vapor pueden no ser detectadas.

**Operación transitoria.** Las condiciones transitorias de operación, en las que se incluyen las normales y las debidas a disturbios, pueden tener efectos significativos en la pureza del vapor y en la acumulación de contaminantes corrosivos dentro del sistema de la turbina. La variación en los requerimientos de carga pueden producir variaciones de temperatura de 30 a 50°F en el sistema de la turbina, dando como resultado cambios en la solubilidad del sodio dentro de la turbina de baja presión, el movimiento en la localización de la línea de Wilson, la depositación y concentración de las sales de sodio, y cambios en los niveles de esfuerzo aplicados a varios componentes de la turbina. El paro de un sistema en operación puede producir mayores fluctuaciones en la concentración de sales de el agua de la caldera. Si los pasos para purificar el agua de la caldera no se realizaran antes del siguiente arranque, podría presentarse la concentración de sales en la turbina.

La contaminación de la turbina ha ocurrido también accidentalmente durante los paros realizados para el mantenimiento. Por ejemplo, las soluciones de limpieza química usadas para remover los depósitos que se encuentran en la trayectoria del vapor en la turbina han causado problemas de corrosión. Generalmente se usan soluciones diluidas de estos limpiadores químicos, pero los limpiadores químicos pueden escurrirse hacia el interior de las hendiduras entre las cubetas y los rotores y concentrarse durante la operación. La limpieza química del lado de el vapor en otros componentes de la planta de energía pueden causar también la contaminación de partes de la turbina.

### 1.6.2.2 Concentración de impurezas.

El nivel de contaminantes en el vapor que se suministra a la turbina es generalmente muy bajo, pero aún estos niveles bajos de impurezas pueden depositarse en las turbinas de baja presión durante la operación normal, y, en particular, durante las operaciones de arranque y paro. Esto se debe a que la solubilidad de las sales en el vapor disminuye conforme su temperatura y presión disminuyen, por lo que las sales solubles en el vapor que sale de la caldera o del generador de vapor exceden sus límites de solubilidad en las últimas etapas de las turbinas de baja presión. Por ejemplo, se estima que la solubilidad del NaOH en el vapor que sale de un generador de vapor a 600°F y 1200 psig es de aproximadamente 1000 ppb, pero su máxima solubilidad en una turbina de baja presión está entre 1 y 10 ppb. Ref Algunos datos para el NaCl indican que su límite de solubilidad bajo las condiciones en una turbina de baja presión puede ser tan bajo como de  $10^{-3}$  a  $10^{-2}$  ppb. Ref Con tan bajas solubilidades, el NaOH, el NaCl, y otras sales similares pueden fácilmente formar depósitos o soluciones concentradas dentro de las turbinas de baja presión y ocasionar problemas de corrosión en sus componentes. Los principales mecanismos de concentración de impurezas en las turbinas de vapor son los siguientes:

**Deposición a partir del vapor sobrecalentado.** La deposición de las sales a partir del vapor sobrecalentado resulta de la disminución en la solubilidad de las sales conforme la presión y la temperatura de el vapor disminuye durante la expansión en la turbina. Los depósitos se forman en la turbina cuando la concentración de las impurezas excede su solubilidad en el vapor y la concentración de las impurezas en el depósito puede ser mucho mayor que su concentración en el vapor.

La región más crítica en una turbina de baja presión está justo antes de la línea de Wilson. La solubilidad de las impurezas en esta región es la más baja y es más probable su deposición. Además, la presencia de pequeñas cantidades de humedad las convierte en un depósito de una solución líquida concentrada. Mas allá de la línea de Wilson, los depósitos son arrastrados por el vapor condensado y el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos no es probable.

**Evaporación y secado.** La evaporación y el secado de la humedad (vapor condensado) con impurezas disueltas existe en las regiones de vapor húmedo donde la temperatura de la superficie metálica es mayor que la temperatura del vapor; dependiendo de la naturaleza de las impurezas y de la temperatura del metal, la humedad presente se evaporará completamente dejando un depósito de sal, o una película superficial de solución concentrada. Para las turbinas de baja presión utilizadas en sistemas de generación de energía con combustible fósil, esto generalmente ocurre en la penúltima fila de álabes (fila L-1) y en varias superficies de los últimos dos discos. Esta es una de las razones por la que la fila L-1 sufre más fallas que cualquier otra fila de álabes.

### 1.6.3 Esfuerzo.

El efecto de las variaciones en el esfuerzo inicial sobre la incidencia de la fractura por corrosión bajo esfuerzos es que el tiempo total para la fractura se extiende conforme el

esfuerzo se reduce hasta que se alcanza el esfuerzo umbral, debajo del cual no se observa la fractura total en un período de tiempo extenso. El valor del esfuerzo umbral no depende únicamente de la composición y de la estructura del acero sino también de las condiciones ambientales bajo las cuales se determina, por ejemplo, la composición del ambiente y el potencial del electrodo. Esto aumenta la duda en cuanto a la naturaleza de esta relación complementaria entre el esfuerzo y el ambiente en el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos. Si, por ejemplo, la función del esfuerzo fuera simplemente mantener la grieta abierta para permitir el ingreso de solución fresca, entonces no se esperaría que el esfuerzo umbral para un material dado variara significativamente con la composición del ambiente. Sin embargo, si la propagación de la grieta ocurre por disolución en una punta activa, con los lados de la grieta inactivos por la formación de una película, la conservación de las condiciones activas puede depender no sólo de las condiciones electroquímicas sino de la velocidad a la que el metal está expuesto en la punta de la grieta por deformación plástica. Así, puede no ser el esfuerzo, por sí mismo tan importante, sino la velocidad de deformación que produce.

Mientras que está establecido para una variedad de sistemas que muestran agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos, que el factor crítico es la velocidad de deformación, permanecen las implicaciones puramente prácticas de los efectos de la velocidad de deformación, por ejemplo, como la deformación bajo tensión, de las muestras de prueba en laboratorio se relaciona con el equipo en servicio, donde puede no ser fácilmente aparente que pueda ocurrir la deformación dinámica lenta. El significado de carga cíclica en la promoción de la deformación plástica puede jugar un papel crítico y ofrece una explicación de una aparente discrepancia entre las experiencias en servicio y en laboratorio. En las condiciones en servicio el sometimiento de un componente bajo cargas cíclicas (pequeños incrementos de carga) puede sostener la deformación plástica de los materiales a esfuerzos donde ésta última se agotaría en un período de tiempo relativamente corto a esfuerzo constante, la magnitud de la deformación plástica asociada con el sometimiento a cargas cíclicas depende de la frecuencia en los cambios de carga, la duración de estos cambios y la temperatura

## Capítulo II

### Desarrollo Experimental

#### 2.1 Pruebas de velocidad lenta de deformación.

La técnica de velocidad lenta de deformación, incluye la deformación lenta de una muestra de la aleación de interés en un posible ambiente de agrietamiento. Generalmente, se usa una velocidad de deformación de  $10^{-6} \text{ s}^{-1}$ , la cual es aproximadamente cuatro ordenes de magnitud más lenta que la que se usa en una prueba de tensión estándar. La susceptibilidad al agrietamiento se indica por una disminución en las propiedades mecánicas del material (por ejemplo, la deformación a la fractura, la resistencia última a la tensión, la reducción en área) sobre las que se observan en un ambiente inerte y en algunos casos por la presencia de agrietamiento secundario en la superficie a lo largo de la longitud de calibración. Una mayor ventaja de la técnica de velocidad lenta de deformación sobre las técnicas de deflexión constante o carga constante es que el periodo de prueba es generalmente más corto con la técnica de velocidad lenta de deformación. Esta última evita el problema de especificar un tiempo de prueba. Por ejemplo, si el agrietamiento no se observa en un periodo de prueba de 1000 horas con muestras dobladas en forma de U, éste tal vez se presente en 1500 horas. Con la técnica de velocidad lenta de deformación, la muestra se deforma generalmente hasta la fractura, y la duración de la prueba proporciona una indicación de susceptibilidad al agrietamiento. La técnica de velocidad lenta de deformación es generalmente mucho menos costosa que las pruebas de propagación de grietas por mecánica de fractura porque la geometría de la muestra y los procedimientos de prueba son más sencillos.

Debe hacerse énfasis en que la velocidad de deformación en esta técnica no es constante. La velocidad varía dependiendo de factores tales como la resistencia del armazón de carga, las dimensiones y resistencia de la muestra, el número de grietas secundarias que se inician, y el tiempo de su iniciación.

##### 2.1.1 Material utilizado.

Las muestras para las pruebas de tensión fueron maquinadas a partir de un álabe de turbina de vapor. La figura 2.1 es un esquema de la probeta cilíndrica usada para las pruebas de tensión. Las dimensiones de las probetas satisfacen los requerimientos de la norma BS1118: 1987. La tabla 2.1 lista la composición química, la cual corresponde a la del acero inoxidable martensítico tipo 410. El material fue austenitizado a  $950^{\circ}\text{C}$ , templado en aceite y revenido a  $700^{\circ}\text{C}$  durante una hora.

Tabla 2.1 Composición química (% en peso) del acero utilizado.

C	Cr	Ni	Mo	Mn	Cu	Si	S	Fe
0.15	11.56	0.45	0.37	0.68	0.11	0.16	0.013	Resto

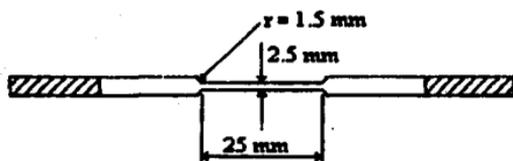


Figura 2.1 Esquema de la probeta utilizada para las pruebas de tensión.

### 2.1.2 Máquina de deformación.

La máquina de deformación utilizada es una máquina programable para realizar pruebas de tensión a baja velocidad. Tiene una capacidad de carga de 50 KN y ha sido diseñada para operar en un amplio rango de pruebas dinámicas de corrosión bajo esfuerzos. La celda de carga, está adaptada al cabezal superior y permite medir la carga aplicada a la probeta. El gabinete de instrumentación y control incorpora un registrador de datos de pruebas y almacenamiento de información, tal como carga, desplazamiento, etc. La figura 2.2 muestra el arreglo experimental para las pruebas.

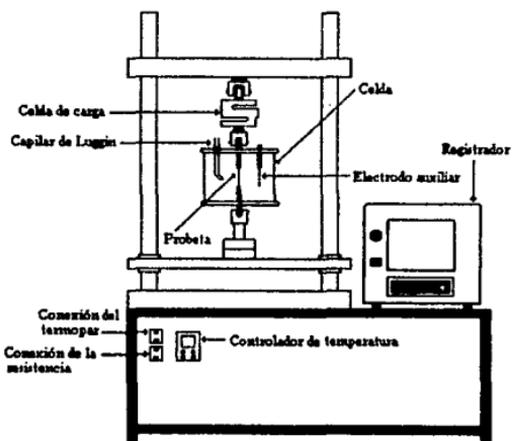


Figura 2.2 Máquina de velocidad lenta de deformación y arreglo experimental.

### 2.1.3 Celda de corrosión.

Esta celda es de forma cilíndrica, está hecha de material de Nylamid con tapas de Teflón y tiene un volumen de 200 ml. Además cuenta con una perforación en la parte

central tanto en la tapa superior como en la inferior para adaptación de la probeta. La tapa superior también cuenta con perforaciones para la adaptación de: un termómetro, un electrodo auxiliar del mismo material que la probeta, un tubo de vidrio para la entrada del Nitrógeno, un tubo de vidrio para la salida del Nitrógeno y un tubo de vidrio ligeramente doblado en un extremo (Capilar de Luggin) apuntando a la muestra de trabajo, el cual sirve como conexión con el electrodo de referencia (electrodo de calomel saturado).

#### 2.1.4 Procedimiento.

Se lijó la probeta de trabajo con el propósito de eliminar las marcas del maquinado con papel abrasivo grado 600 y se desengrasó con acetona. Una vez limpia, la probeta fue colocada en la parte central de la celda. La celda se colocó en la máquina de deformación y los extremos de la probeta se acoplaron a las mordazas de la máquina. Después de colocar la celda se agregaron 200 ml de la solución de prueba (preparada con agua destilada y reactivo grado analítico) y se adaptaron en la tapa superior el termómetro, el electrodo auxiliar y los tubos de vidrio. Posteriormente se procedió a dearear la solución con Nitrógeno durante una hora. Transcurrido este tiempo se inició el calentamiento de la solución mediante un sistema con control automático de temperatura hasta que la solución alcanzó la temperatura de 90°C, con lo cual se dió inicio a la deformación de la probeta con una velocidad de extensión de  $3.4 \times 10^{-3}$  mm/s hasta su fractura. La máquina registró las lecturas de carga y deformación cada 20 minutos desde el inicio hasta el final de la prueba.

Tabla 2.2 Soluciones empleadas en las pruebas de deformación.

SOLUCION	CONCENTRACION DEL REACTIVO 1 (% EN PESO)	CONCENTRACION DEL REACTIVO 2 (% EN PESO)	pH
NaCl	3.5, 5, 10, 15, 25		
NaCl	20		3, 5, 7, 9, 11
NaOH	10, 20, 30, 40		
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5, 10, 15, 20, 25, 30		
NaCl+Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3.5, 10, 15, 20	5	
NaCl + NaOH	5, 10, 15	10	

Al final de la prueba la probeta fracturada fue sacada de la celda y puesta en un chorro de agua para eliminar los residuos de la solución. A cada probeta fracturada se le midió el diámetro final con un vernier digital para poder obtener el porcentaje en reducción de área de la probeta. Todas las probetas fracturadas fueron examinadas con el microscopio electrónico para observar el tipo de fractura.

Las prueba de deformación a potenciales distintos al potencial libre de corrosión fueron realizadas con ayuda de un potencióstato modelo PGS151. Los potenciales fueron siempre aplicados después de que un potencial de corrosión estable ( $E_{CORR}$ ) había sido alcanzado, el cual normalmente ocurrió después de media hora de haberse alcanzado la

temperatura de 90°C. Las polarizaciones anódicas ( $E-E_{CORR} > 0$ ) y catódicas ( $E-E_{CORR} < 0$ ) fueron usadas para estudiar la conducta del agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos.

Las fluctuaciones en corriente y en potencial para todas las pruebas de deformación fueron monitoreadas con un potencióstato modelo GILL 8AC.

Se realizó una prueba en un medio inerte; en este caso aceite, bajo las mismas condiciones de temperatura y velocidad de deformación utilizadas en los medios corrosivos con la finalidad de tener una base para poder comparar el efecto de los distintos medios corrosivos en la susceptibilidad a la corrosión bajo esfuerzos del material.

## 2.2 Pruebas electroquímicas de polarización potenciodinámica.

Se elaboraron curvas de polarización potenciodinámicas con el propósito de explicar el comportamiento electroquímico del acero inoxidable martensítico tipo 410 y relacionar el comportamiento potenciodinámico con el comportamiento por corrosión bajo esfuerzos.

### 2.2.1 Electrodo de trabajo.

Para la preparación del electrodo de trabajo se realizaron cortes a una parte de álabes de turbina de vapor hecho de un material cuya composición química corresponde a la del acero antes mencionado, con el objeto de obtener probetas paralelepípedas. Las probetas fueron soldadas por uno de sus extremos con un alambre de Ni-Cr, el cual fue protegido con un tubo de vidrio de 6 mm de diámetro interno.

Se utilizaron moldes cilíndricos de 1.78 cm de diámetro con 3.22 cm de altura para el encapsulado de las probetas con resina epóxica de tal manera que al solidificar la resina quedara unido el tubo de vidrio con el extremo de la probeta, y el otro extremo quedara expuesto al medio ambiente. Una vez que solidificó la resina se lijó la superficie expuesta comenzando con papel abrasivo grado 200 y terminando con papel abrasivo grado 600, finalmente se desengrasó con acetona la superficie expuesta.

Para las pruebas con soluciones de NaOH se utilizaron las probetas fracturadas durante la prueba de deformación, de las cuales se obtuvieron probetas cilíndricas de 5 mm de diámetro, en las que se soldó un alambre de Ni-Cr en uno de sus extremos, este alambre fue protegido con un tubo de vidrio de 6 mm de diámetro al unir el tubo de vidrio con el extremo del metal con la ayuda de un adhesivo, después se lijó la superficie expuesta y se desengrasó con acetona.

### 2.2.2 Celda de polarización.

La celda de polarización utilizada para las pruebas electroquímicas consiste en un matraz de tres bocas con capacidad de 1000 ml. En cada una de las bocas del matraz van colocados tapones de hule con doble perforación. El electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar (varilla de grafito) son adaptados al tapón central, un tubo de vidrio para la entrada de Nitrógeno y un termómetro son adaptados en uno de los tapones posteriores, y en el tapón restante se adaptan un tubo de vidrio para la salida del Nitrógeno y un tubo de

vidrio doblado en un extremo (Capilar de Lugin) apuntando al electrodo de trabajo, el cual sirve como conexión con el electrodo de referencia (electrodo de calomel saturado). El electrodo de referencia es colocado fuera de la celda debido a que sólo soporta temperaturas de hasta 80°C (fig 2.3).

### 2.2.3 Procedimiento de prueba.

Se colocaron 500 ml. de la solución de prueba en el matraz antes mencionado y se procedió al montaje de la celda como se indicó previamente. Para alcanzar condiciones deareadas la solución fue purgada durante una hora con Nitrógeno, después fue calentada hasta una temperatura de 90°C utilizando una mantilla eléctrica controlada con un transformador variable.

Tabla 2.3 Soluciones utilizadas para las pruebas de polarización.

SOLUCION	CONCENTRACION DEL REACTIVO 1 (% EN PESO)	CONCENTRACION DEL REACTIVO 2 (% EN PESO)	pH
NaCl	3.5, 5, 10, 15, 25		
NaCl	20		3, 5, 7, 9, 11
NaOH	10, 20, 30, 40		
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5, 10, 15, 20		
NaCl + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10	10	
NaCl + NaOH	10	10	

Antes de iniciar el barrido de potencial se esperó un tiempo para que el material de prueba alcanzara un estado estable de equilibrio (potencial de corrosión en circuito abierto, ECORR) con el medio de prueba. El barrido de potencial para la polarización catódica se realizó a una velocidad de 15 mV/min partiendo del potencial libre de corrosión y en el caso de la polarización anódica se realizaron dos barridos de potencial con velocidades de 3 y 15 mV/min, respectivamente.

Para la realización de estas pruebas se utilizó un potencióstato modelo AUTOTAFEL, un convertidor de señales analógicas a digitales (A/D) con múltiples canales utilizado para monitorear las señales de corriente y potencial desde el potencióstato, y una computadora para adquirir las señales digitales desde el convertidor y poder generar las curvas de polarización.

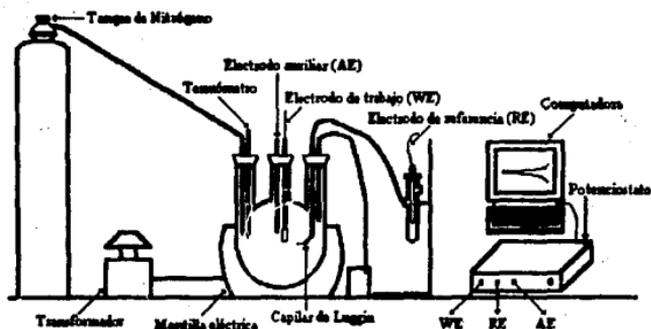


Figura 2.3 Arreglo experimental utilizado en las pruebas de polarización.

### 2.3 Pruebas de permeabilidad de hidrógeno.

Entre los varios métodos para estimar la cantidad de hidrógeno en aceros, el método electroquímico desarrollado por Devanathan y Stachurski es ampliamente usado por su simplicidad, bajo costo, facilidad de uso y velocidad en las medidas. En este sistema, el hidrógeno producido en el lado catódico (solución de prueba) de una membrana delgada de acero se difunde a través del acero y es medido al oxidarlo a un potencial lo suficientemente anódico del otro lado de la membrana. Aunque estas medidas fueron hechas a condiciones distintas que en las pruebas de velocidad de deformación lenta (p.ej. las medidas de permeabilidad de hidrógeno fueron realizadas usando probetas planas no deformadas, y condiciones aeradas) pueden dar información útil para estimar la posibilidad de que un mecanismo de fragilización opere en este sistema.

#### 2.3.1 Material.

Se maquinaron probetas rectangulares de 4 x 2.5 cm con un espesor de 0.7 mm a partir de un álabe de turbina de vapor hecho de un acero martensítico del tipo 406. Estas probetas fueron lijadas con papel abrasivo grado 600 y desengrasadas con acetona. Posteriormente, la probeta fue cubierta electrolíticamente por un lado con Niquel aplicando una corriente catódica de 0.2 mA/cm<sup>2</sup> a temperatura ambiente durante 2 minutos. La composición de la solución de electroplatinizado usada fue la siguiente:

Sulfato de Niquel (NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O): 240–300 g/l  
 Cloruro de Niquel (NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O): 40–60 g/l  
 Acido Bórico (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>): 25–40 g/l

### 2.3.2 Celda y sistema de calentamiento.

La celda de dos compartimientos (celda de Devanathan y Stachurski) usada para estos experimentos se muestra en la fig 2.4. La probeta fue adaptada a la celda entre los dos compartimientos y uno de los compartimientos fue llenado con una solución 0.1 M de NaOH. El otro compartimiento fue llenado con la solución de prueba y calentado hasta que la solución alcanzara una temperatura de 90 °C, utilizando una resistencia eléctrica controlada con un transformador variable. Las soluciones de prueba fueron soluciones con concentraciones de 3.5, 10, 15, 20 y 25 % en peso de NaCl. El pH de la solución con concentración de 20 % en peso de NaCl fue ajustado al adicionar NaOH o HCl.

La corriente de permeabilidad fue registrada con ayuda de un potenciostato EG & G modelo 173 y el valor de la corriente fue anotado una vez que ésta alcanzó un estado estable.

Las pruebas a un potencial distinto del potencial libre de corrosión fueron realizadas utilizando un potenciostato modelo PGS151 para mantener el potencial requerido a un valor fijo.

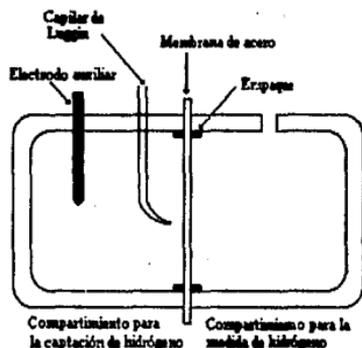


Figura 2.4 Celda de permeabilidad de hidrógeno.

### 2.3.3 Equipo.

Los equipos utilizados para las medidas de permeabilidad de hidrógeno fueron dos potenciostatos, un graficador, dos contraelectrodos de grafito, dos electrodos de referencia (electrodos de calomel saturado) y dos capilares de Luggin.

## Capítulo III

### Análisis y Discusión de Resultados

#### 3.1 Introducción.

El objetivo de este estudio fue evaluar la susceptibilidad del acero inoxidable martensítico tipo 410 al agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos en ambientes relacionados con las impurezas presentes en una turbina de vapor de baja presión, tales como NaCl, NaOH y  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Los parámetros utilizados para determinar la susceptibilidad del acero fueron: la elongación, la reducción en área, la diferencia entre densidades de corriente de las curvas de polarización anódica generadas a dos velocidades de barrido diferentes, y el tipo de fractura.

#### 3.2 Curvas esfuerzo-deformación.

Tomando como referencia la deformación a la fractura en aceite se puede observar en la figura 3.1 que el acero sufre una menor deformación en una solución con 10% en peso de NaCl y una mayor deformación en soluciones con 3.5 y 10% en peso, lo cual indica que el acero es más susceptible al agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos en una solución con 10% en peso de NaCl.

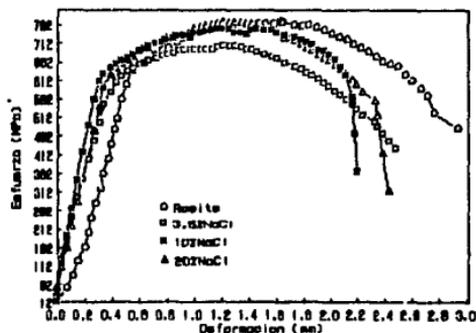


Figura 3.1 Efecto de la concentración de NaCl en la curva esfuerzo-deformación.

En la figura 3.2 se observa que el grado de susceptibilidad del acero en una solución con 20% en peso de NaCl aumenta al disminuir el pH de la solución. Además, se puede ver que no existe un efecto significativo del pH en los valores de esfuerzo de cedencia y esfuerzo último a la tensión del material en esas condiciones. Tanto el esfuerzo de cedencia como el esfuerzo último a la tensión, tienen una baja sensibilidad al agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos.

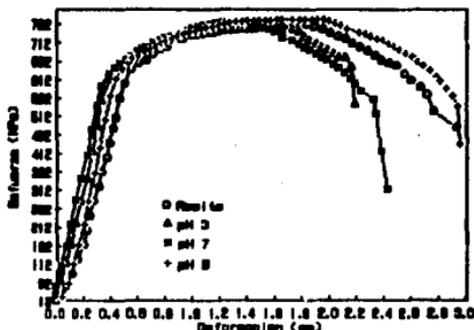


Figura 3.2 Efecto del pH de una solución con 20% en peso de NaCl en la curva esfuerzo-deformación.

### 3.3 Curvas de polarización.

Las figuras 3.3 y 3.4 muestran las curvas de polarización anódica para la corrosión del acero en soluciones con 20% en peso de NaCl con valores de pH ácidos, 3 y 5, respectivamente. Se puede apreciar en estas curvas que a una menor velocidad de barrido el potencial de picado ( $E_p$ ) tiende a un valor más activo y que la densidad de corriente en la región pasiva es mayor. Sin embargo, la diferencia entre las densidades de corriente de las curvas generadas a diferentes velocidades de barrido es menor de un orden de magnitud. La comparación de estos resultados con los de la figura 3.2 en donde el material presenta una menor deformación a un pH de 3 sugiere que la disolución anódica no es la responsable del agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos.

Las curvas de polarización anódicas para las pruebas realizadas en soluciones con 20% en peso de NaCl con valores de pH neutro y básico están representadas en las figuras 3.5 y 3.6, respectivamente. En estas figuras se observa que a una menor velocidad de barrido la densidad de corriente en la región pasiva es menor. Al igual que con las pruebas realizadas en soluciones con valores de pH ácidos el potencial de picado disminuye y la diferencia entre densidades de corriente de las curvas generadas a distintas velocidades de barrido es menor de un orden de magnitud.

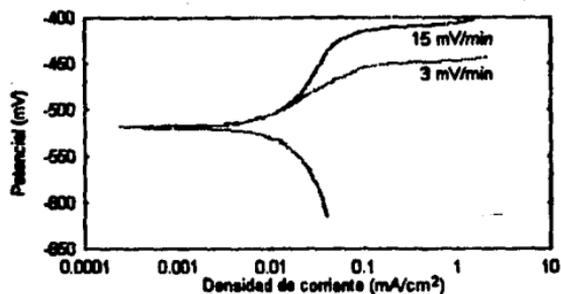


Figura 3.3 Efecto de la velocidad de barrido en las curvas de polarización anódica para una solución con 20% en peso de NaCl (pH=3).

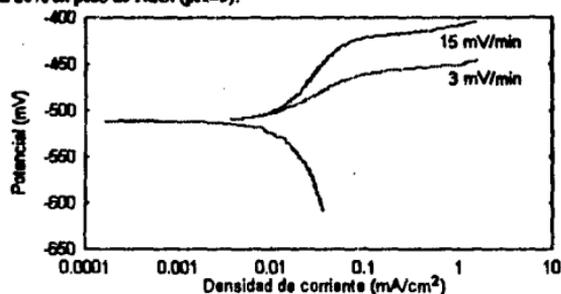


Figura 3.4 Efecto de la velocidad de barrido en las curvas de polarización anódica para una solución con 20% en peso de NaCl (pH=5).

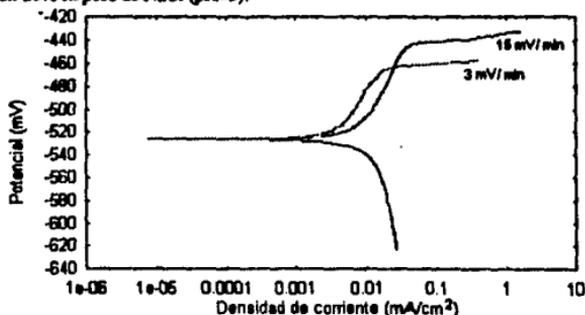


Figura 3.5 Efecto de la velocidad de barrido en las curvas de polarización anódica para una solución con 20% en peso de NaCl (pH=7).

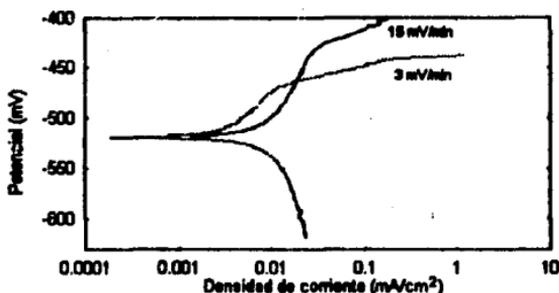


Figura 3.6 Efecto de la velocidad de barrido en las curvas de polarización anódica para una solución con 20% en peso de NaCl (pH=11).

En la figura 3.7 se presentan las curvas de polarización anódica obtenidas a una velocidad de barrido de 3 mV/min, en las cuales se puede ver que un aumento en la concentración de NaCl provoca una disminución en el potencial de picado y que existe un mayor rango de pasivación en una solución con una concentración de 3.5% en peso. Esta última observación explica el hecho de que el material haya presentado un comportamiento dúctil en una solución con 3.5% en peso de NaCl (figura 3.1).

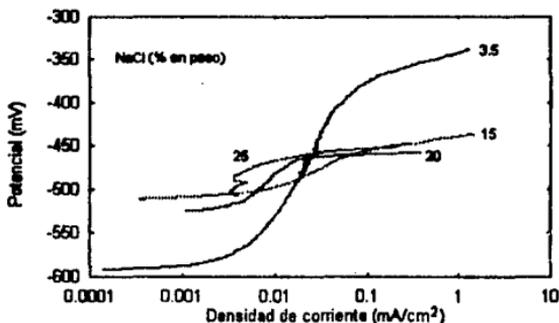


Figura 3.7 Efecto de la concentración de NaCl en las curvas de polarización generadas a una velocidad de 3 mV/min.

La figura 3.8 muestra las curvas de polarización anódica generadas a una velocidad de barrido de 3 mV/min para una solución con 20% en peso de NaCl. Esta figura indica que al disminuir el pH el potencial de picado aumenta y el rango de pasivación casi no se ve afectado.

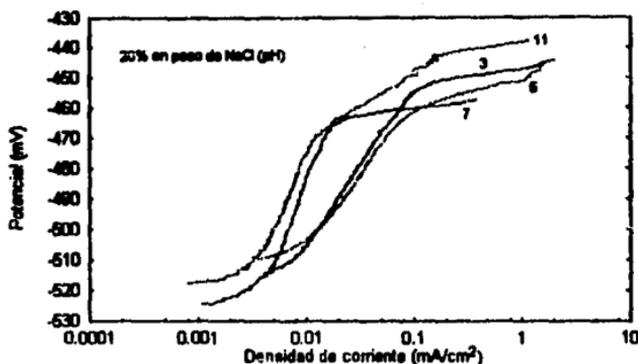


Figura 3.8 Efecto del pH de una solución con 20% en peso de NaCl en las curvas de polarización generadas a una velocidad de barrido de 3 mV/min.

Las curvas de polarización generadas a una velocidad de barrido de 3 mV/min (figura 3.9) muestran que un aumento en la concentración de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  causa una disminución en el potencial de corrosión ( $E_{\text{CORR}}$ ) y un aumento en la densidad de corriente en la región pasiva. Se observa que el acero no sufre corrosión por picaduras en este ambiente, sino sólo corrosión uniforme. También se puede ver que el intervalo de pasivación para las distintas concentraciones es muy alto. Un efecto similar se observa en las curvas de polarización generadas a una velocidad de barrido de 15 mV/min (figura 3.10) con soluciones de NaOH.

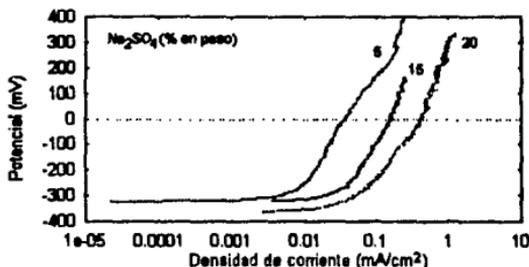


Figura 3.9 Efecto de la concentración de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  en las curvas de polarización generadas a una velocidad de 3 mV/min.

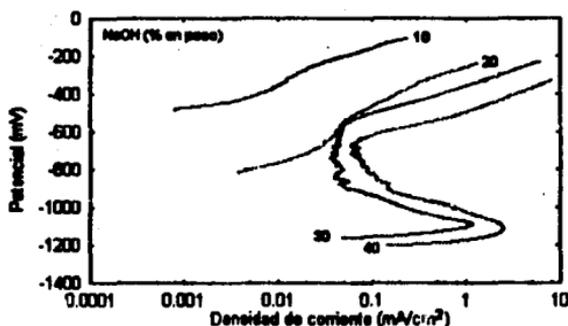


Figura 3.10 Efecto de la concentración de NaOH en las curvas de polarización generadas a una velocidad de 15 mV/min.

La adición de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a una solución con 10% en peso de NaCl provoca un aumento en el potencial de corrosión y un ligero aumento en el intervalo de pasivación, como se aprecia en las curvas de polarización generadas a una velocidad de barrido de 15 mV/min (figura 3.11). Por otro lado, la adición de NaOH provoca una disminución en el potencial de corrosión y un aumento en el intervalo de pasivación. Además, la adición de NaOH inhibe la corrosión por picaduras.

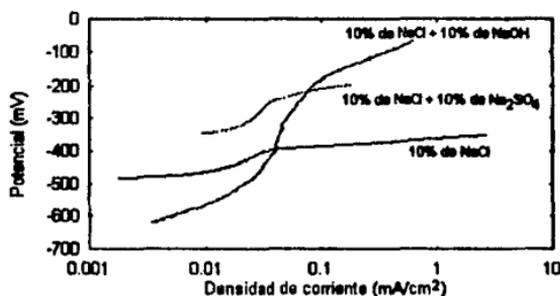


Figura 3.11 Efecto de la adición de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y de NaOH en una solución con 10% en peso de NaCl sobre las curvas de polarización generadas a una velocidad de 15 mV/min.

### 3.4 Reducción en área.

Las figuras 3.12 y 3.13 ilustran la dependencia del porcentaje de reducción en área (%R.A.) con la concentración de NaOH y de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , respectivamente. Los resultados indican que el acero es inmune al agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos en estos medios, puesto que los valores del %R.A son muy similares al obtenido en el medio inerte.

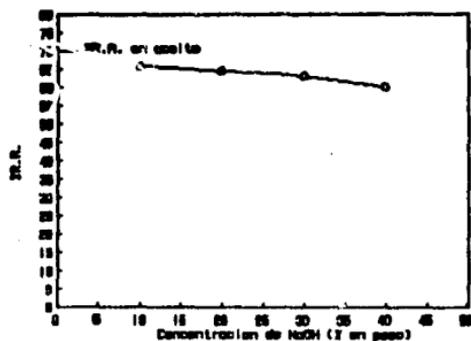


Figura 3.12 Influencia de la concentración de NaOH en el %R.A.

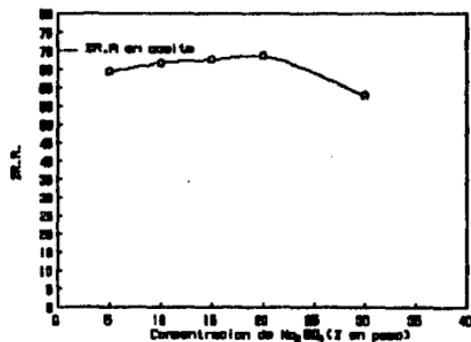


Figura 3.13 Influencia de la concentración de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  en el %R.A.

La relación entre la concentración de NaCl y el %R.A. se ilustra en la figura 3.14. Esta figura muestra que el grado de susceptibilidad al agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos aumenta conforme la concentración de NaCl aumenta hasta alcanzar un máximo en una solución con 15% en peso de NaCl. No obstante, a una mayor concentración el material recupera su ductilidad. Las adiciones de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y de NaOH inhiben dicha susceptibilidad. Los resultados de las pruebas de permeabilidad de hidrógeno (figura 3.15) indican que existe una clara correlación entre el grado de susceptibilidad y la densidad de corriente de permeabilidad de hidrógeno en estado estacionario, esto sugiere que el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos es inducido por el hidrógeno atómico generado por la reacción de reducción durante el proceso de corrosión, el cual penetra en el acero y lo fragiliza.

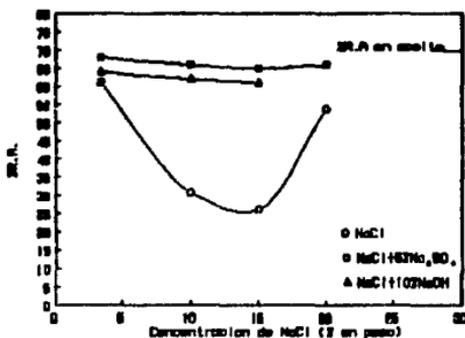


Figura 3.14 Influencia de la concentración de NaCl con adiciones de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y de NaOH en el %R.A.

El efecto del pH y del potencial en el %R.A. del acero expuesto en una solución con 20% en peso de NaCl se presenta en las figuras 3.16 y 3.17, respectivamente. En estas figuras se puede apreciar que el grado de susceptibilidad del acero al agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos aumenta al disminuir el pH y el potencial. También se puede ver que esta disminución promueve la generación de una mayor cantidad de hidrógeno que se ve reflejado en la densidad de corriente de permeabilidad de hidrógeno en estado estacionario.

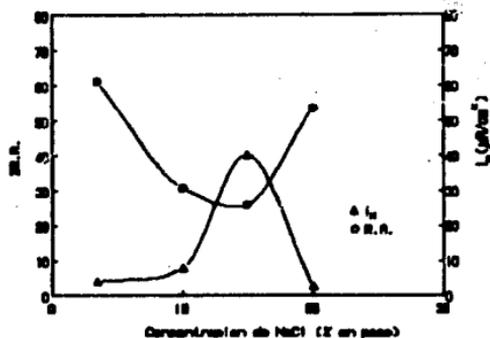


Figura 3.15 Influencia de la concentración de NaCl en el %R.A. y en la densidad de corriente de permeabilidad de hidrógeno.

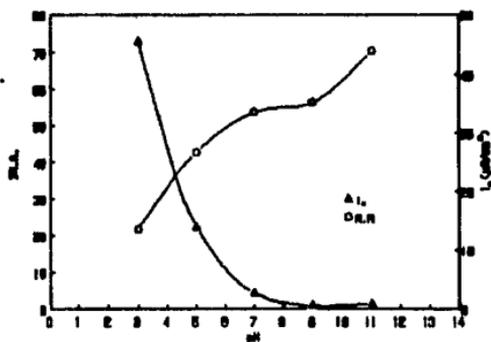


Figura 3.16 Influencia del pH de una solución con 20% en peso de NaCl en el %R.A. y en la densidad de corriente de permeabilidad de hidrógeno.

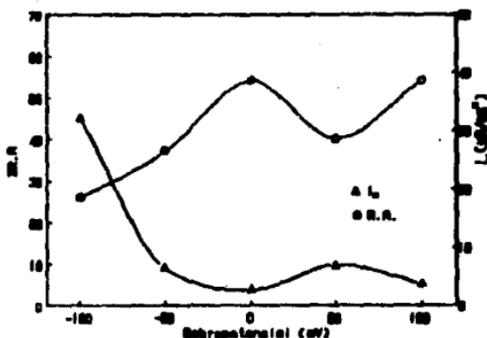


Figura 3.17 Influencia del sobrepotencial en el %R.A. y en la densidad de corriente de permeabilidad de hidrógeno.

### 3.5 Ruido electroquímico.

Las fluctuaciones en potencial de pequeña amplitud y alta frecuencia que se muestran en la figura 3.18 corresponden a las del acero expuesto en una solución con 30% en peso de NaOH. Estas fluctuaciones son típicas de corrosión general y están caracterizadas por la ausencia de transientes en las señales de ruido. La examinación del electrodo de acero con ayuda del microscopio después de las medidas de ruido reveló que el ataque corrosivo tomó lugar de manera uniforme.

La figura 3.19 muestra la respuesta típica del acero sujeto a corrosión por picaduras en una solución con 20% de NaCl. Las fluctuaciones en potencial de alta amplitud ocurren en intervalos de tiempo fortuitos. Los transientes en potencial están caracterizados por un súbito aumento seguido de un decaimiento exponencial.

La figura 3.20 representa las fluctuaciones en potencial que indican corrosión uniforme en una solución con 20% en peso de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . En la etapa inicial de la prueba (figura 3.20a) el potencial de corrosión aumenta en forma sostenida. Sin embargo, la región de transición elástico-plástico (figura 3.20b) presenta transientes de baja amplitud y baja frecuencia caracterizadas por una caída de potencial seguida de una rápida recuperación exponencial. En la región de máxima carga (figura 3.20c) se presentan también transientes catódicos pero éstos son de alta amplitud y baja frecuencia. En la etapa final de la prueba (figura 3.20d) se puede apreciar la propagación de la grieta causada únicamente por factores mecánicos dando como resultado una caída en el potencial de corrosión. La aseveración de que el material sólo sufre corrosión uniforme es sostenida por las curvas de polarización anódica de la figura 3.9.

Las señales de ruido en potencial para el acero en una solución con 3.5% en peso de NaCl y 5% en peso de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  muestran también que la corrosión es uniforme (figura 3.21). Al inicio de la prueba (figura 3.21a) el potencial de corrosión disminuye en forma sostenida al aumentar la carga. En la región de transición (figura 3.21b) el potencial de corrosión varía en forma sostenida y aleatoria. La región de máxima carga (figura 3.21c) presenta transientes catódicos con amplitudes de 5 y hasta 10 mV, y con alta frecuencia. En la etapa final de la prueba (figura 3.21d) se presenta un transiente catódico aislado con alta amplitud y recuperación exponencial lenta.

El ruido en potencial en una solución con 5% en peso de NaCl y 10% en peso de NaOH se ilustra en la figura 3.22, donde se puede ver que el nivel de línea base del potencial se mantiene casi constante. Durante el periodo de iniciación de las picaduras (figuras 3.22a y 3.22b) la frecuencia de los transientes de alta amplitud es muy baja. Una vez que se alcanza el periodo de propagación (figuras 22c y 22d) los transientes en potencial son de alta amplitud y alta frecuencia.

La figura 3.23 ilustra el espectro de ruido en potencial para el acero sufriendo agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos en una solución con 20% en peso de NaCl y con un pH de 3. El nivel de línea base del potencial se encuentra en el intervalo de -485 a -501 mV. En el inicio de la prueba (figura 3.23a) se presentan fluctuaciones irregulares en el potencial debido a la formación de picaduras. A partir de la región de transición (figura 3.23b) y hasta el final de la prueba (figura 3.23d) se puede observar la propagación de la grieta, la cual muestra transientes aleatorios anódicos y catódicos que corresponden a la disolución del metal y la reducción de hidrógeno en la punta de la grieta. Para confirmar estos patrones que relacionan el crecimiento de la grieta por agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos, el ruido en potencial fue medido bajo condiciones en que el material no fue sometido a esfuerzos (figura 3.24).

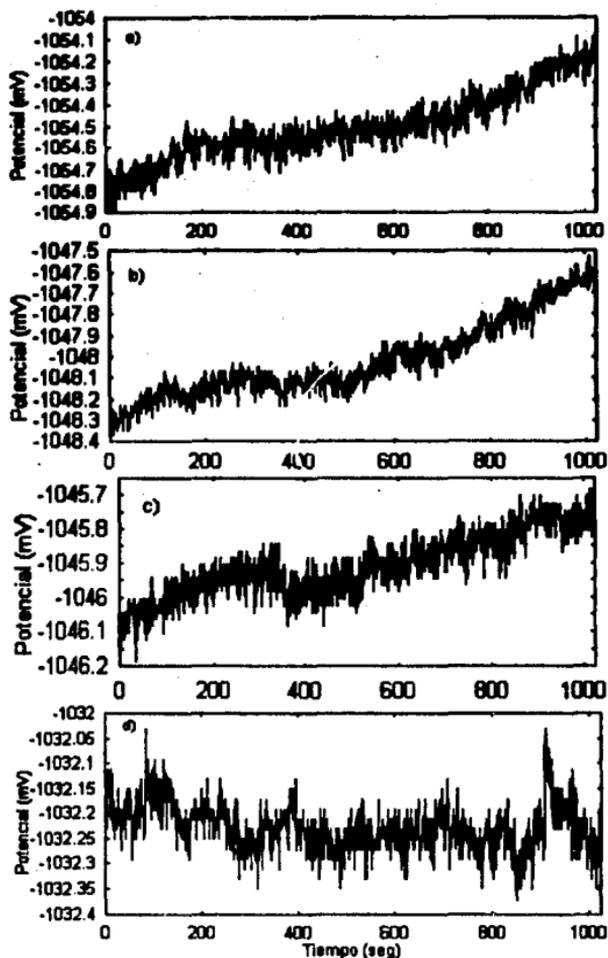


Figura 3.18 Ruido en potencial para el acero sometido a esfuerzos en una solución con 30% en peso de NaOH. a) Región elástica, b) Región de transición (elástico-plástico), c) Región de máxima carga y d) Ruptura.

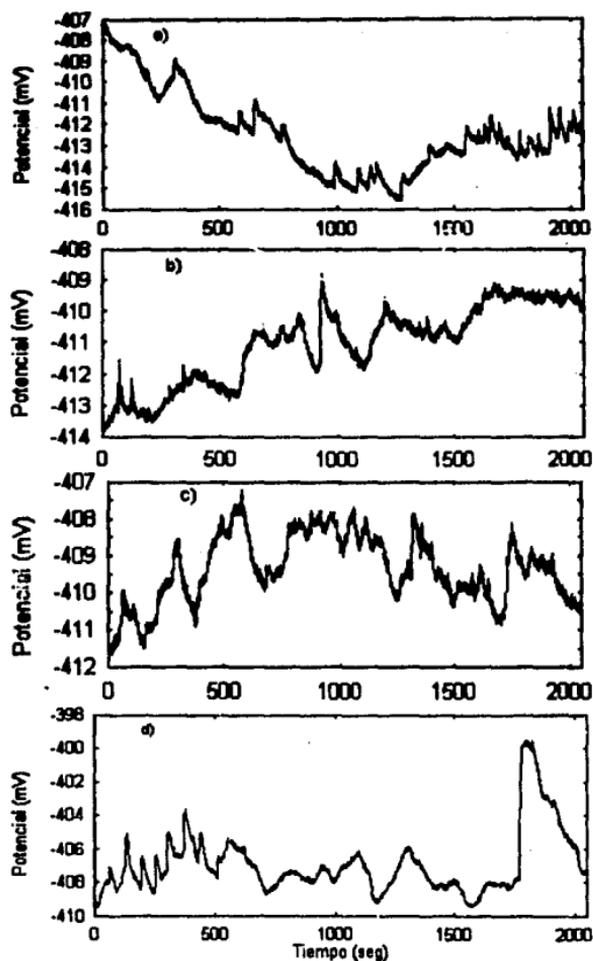


Figura 3.19 Ruido en potencial para el acero sometido a esfuerzos en una solución con 20% en peso de NaCl (pH=7). a) Región elástica, b) Región de transición (elástico-plástico), c) Región de máxima carga y d) Ruptura.

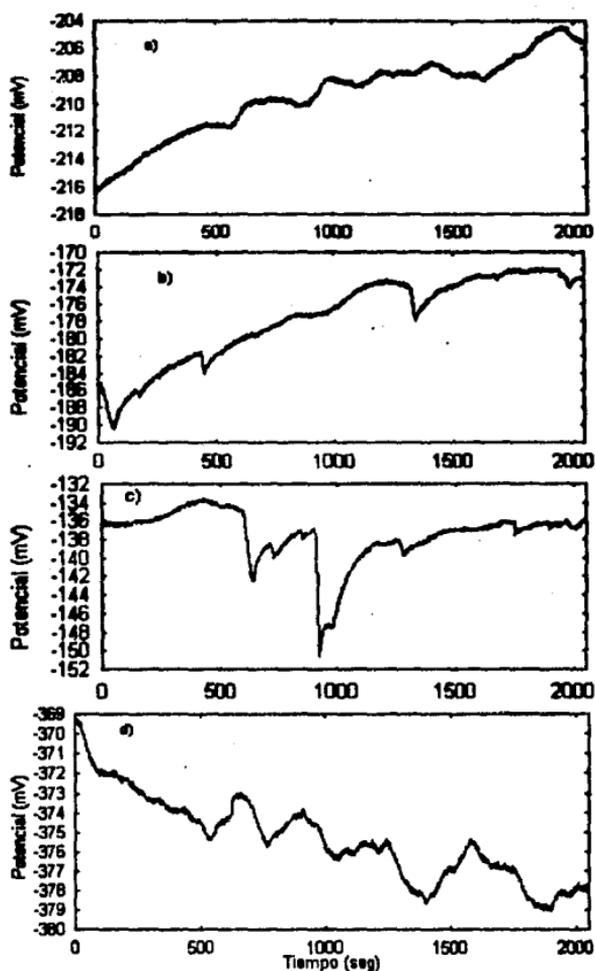


Figura 3.20 Ruido en potencial para el acero sometido a esfuerzos en una solución con 20% en peso de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . a) Región elástica, b) Región de transición (elástico-plástico), c) Región de máxima carga y d) Ruptura.

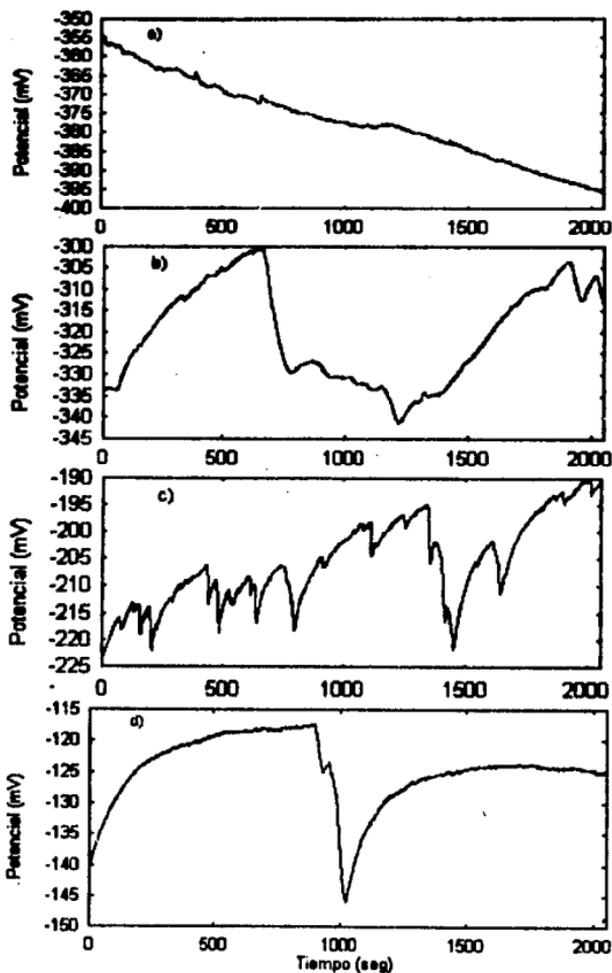


Figura 3.21 Ruido en potencial para el acero sometido a esfuerzos en una solución con 3.5% en peso de NaCl y 5% en peso de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . a) Región elástica, b) Región de transición (elástico-plástico), c) Región de máxima carga y d) Ruptura.

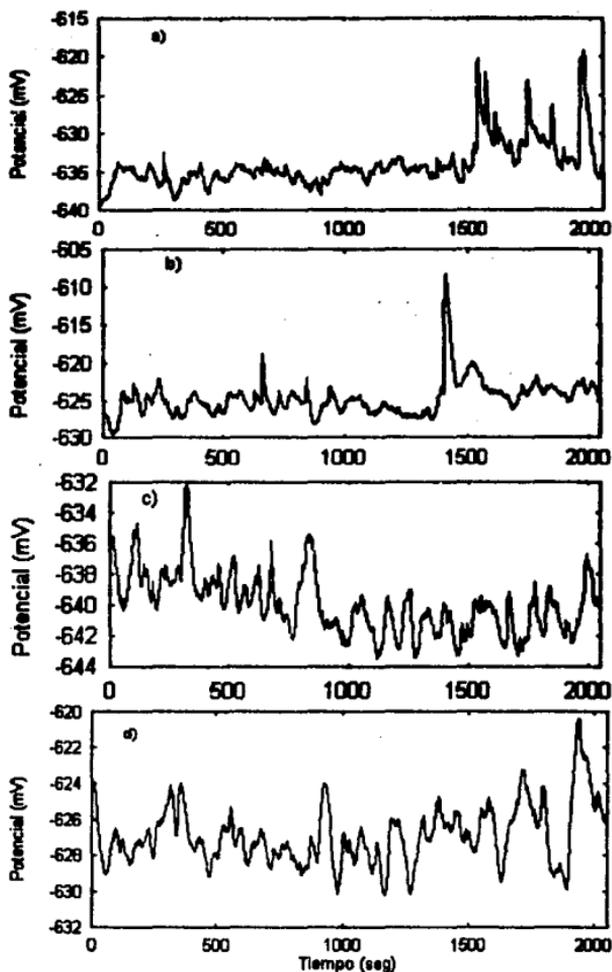


Figura 3.22 Fluctuaciones en potencial para el acero sometido a esfuerzos en una solución con 5% en peso de NaCl y 10% en peso de NaOH. a) Región elástica, b) Región de transición (elástico-plástico), c) Región de máxima carga y d) Ruptura.

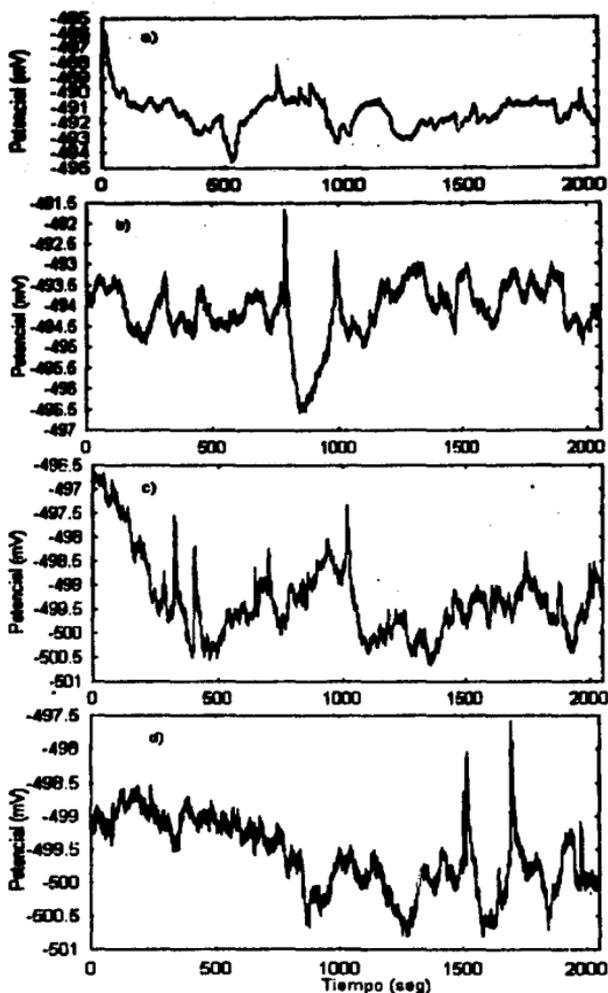


Figura 3.23 Fluctuaciones en potencial para el acero sometido a esfuerzos en una solución con 20% en peso de NaCl (pH=3). a) Región elástica, b) Región de transición (elástico-plástico), c) Región de máxima carga y d) Ruptura.

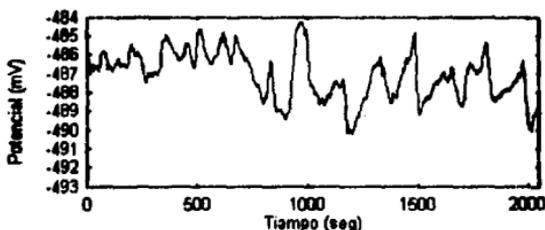


Figura 3.24 Fluctuaciones en potencial para el acero en una solución con 20% en peso de NaCl (pH=3).

### 3.6 Micrografías.

La figura 3.25a muestra la superficie de fractura de la probeta después de la prueba en una solución con 20% en peso de NaCl y con un pH de 7. En esta figura se observa una considerable reducción en área, característica de la fractura dúctil. La micrografía de la probeta (figura 3.25b) revela la presencia de microcavidades que indican la ausencia del agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos. En este mismo medio y a potenciales controlados catódicamente (figuras 3.26 y 3.27), se presenta un agrietamiento intergranular típico de fragilización por hidrógeno. A un sobrepotencial anódico de 50 mV (figura 3.28) el agrietamiento también es intergranular. Sin embargo, a un sobrepotencial anódico de 100 mV la superficie de fractura revela la presencia de microcavidades y deformación plástica (figura 3.29).

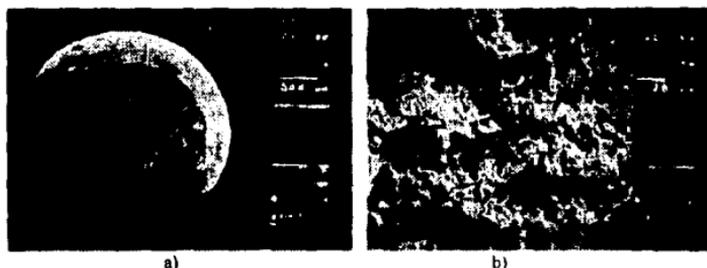


Figura 3.25. Micrografías de la probeta fracturada en una solución con 20% en peso de NaCl (pH=7). a) Fractura dúctil y b) Microcavidades

La fractografía de la probeta que fue expuesta en una solución con 20% en peso de NaCl y con un pH de 3 (figura 3.30a) indica que ésta sufrió poca reducción en área. En tanto, la micrografía muestra facetas de clivaje en la superficie de fractura (figura 3.30b).

Con una solución con 15% en peso de NaCl se observa un agrietamiento de tipo intergranular en la superficie de fractura de la probeta (figura 3.31)



Figura 3.26 Micrografía de la probeta fracturada en una solución con 20% en peso de NaCl (pH=7) a un sobrepotencial catódico de 50 mV que muestra agrietamiento intergranular por corrosión bajo esfuerzos.



Figura 3.27 Micrografía de la probeta fracturada en una solución con 20% en peso de NaCl (pH=7) a un sobrepotencial catódico de 100 mV que muestra agrietamiento intergranular por corrosión bajo esfuerzos.

(FALLA DE ORIGEN



Figura 3.28 Micrografía de la probeta fracturada en una solución con 20% en peso de NaCl (pH=7) a un sobrepotencial anódico de 50 mV que muestra agrietamiento intergranular por corrosión bajo esfuerzos.

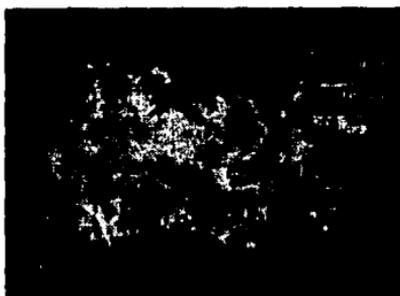


Figura 3.29 Micrografía de la probeta fracturada en una solución con 20% en peso de NaCl (pH=7) a un sobrepotencial anódico de 100 mV que revela la presencia de microcavidades.

FALLA DE ORIGEN

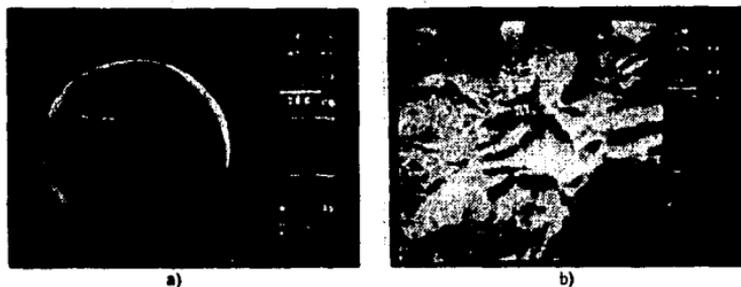


Figura 3.30 Micrografías de la probeta fracturada en una solución con 20% en peso de NaCl (pH=3). a) Fractura frágil y b) Facetas de clivaje.

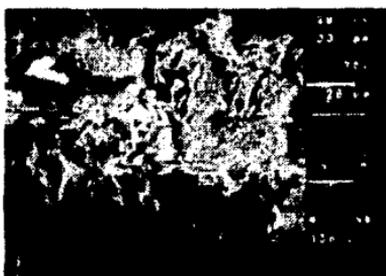


Figura 3.31 Micrografía de la probeta fracturada en una solución con 15% en peso de NaCl (pH=7) que muestra agrietamiento intergranular por corrosión bajo esfuerzos.

FALLA DE ORIGEN

## Conclusiones

A partir de los resultados de las pruebas realizadas con el acero inoxidable martensítico tipo 410 expuesto en soluciones deaeradas a 90°C se concluye que:

1. La técnica de velocidad lenta de deformación proporciona un método rápido y confiable para determinar la susceptibilidad al agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos de metales y aleaciones para un amplio rango de aplicaciones.
2. La técnica de polarización a dos diferentes velocidades de barrido sirve para predecir el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos cuando éste es el resultado de la disolución anódica en la punta de la grieta.
3. La técnica de ruido electroquímico ofrece la ventaja de caracterizar el mecanismo de corrosión tal como corrosión uniforme, corrosión por picadura y agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos. Esta información junto con la habilidad para determinar la velocidad de corrosión hacen de esta técnica una herramienta poderosa para la investigación en laboratorio y para el monitoreo en planta.
4. El análisis fractográfico es fundamental para confirmar la presencia o ausencia del agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos.
5. La aleación fue inmune al agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos en soluciones de NaOH y Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.
6. El acero fue susceptible al agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos en soluciones de NaCl. La susceptibilidad del acero aumentó al aumentar la concentración de NaCl hasta alcanzar un máximo en una solución con 15% de NaCl en donde el agrietamiento fue de tipo intergranular. A una mayor concentración (20% en peso) el material recuperó su ductibilidad; las superficies de fractura exhibieron huecos característicos de fractura por nucleación, crecimiento y coalescencia de microcavidades.
7. La adición de NaOH o Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en las soluciones de NaCl inhibe el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos.
8. La aleación fue altamente susceptible al agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos en soluciones ácidas con 20% en peso de NaCl y a sobrepotenciales catódicos. A un sobrepotencial anódico de 50 mV también fue susceptible, pero a sobrepotenciales más anódicos el acero fue inmune al agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos.
9. Existe una clara correlación entre el grado de susceptibilidad y la densidad de corriente de permeabilidad de hidrógeno en estado estacionario, lo cual indica que la fragilización por hidrógeno es la responsable del agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos.

---

## Referencias

1. Oids, *Power Eng.*, Vol 78 (No. 2), 1983, p.42
2. A. F. Aschoff, Y. H. Lee, D. M. Sopocy, and O. Jonas, "Interim Consensus Guidelines on Fossil Plant Cycle Chemistry," EPRI CS-4629, Electric Power Research Institute, June 1986
3. O. Jonas, "Understanding Steam Turbine Corrosion," Paper 55, presented at Corrosion/84, National Association of Corrosion Engineers, 1984
4. L. H. Bennett et al., "Economic Effects of Metallic Corrosion in the U. S. -A Report to the Congress by the National Bureau of Standards," United States Department of Commerce, March 1978
5. R. P. Dewey et al., Paper 83-JPGC-Pwr-20, Presented at Joint Power Generation Conference, American Society of Mechanical Engineers, 1983
6. M. G. Fontana: *Corrosion Engineering*, McGraw Hill, 1986, p. 39-152
7. H. H. Uhlig: *Corrosion Handbook*, John Wiley & Sons, 1948, p. 165
8. R. H. Jones: *Metals Handbook*, ASM INTERNATIONAL, Vol 13, Corrosion, 1987, p. 145-163
9. R. N. Parkins, *Br. Corros. J.*, Vol 14, 1979, p. 5
10. F. A. Champion, in *Symposium on Internal Stresses in Metals and Alloys*, Institute of Metals, 1948, p. 468
11. H. L. Logan, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, Vol 48, 1952, p. 99
12. E. W. Hart, *Surfaces and Interfaces II*, Syracuse University Press, 1968, p. 210
13. H. J. Engle, in *The Theory of Stress Corrosion Cracking in Alloys*, North Atlantic Treaty Organization, 1971
14. J. C. Scully, *Corros. Sci.*, Vol 15, 1975, p. 207
15. D. A. Vermilyea, *J. Electrochem. Soc.*, Vol 119, 1972, p. 405
16. D. A. Vermilyea, *Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Based Alloys*, National Association of Corrosion Engineers, 1977, p.208

17. R. W. Staehle, in *The Theory of Stress Corrosion Cracking in Alloys*, North Atlantic Treaty Organization, 1971, p. 223
18. R. W. Staehle, *Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Based Alloys*, National Association of Corrosion Engineers, 1977, p. 180
19. E. N. Pugh, *Corrosion*, Vol 41 (No. 9), 1985, p. 517
20. Donald O. Sprowls: *Metals Handbook*, ASM INTERNATIONAL, Vol 13, *Corrosion*, 1987, p. 260-265
21. A. John Sedriks: *Stress Corrosion Cracking Test Methods*, NACE, Vol 1, 1990, p. 1-18
22. R. N. Parkins, "Predictive Approaches to Stress Corrosion Cracking Failure," *Corrosion Science*, Vol 20, 1980, p. 147-166
23. K. Hladky, J. P. Lomas, D. G. John, D. A. Eden and J. L. Dawson, *Corrosion and Protection Centre Industrial Services*, UMIST, 1985
24. John R. Scully, David W. Taylor, *Metals Handbook*, ASM INTERNATIONAL, Vol 13, *Corrosion*, 1987, p. 218
25. M. A. Devanathan and Z. Sstackurski, *Proc. R. Soc. (London) A*, Vol 270A, 1962, p. 90
26. R. Viswanathan, R. I. Jaffe, and B. C. Syrett, "Corrosion Problems in Steam Turbines at Fossil and Nuclear Power Stations," p. 2604-2605.
27. R. I. Jaffe, G. Luetjering, and T. M. Rust, "Application of Ti-6Al-4V as Steam Turbine Blading Material," in *Titanium Science and Technology*, Kyoto, Japan, May 1980, the Metallurgical Soc. of AIME, p. 477-488
28. H. Spaehn: *Environment- Induced Cracking of Metals*, NACE, Houston, 1990, p. 449-453
29. H. A. El-Sayed, K. M. El-Sobki, V. K. Gouda, *Surf. Techn.* 16 (1981): p. 245
30. V. K. Gouda, H. A. El-Sayed, *Surf. Techn.* 18 (1983): p. 327
31. E. H. Phelps, A. L. Loginow, *Corrosion* 16t, 7 (1960): p. 325t
32. R. N. Parkins, R. Usher, *Proceedings of the 1st International Congress on Metallic Corrosion* (London, England: Butter-worths, 1961), p. 289
33. M. Smialowski, T. Ostrowska, *Corros. Anticorros.* 5 (1957): p. 76

34. E. Houdremont, H. Benneck, H. Wentrup, *Stahl u. Eisen* 60 (1940): p. 757
35. R. A. Davis, *Corrosion* 19, 2 (1963): p. 45t
36. H. J. Bhatt, E. H. Phelps, *Corrosion* 17t, 9 (1961): p. 430t
37. H. H. Uhlig, *Corrosion and Corrosion Control* (New York, NY: J. Wiley & Sons, 1971), p. 299
38. B. E. Wilde, *Corrosion* 27, 8 (1971): p. 326
39. H. A. El- Sayed, V. K. Gouda, *Corros. Prev. and Control* 12 (1986): p. 142
40. J. E. Trumann, R. Perry, G. N. Chapman, *J. Iron and Steel Inst.* 202 (1964): p. 745
41. B. E. Wilde, *Corrosion* 27, 8 (1971): p. 326
42. E. H. Phelps, *Metals Engng. Q.* 5 (1917): p.44
43. P. Hewitt, B. S. Hockenull, *Corros. Sci* 16 (1971) p. 47
44. A. E. Durkin, *Metal Progr.* 64 (1971): p. 72
45. P. Doig, D. J. Chastell, P. E. J. Flewitt, *Metall. Trans. A* 13A (1982): p. 913
46. Otakar Jonas, "Identification and Behavior of Turbine Steam Impurities," *Corrosion*, 124, 1977, p. 2-6
47. O. Jonas, "Turbine Steam Purity," *Combustion*, December 1978, p.11
48. F. F. Lyle, A. J. Bursle, H. C. Burghard, and G. R. Leverant, "Stress Corrosion Cracking of Steels in Low-Pressure Turbine Environments," *Corrosion*, 233, 1980, p. 11-27
49. R. N. Perkins: *Environmentally Induced Cracking- The Interaction Between Mechanisms and Design*, NACE, Houston, 1988, p. 16