

**Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad de Ingeniería**

**EVALUACIÓN DE LA INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN
DE COBRE EN EL EFECTO DE LA MITIGACIÓN DE LA QUÍMICA DE
HIDRÓGENO EN REACTORES BWR**

TESIS

Que como parte de los requisitos
para obtener el grado de:

Doctor en Ingeniería

Presenta:

Ángeles del Consuelo Díaz Sánchez

Querétaro, Qro.; Septiembre 2007

RESUMEN

Ensayos de propagación de grieta por corrosión bajo esfuerzo, en condiciones similares a las de operación de un reactor de agua a ebullición o BWR (288 °C y 8 MPa), sirvieron para evaluar el comportamiento de un acero inoxidable austenítico AISI 304L soldado y sensibilizado térmicamente, ante la presencia de diferentes químicas de agua: química normal (200 ppb O₂), química alternativa de hidrógeno (125 ppb H₂) y química alternativa contaminada con impurezas de Cobre (125 ppb H₂ + 2ppb Cu). Los ensayos se realizaron utilizando la técnica de caída de potencial eléctrico (RDCPD) simultáneamente al método dinámico de Desplazamiento Incrementado (RDT). Las velocidades de propagación de grieta se determinaron a partir de las longitudes reales de crecimiento medidas por Microscopía electrónica de barrido, divididas entre el tiempo transcurrido desde el inicio de crecimiento hasta el final del ensayo (el tiempo de inicio se definió por el cambio en la pendiente del registro de caída de potencial eléctrico). La propagación de grietas de tipo trans e intergranular en todos los especímenes, evidenció la fragilización del material por el efecto combinado del estado de esfuerzos y la presencia de un medio agresivo aun en la condición reductora alcanzada por la adición de hidrógeno. Los valores de velocidades de propagación obtenidas por este método fueron similares para todas las condiciones estudiadas, sin que se manifestara evidencia de la mitigación del fenómeno de agrietamiento por la presencia de hidrógeno. La caracterización de los óxidos depositados en zonas anexas al frente de grieta se realizó por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y por Difracción de Rayos X (DRX), a diferencia de algunos registros previos, todas las muestras CT ensayadas en ambas condiciones (oxidantes y reductoras), presentan depósitos de magnetita en el interior de la grieta, por lo que se puede inferir la existencia de un ambiente reductor localizado en el interior de la grieta que permitió la formación de magnetita.

(Palabras clave: corrosión bajo esfuerzo, propagación, grieta)

ABSTRACT

Experiments of stress corrosion crack growth, in similar Boiling Water Reactors (BWR) conditions (288 °C and 8 MPa) under Normal Water Conditions (200 ppb O₂), Hydrogen Water Chemistry (125 ppb H₂) and Hydrogen Water Chemistry with 2 ppb of copper (125 ppb H₂ + 2ppb Cu), using Rising Displacement Test (RDT) simultaneously to Reverse Direct Current Potential Drop technique (RDCPD), were carried out to evaluate the behavior in welds of stainless steels 304L sensitized. The crack growth velocities were determined as the fractographically measured corrosion assisted crack depth obtained by scanning electron microscopy, divided by the registered time since the initiation until the end of the test (initiation time was defined as a slope change in dependence of potential drop). The trans e inter stress corrosion crack propagation in all the specimens, showed the brittle behavior of the material by the interaction of stress and environmental factors yet the reductory condition. Even tough the hydrogen addition, the crack growth rates obtained by this dynamic method were similes, without evidence of stress corrosion cracking mitigation. The characterization of the oxide film formed inside the pre crack was realized by scanning microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). In both cases (oxidant and reductory conditions), at difference with previous reports, all the CT specimens showed magnetite on the pre crack, and for that reason we can infer a localized reducing environment within the crack that permitted the magnetite formation.

(Key words: stress corrosion cracking, propagation, crack)

Se que físicamente será imposible hacerte entrega de este nuevo peddaño; sin embargo, la vida misma me ha permitido reconocer que cada célula de ellas llevan reflejado tu amor y gentileza. Agradezco a Dios el permitirme sentir tu presencia en sus sonrisas y sus miradas, y a pesar de la distancia, hoy acerco un poco los frutos que sigues cosechando y que quedan reflejados en Daniela e Issabela.

A ellas por lo que son, por lo que me hacen ser, y a ti por seguir conmigo.

AGRADECIMIENTOS

Mi agradecimiento sincero a un reconocido investigador mexicano, pero sobretudo mi admiración y lealtad a un gran ser humano: el Dr. Víctor Manuel Castaño Meneses, mil gracias por su apoyo asesoría y tolerancia.

Mi agradecimiento y respeto profesional a los académicos e investigadores que enriquecieron con sus sugerencias y comentarios este trabajo:

Dr. Carlos Santiago López Cajún
Dr. Gilberto Herrera Castañeda
M. en C. Carlos Arganis Juárez
Dr. Miguel Martínez Madrid
Dr. Jesús Arenas Alatorre
Dr. Ventura Rodríguez Lugo
Ing. Pilar Fuentes Castañeda
Dr. Miguel Apatiga Castro
Dr. Juan Bosco Hernández
Dr. Jaime Horta Rangel

Al Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, noble institución que resguarda las ilusiones y esperanzas de colaboración de profesionistas e investigadores en torno a un México mejor.

Al Dr. Enrique Martínez quien creyó y logró conformar un proyecto de colaboración nuclear que ha permitido al área de Ciencia y Tecnología de Materiales del ININ seguir contribuyendo en los logros y expectativas de esta institución.

Al Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA), por apoyar a nuestro equipo de trabajo con proyectos multidisciplinarios relacionados con el estudio de la degradación de componentes nucleares, proporcionando no solo la infraestructura física necesaria para el desarrollo de éstos estudios; sino principalmente, por permitirnos interaccionar con especialistas e instituciones internacionales que han compartido experiencias y conocimiento de manera gentil y desinteresada.

A los compañeros del área de Ciencia y Tecnología de Materiales quienes con su profesionalismo y aptitud permiten la generación de resultados a través de la buena disposición y habilidad en el uso de técnicas, metodologías y conocimiento; particularmente mi agradecimiento sincero a: Leticia Carapia, Jorge Pérez, Manuel Espinosa, Pilar Fuentes, Juana Medina, Teresa Nava, Roberto Carlos González, Felipe Juárez, Juan Andrés Aguilar, Rogelio Hernández, Fortino Mercado, Claudio Fernández, Claudia Martínez y Laura Arrellín. Nuevamente mil gracias.

A Edmundo quien continúa fortaleciendo mis sueños con su amor, confianza y compañía.

A mi familia por su comprensión y paciencia.

A mis buenos compañeros Miguel Gachuz, Carlos Arganis, Eduardo Robles y Javier Merino con quienes ha sido y es un verdadero privilegio trabajar.

A la Universidad Autónoma de Querétaro (UAQ) y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por apoyar y sostener la realización de este trabajo.

Finalmente gracias a la vida que mi Dios me ha prestado, para seguir caminando.

INDICE

	Página
Resumen	i
Abstract	ii
Dedicatorias	iii
Agradecimientos	iv
Índice	vi
Índice de cuadros	viii
Índice de figuras	ix
INTRODUCCION	1
CAPÍTULO I. ESTADO DEL ARTE DE LA CORROSIÓN INTERGRANULAR BAJO ESFUERZO	5
1. La corrosión intergranular bajo esfuerzo en componentes de centrales nucleares de potencia tipo BWR.	5
1.1 Factores que promueven el agrietamiento	7
1.1.1. Historia de fabricación (efecto térmico de la soldadura, esfuerzos residuales, presencia de hendidura y el efecto del trabajo en frío)	7
1.1.2. Influencia de la irradiación	9
1.1.3. Influencia de la química del agua	12
1.2. Naturaleza oxidante de un BWR bajo condiciones normales de operación	13
1.3. Alternativas de mitigación del IGSCC	14
1.3.1. Química de hidrógeno (HWC)	16
1.4 Iniciación y propagación del proceso de agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo.	20
1.4.1. Proceso de propagación de grietas	21
1.4.2. Termodinámica de la corrosión bajo esfuerzo	23
1.4.3. Cinética de la corrosión bajo esfuerzo	24
1.4.4. Aplicación de los conceptos de mecánica de fractura al agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo	26
1.4.5. Mecanismos de propagación de grietas durante el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo	27
1.4.6. Modelos de disolución	27
1.4.6.1 Modelos por fractura mecánica	30
CAPÍTULO II: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	35
2.1. Materiales	36
2.1.1 Reproducción del procedimiento de soldadura	39
2.1.2 Fabricación de probetas CT	41
2.1.3 Tratamiento térmico de sensibilización	43
2.2. Mediciones electroquímicas	43

2.2.1. Electrodo de referencia para estudios de corrosión en soluciones acuosas a alta temperatura (288 °C)	44
2.2.2. Electrodo externo de Ag/AgCl	45
2.2.3. Preparación y calibración de electrodos	49
2.2.4. Mediciones de potencial de en el electrodo de la MEX-01	51
2.2.5. Mediciones de potencial en el electrodo de la MEX-02	52
2.2.6. Mediciones de potencial a alta temperatura durante los ensayos dinámicos dentro de autoclaves	52
2.3. Seguimiento del crecimiento de grieta en condiciones de alta presión y temperatura.	54
2.3.1. Medición del crecimiento de grieta por el método de caída de potencial eléctrico	55
2.3.2. Preparación de probetas para ensayos de desplazamiento incrementado	59
2.3.3 Determinación de velocidad de crecimiento de grieta	61
2.4. Realización de ensayos de desplazamiento incrementado	64
2.5 Acondicionamiento del agua de alimentación	67
CAPÍTULO III RESULTADOS Y DISCUSIÓN	73
3.1. Crecimiento de grieta por el método de desplazamiento incrementado en condiciones oxidantes a 288 °C (NWC)	73
3.2. Análisis de superficie de fractura en condiciones oxidantes a 288 °C (NWC)	79
3.3. Crecimiento de grieta por desplazamiento incrementado en condiciones reductoras (HWC)	83
3.4. Análisis de superficies de fractura en química de hidrógeno o condiciones reductoras (HWC)	85
3.5. Crecimiento de grieta por desplazamiento incrementado en química de hidrógeno o condiciones reductoras en presencia de cobre	88
3.6. Factores de intensidad de esfuerzos	91
3.7. Caracterización de óxidos superficiales	93
3.7.1. Óxidos conformados bajo condiciones normales u oxidantes (NWC)	93
3.7.2. Óxidos conformados en química de hidrógeno o condiciones reductoras (HWC)	101
3.7.3. Óxidos conformados en química de hidrógeno o condiciones reductoras (HWC) en presencia de 2 ppb de cobre	104
CONCLUSIONES	108
PERSPECTIVAS	111
REFERENCIAS	113
GLOSARIO DE TÉRMINOS	119
ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS	A-1

INDICE DE CUADROS

Cuadros	Descripción	Página
2.1	Composición química	37
2.2	Propiedades mecánicas.	37
2.3	Valores experimentales de E(T) como una función de la concentración y de la diferencia de temperatura (°C)	46
2.4	Valores experimentales del potencial de electrodo Ag/AgCl vs Calomel a 25 °C	52
2.5	Valores experimentales del potencial de corrosión del acero inoxidable vs Ag/AgCl a alta temperatura 288°C	53
2.6	Resumen de condiciones experimentales	72
3.1	Resumen de resultados de velocidad de propagación de grieta en condiciones normales u oxidantes	76
3.2	Resumen de resultados de velocidad de propagación de grieta en química de hidrógeno, o condiciones reductoras (HWC)	85

INDICE DE FIGURAS

Figura		Página
1.1	Fotomicrografía que muestra el daño preferencial entre los límites de grano, debido al fenómeno de corrosión intergranular en un acero inoxidable austenítico tipo 304. (600X, SE, Laboratorio de Microscopía ININ)	6
1.2	Evolución del IASCC en aceros inoxidables austeníticos con respecto a: A) variación del porcentaje de fractura intergranular en función de la dosis y de la concentración de oxígeno en el ambiente. B) Perfil de concentración de cromo como una función de la dosis a temperatura intermedia. (Tomada de Lucas, 1993).	11
1.3	Dosis requeridas de hidrógeno en diferentes BWR's para alcanzar el potencial umbral de protección. (Tomada de Molander and Karlberg, 1994)	15
1.4	Niveles de inyección de hidrógeno requerido para protección en diferentes zonas de la vasija de un BWR. (Tomado de Sánchez y Coello, 1995).	17
1.5	Esquema que muestra la pasividad de las paredes con respecto a la disolución activa en la punta de la grieta por rompimiento localizado de la película pasiva.	24
1.6	Existencia de planos de deslizamiento preferencial, en la punta de la grieta permitiendo la creación de superficie metálica desprotegida.	29
2.1	Figura 2.1. Microestructura de llegada de la placa de Acero inoxidable AISI 304L, atacada electrolíticamente de acuerdo a la norma ASTM A 262-Práctica A; (25KV, 500X, BSE, Laboratorio de Microscopía Electrónica de Barrido ININ).	37
2.2	Esquema que muestra la típica constitución de la vasija y los componentes internos de un BWR, indicando las soldaduras de la envolvente del núcleo con la letra H seguida por una numeración del 1 al 8, la especificación de soldadura reproducida en este trabajo corresponde a H4 (Tomada de Zhang J. et al., 2000).	38
2.3	Esquema que muestra los 26 cordones de soldadura aplicados para la unión de las placas, así como la localización de los 4 termopares (Tomada de García, et al 2000).	39
2.4	Perfil de temperatura que ejemplifica los obtenidos en las diferentes localizaciones de los termopares durante la aplicación del cordón de soldadura No. 5. (Tomada de García, et al 2000).	40
2.5	Imagen que muestra la irregularidad en la magnitud de las zonas afectadas por el calor entre la superficie y el interior de las placas	41
2.6	Fabricación de probetas Tipo CT de acuerdo a la Norma ASTM 399	42
2.7	Orientación de la fabricación de las probetas CT, intentando que la muesca de la probeta coincida con la zona afectada por el calor.	42
2.8	Microestructura característica de un acero inoxidable austenítico sensibilizado térmicamente. El ataque se realizó de acuerdo a la	43

norma ASTM A 262 Práctica A;. Note la pérdida de poligonalidad de los granos de austenita por la formación de zanjas o *ditches* alrededor de los granos de la austenita. (25KV, 500X, BSE, Laboratorio de Microscopía ININ)

2.9	Dispositivo para acoplamiento de electrodo en la autoclave del sistema MEX-01	47
2.10	Partes que conforman al electrodo Ag/AgCl en el sistema MEX-01	47
2.11	Acoplamiento del electrodo de Ag/AgCl en la autoclave del sistema MEX-02	48
2.12	Disposición interna de los elementos conformadores del electrodo para el sistema MEX-02	48
2.13	Dispositivo y arreglo para la electrodeposición del cloruro de plata en el alambre de plata	50
2.14	Dispositivo para realizar la calibración de los electrodos a 25 °C	51
2.15	Monitoreo de la variación del potencial de corrosión electroquímico, en función de la temperatura.	54
2.16	Relación de voltaje con respecto a la localización de los alambres conectores en la instrumentación de probetas CT preagrietadas (Tomada de Metals Handbook, 1992)	56
2.17	Esquema que muestra la instrumentación de la probeta CT de 1" para realizar el monitoreo continuo de crecimiento de grieta bajo condiciones BWR, utilizando el método de caída de potencial eléctrico	57
2.18	Fotografía que muestra la instrumentación de la probeta CT, para realizar mediciones de caída de potencial eléctrico.	60
2.19	Esquema que muestra el sitio de medición para determinar la longitud inicial y final de la grieta en una sección de probeta CT, con y sin entalla lateral	61
2.20	Ejemplo del registro original de caída de potencial (Diferencia de potencial-Tiempo), obtenido durante un ensayo, con un error estimado de ± 0.001 V	62
2.21	Relación lineal entre la diferencia de potencial y longitud de grieta, obtenida utilizando los valores reales de longitud inicial de grieta y longitud final de la misma.	63
2.22	Curva que muestra de manera simultánea el crecimiento de la grieta y el comportamiento de la carga durante el ensayo de uno de los especímenes.	64
2.23	Fotografía que muestra la autoclave anexa al sistema de carga y al loop de recirculación y acondicionamiento, para realizar ensayos de inicio y propagación de grieta en condiciones similares a las de un BWR.	67
2.24	Esquema que muestra las conexiones del circuito de acondicionamiento y entrada a la autoclave.	68
2.25	Acondicionamiento del agua fuera de la celda caliente en el sistema MEX-03.	69
2.26	Fotografía que muestra las instalaciones de la MEX-03 dentro de la celda caliente (autoclave anexa al sistema de carga).	70

3.1	Matriz austenítica representativa del material de llegada (25 KV 500X, Laboratorio de Microscopía ININ). Ataque de acuerdo a ASTM A 262 Práctica A	75
3.2	Efecto del tratamiento térmico y/o la estadía del material a temperaturas entre 450 y 850°C por efecto de la unión por soldadura; note el debilitamiento de los límites de grano por efecto de la segregación y precipitación de carburos de cromo. (25KV. 500X, Laboratorio de Microscopía ININ). Muestra atacada de acuerdo a la norma ASTM A 262 Práctica A.	75
3.3	Fotografía que muestra el estado inicial de la zona de punta de grieta antes del crecimiento al aire por fatiga. (20KV, 100X, Laboratorio de Microscopía ININ). Muestra pulida con pasta de diamante en punta de grieta.	76
3.4	Datos del ensayo RDT para la muestra RD24, probada a 3.6µm/hr en agua desmineralizada simulando condiciones normales de un BWR (288 °C, 8MPa y 200ppb O ₂)	77
3.5	Datos del ensayo RDT para la muestra RD25, probada a 3.6 µm/hr en agua desmineralizada en condiciones similares a las de operación normal de un BWR (288 °C, 8 MPa y 200 ppb O ₂)	77
3.6	Datos del ensayo RDT para la muestra RD8, probada a 2.3 µm/hr en agua desmineralizada en condiciones similares a las de operación normal de un BWR (288 °C, 8 MPa y 200 ppb O ₂).	78
3.7	Datos del ensayo RDT para la muestra RD14, probada a 3.6µm/hr en agua desmineralizada simulando condiciones normales de un BWR (288 °C, 8MPa y 200ppb O ₂)	78
3.8	Fotografía que identifica la zona de preagrietamiento al aire por fatiga, la zona de crecimiento de grieta en autoclave y la zona de fatiga al aire para separar las superficies de fractura. (Fuentes P., 2003)	80
3.9	Apariencia general de la propagación de grieta en RD24. Puede considerarse una fractura de tipo transgranular pero con áreas localizadas de agrietamiento intergranular (25V, 60X, SE, Fotomicrografía tomada en el Laboratorio de Microscopía ININ)	81
3.10	Propagación de grieta por Corrosión Bajo Esfuerzo, con una apariencia transgranular en el espécimen RD25 (25kV, 250X, SE, Fotomicrografía tomada en el Laboratorio de Microscopía ININ)	81
3.11	Agrietamiento transgranular asistido por el ambiente manifestado en la probeta RD 8 (25kV, 500X, BSE, Fotomicrografía tomada en el Laboratorio de Microscopía ININ)	82
3.12	Corrosión intergranular bajo esfuerzo en RD14 en sitios localizados (25kV, 300X, BSE, Fotomicrografía tomada en el Laboratorio de Microscopía ININ)	82
3.13	Datos del ensayo RD para la probeta RD5, probada a 3.6 µm/hr en agua desmineralizada a 288°C y 8MPa, con química alternativa de hidrógeno (20 ppb O ₂ y 125 ppb H ₂).	83
3.14	Datos del ensayo RD para la probeta RD20, probada a 3.6 µm/hr en	84

	agua desmineralizada, con química alternativa de hidrógeno (20 ppb O ₂ y 125 ppb H ₂)	
3.15	Evidencia de la propagación transgranular de la probeta RD5 bajo condiciones de química de hidrógeno (25kV, 140X, SE, Fotomicrografía tomada en el Laboratorio de Microscopía ININ)	87
3.16	Evidencia fractográfica de una propagación frágil de y tipo intergranular en la probeta identificada como RD20, que fue ensayada en química alternativa o de hidrógeno. (25kV, 400X, BSE, Fotomicrografía tomada en el Laboratorio de Microscopía ININ)	87
3.17	Vista general de la grieta por fatiga y el crecimiento transgranular en RD22. (25kV, 1000X, BSE, Fotomicrografía tomada en el Laboratorio de Microscopía ININ)	89
3.18	Fractografía de la muestra ensayada en condiciones reductoras de química de hidrógeno con impurezas de cobre, presentando una propagación franca intergranular. (25kV, 500X, BSE, Fotomicrografía tomada en el Laboratorio de Microscopía ININ)	89
3.19	Datos del ensayo RD para la probeta RD22, probada a 3.6 µm/hr en agua desmineralizada a 288°C y 8MPa, con química alternativa de hidrógeno e impurezas de cobre (20 ppb O ₂ + 125 ppb H ₂ + 2 ppb Cu)	90
3.20	Factores de intensidad de esfuerzos obtenidos a 3.6 µm/hr de velocidad de desplazamiento del actuador (RD14 y RD25) y a 2.3 µm/hr (RD8) en los ensayos realizados a 200 ppb O ₂	91
3.21	Velocidades de propagación de grietas en función de la concentración de oxígeno. Los datos de carga constante son los obtenidos por Kikuchi et al. (1997)	92
3.22	Morfologías de: (a) un cristal de magnetita (1.5 cm) (H. Betts, 2001) y (b) de un cristal de hematita (4 cm) (H. Betts 2003)	93
3.23	Aspecto general de los precipitados depositados en la zona anexa al crecimiento de grieta en una probeta ensayada en condiciones normales o de 200 ppb O ₂ (20KV, 1500X, Laboratorio de Microscopía ININ)	94
3.24	Morfología característica de los precipitados encontrados en RD8 después de realizar el ensayo de RD ((20KV, 3000X, Laboratorio de Microscopía ININ)	94
3.25	Ejemplo de los espectros de difracción de Rayos X que muestra la presencia de magnetita en los óxidos en el interior de la grieta formados durante los ensayo en condiciones normales 200 ppb O ₂	95
3.26	Diagrama de Pourbaix hierro-agua a 300°C obtenido por Kriksunov y Macdonald (1997)	97
3.27	Existencia de 2 capas formadas durante un ensayo en presencia de 200 ppb O ₂ (25KV, 2500X, Laboratorio de Microscopía ININ)	99
3.28	Partículas finas que conforman la capa interior del óxido (25KV, 2500X, Laboratorio de Microscopía ININ)	99
3.29	Composición química por EDS de los óxidos superficiales en la	100

	zona adyacente del crecimiento de grieta en las probetas ensayadas	
3.30	Composición química de los óxidos internos formados en los diferentes ambientes.	100
3.31	Precipitados formados durante el ensayo de RD en presencia de 125 ppb de hidrógeno (20KV, 2500X, Laboratorio de Microscopía ININ)	102
3.32	Espectro por difracción de Rayos X que muestra la caracterización de magnetita presente en muestras ensayadas en condiciones reductoras	102
3.33	Existencia de dos capas de óxidos durante el ensayo con 125 PPb H ₂ (20KV, 2500X, Laboratorio de Microscopía ININ)	103
3.34	Partículas bipiramidales de hasta 5 μm en la capa superior del óxido (20KV, 8500X, Laboratorio de Microscopía ININ).	103
3.35	Micrografía general de los depósitos característicos de un ambiente reductor (125 ppb H ₂) y ante la presencia de 2 ppb Cu	104
3.36	Micrografía que permite observar la morfología de los precipitados formados durante la realización de los ensayos en condiciones reductoras (125 ppb H ₂) y ante la presencia de 2 ppb de Cu. (20KV, 5000X, Laboratorio de Microscopía ININ)	105
3.37	Micrografía de las capas conformadoras del óxido bajo condiciones reductoras en presencia de cobre (20KV, 8000X, Laboratorio de Microscopía ININ)	105
3.38	Espectro por difracción de Rayos X de la muestra la presencia de maghemita en la probeta RD22 que está ensayada en presencia de 125 ppb H ₂ e impurezas de cobre.	106

I. INTRODUCCION

Durante los últimos 30 años la Corrosión Intergranular bajo Esfuerzo o IGSCC ha sido uno de los principales problemas a los que se han enfrentado diversas centrales nucleares de potencia tipo BWR. Este fenómeno se caracteriza por la aparición y propagación de grietas de manera frágil aun en aleaciones con alta ductilidad como los aceros inoxidable austeníticos y las aleaciones austeníticas base níquel. Desde principio de los años 70's, numerosos casos de agrietamiento en las zonas adyacentes a los cordones de soldadura en tuberías de recirculación fabricadas con acero inoxidable AISI 304, fueron identificados y considerados para su mitigación y/o control. Sin embargo, autores como Beukelman et al. (1999) refieren que no fue sino hasta 1990 cuando por primera vez una central documenta la presencia de grietas en la zona afectada por el calor de algunas soldaduras circunferenciales de la envolvente del núcleo, generando un nuevo y significativo problema para los propietarios de BWR's.

Según Jones (1987) *“El IGSCC es un fenómeno dependiente del tiempo, resultado de la ocurrencia simultánea de tres condiciones: un ambiente agresivo, un material susceptible y una condición de esfuerzos de tensión”*, la eliminación o moderación de cualquiera de estas condiciones disminuye la susceptibilidad de su ocurrencia. Teóricamente el reemplazo de materiales y componentes en un sistema puede ser posible, pero la sustitución de componentes internos en la vasija en un reactor nuclear de potencia es muy complicada, no solo por los problemas económicos y de seguridad que involucra, sino también por la dificultad técnica y operativa que lleva consigo. Por otro lado, el estado de esfuerzos presente en un componente, es el resultado de la acción combinada del estado de esfuerzos externos principalmente de tipo operacional, y del estado de esfuerzos residuales intrínsecos a la fabricación o generados durante el proceso de ensamble; desgraciadamente, aunque existen procedimientos para el relevado de esfuerzos residuales, las dificultades de manipulación de componentes ya ensamblados, impiden su aplicación práctica.

En el caso específico de la modificación del ambiente en reactores tipo BWR existen dos contribuciones determinantes en la agresividad del medio: la calidad de agua del refrigerante influenciada principalmente por la concentración de impurezas iónicas particularmente sulfatos y

cloruros provenientes de diversas fuentes como las resinas introducidas por el sistema de limpieza de agua y el poder oxidante del agua reflejado en el potencial de corrosión electroquímico del sistema (ECP).

El control de impurezas en el agua del reactor fue una de las primeras modificaciones para disminuir la agresividad del medio circundante, la eliminación de especies agresivas ha permitido reducir el nivel de incidencias al IGSCC; sin embargo, aún el agua prácticamente libre de iones (conductividad iónica menor o igual a $0.056 \mu\text{S}/\text{cm}$) como la alcanzada en las condiciones experimentales de Lundgren and Wikmark (1992), no garantiza la protección total de los materiales frente al IGSCC.

Actualmente el agua utilizada como moderador de neutrones y como refrigerante primario en la producción de vapor en un BWR es de alta pureza (conductividad iónica $\leq 0.3\mu\text{S}/\text{cm}$); pero por las condiciones propias de operación, el agua se encuentra sometida a la presencia de los intensos campos de radiación gamma y neutrones provenientes del núcleo, que promueven su radiólisis o descomposición generando especies como oxígeno (≈ 200 ppb), hidrógeno (≈ 15 ppb), peróxido de hidrógeno y diversos radicales que de manera combinada dan lugar a un medio altamente oxidante, lo suficientemente perjudicial como para inducir la presencia de IGSCC.

El Potencial Electroquímico de Corrosión (EPC) es un parámetro que mide la tendencia a la oxidación de un metal en un medio específico, entendiéndose que entre mayor sea el ECP, mayor es la oxidación del material y por ende se considera un medio más agresivo. Durante la operación normal de un BWR ($T = 280 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 8 \text{ MPa}$) el ECP alcanza valores de hasta $+0.200 \text{ V}$ con respecto al electrodo estándar de hidrógeno (vs. SHE), y experiencias in situ como las de Pein y Molander (1992) han demostrado que la disminución del contenido de oxígeno, reduce significativamente el valor de ECP.

Concientes de estos estudios, fabricantes de BWR's en el mundo han explorado el uso de aditivos al agua de alimentación para suprimir o revertir la formación de especies oxidantes por la radiólisis del agua y así disminuir el ECP del sistema. Cálculos teóricos predicen que la adición de 1.6 ppm de hidrógeno puede reducir el nivel de oxígeno hasta por un factor de 10, abatiendo el

potencial electroquímico de corrosión a niveles entre -0.20 y -0.35 V, con lo cual decrece la posibilidad de ocurrencia de IGSCC. Autores como Hettiarachchi et al, (2000) refieren la existencia de un valor umbral, establecido en -0.230 V vs SHE por debajo del cual el fenómeno no se presenta.

La adición de hidrógeno al agua de alimentación en algunas unidades BWR en el mundo ha sido una metodología eficaz para reducir el ECP por debajo del valor umbral de -0.230 V vs SHE conocida como HWC o Química de hidrógeno (Hettiarachchi et al., 1999). Este método se fundamenta en el hecho de que para mantener el equilibrio termodinámico, el hidrógeno inyectado en exceso busca al oxígeno libre del sistema y se recombina con él para volver a formar agua; al disminuir el contenido de oxígeno se abate el potencial de corrosión y entonces se disminuye la probabilidad de aparición de IGSCC.

Como cualquier metodología operacional, la HWC tiene algunas limitaciones asociadas a las particularidades de cada planta, por ejemplo: la presencia de impurezas solubles oxidantes como el ión cobre proveniente de condensadores fabricados con aleaciones basadas en éste elemento, cuya presencia disminuyó la eficiencia de la inyección de hidrógeno en algunos BWR's, los cuales tuvieron que reemplazar sus sistema de enfriamiento por condensadores de titanio; sin embargo, la literatura especializada no refiere estudios posteriores relacionados al respecto.

Tal como lo mencionan Goran y Molander (1992) del Studsvik Material AB en Suecia, la modificación estructural y de composición química de los óxidos formados en la superficie de los aceros inoxidable puede alterar la susceptibilidad al IGSCC, ya que de acuerdo a estos investigadores *“El potencial de corrosión de los aceros inoxidable austeníticos no sólo es una función de la química de agua, sino también depende de la película formada en la superficie y de las condiciones hidrodinámicas que afectan la misma”*; de aquí que la presencia de otros elementos como cobre pueden cambiar la estructura y composición de la película formada, modificando el comportamiento del componente ante un agrietamiento asistido por el ambiente como el IGSCC.

Reconociendo la existencia y operación de dos reactores de potencia que operan en territorio nacional utilizando condensadores fabricados con aleaciones base cobre, y ante la

evidencia experimental de la posible modificación de la susceptibilidad al IGSCC por la estructura y composición química de la película formada en el acero inoxidable sometido a las condiciones propias de servicio de un BWR, el presente estudio muestra la evaluación de la efectividad de la inyección de hidrógeno con y sin impurezas de cobre, a partir de la obtención de las velocidades de crecimiento de grieta en probetas CT de acero inoxidable AISI 304L soldado y sensibilizado, utilizando un método dinámico conocido como Desplazamiento Incrementado o RD (Rising Displacement), que ha diferencia de las técnicas convencionales de carga constante, permite realizar las evaluaciones en tiempos relativamente menores, destacando el crecimiento de grietas aún durante HWC.

Las películas de óxido formadas en las superficies de pre-grieta de las probetas de acero inoxidable AISI 304L ensayadas bajo las condiciones experimentales (Química Normal NWC, química de hidrógeno HWC y Química de hidrógeno con y sin impurezas de cobre HWC/Cu), fueron analizadas y caracterizadas química y morfológicamente haciendo uso de microscopía electrónica de barrido, espectroscopia por dispersión de rayos X y difracción de rayos X.

CAPITULO I
ESTADO DEL ARTE DE LA CORROSION INTERGRANULAR
BAJO ESFUERZO

1. La corrosión intergranular bajo esfuerzo en componentes de centrales nucleares de potencia tipo BWR

La corrosión intergranular bajo esfuerzo (IGSCC) de componentes estructurales, ha sido uno de los principales mecanismos de degradación a los cuales se enfrenta la industria energética nuclear; la presencia de grietas afecta la confiabilidad e integridad del componente, pudiendo llegar a ser el parámetro limitante en la vida útil o de servicio de la planta. Históricamente muchos componentes internos de aceros inoxidable en reactores de agua a ebullición (BWR) han presentado numerosos casos de agrietamiento en zonas adyacentes al cordón de soldadura, y generalmente la fenomenología se ha explicado a partir del proceso de sensibilización térmica de estos materiales, debido a su exposición durante los procesos de unión por soldadura a temperaturas entre los 450 y 850 °C.

Desde la década de los 70's autores como Tedmon et al. (1971) han explicado el fenómeno de sensibilización de los aceros inoxidable austeníticos por el efecto de empobrecimiento en cromo. Cuando estos aceros son sometidos a temperaturas entre los 550 y 850 °C, se promueve la formación y precipitación de carburos de cromo en límite de grano, dejando las zonas adyacentes empobrecidas en este elemento que es quien en una concentración mínima del 12%, le da a estos aceros su característica de inoxidable; de hecho, y contrario a lo que puede creerse, los aceros inoxidable austeníticos expuestos en un medio oxidante forman espontáneamente un óxido protector, adherente, homogéneo y resistente que es quien protege la superficie metálica de ulteriores degradaciones. Si el porcentaje de cromo es inferior al 12%, entonces el óxido formado no es lo suficientemente resistente y se presenta el proceso de corrosión localizada en las zonas desprotegidas como las regiones adyacentes a los límites de grano (Ver Figura 1.1).

Entre mayor sea el contenido de carbono en el acero, mayor es la probabilidad de formación de carburos de cromo y por lo tanto mayor es la susceptibilidad del material a sufrir IGSCC; de aquí que de acuerdo a esta teoría, los aceros inoxidable austeníticos de bajo carbono como el 304L son mas resistentes al fenómeno.

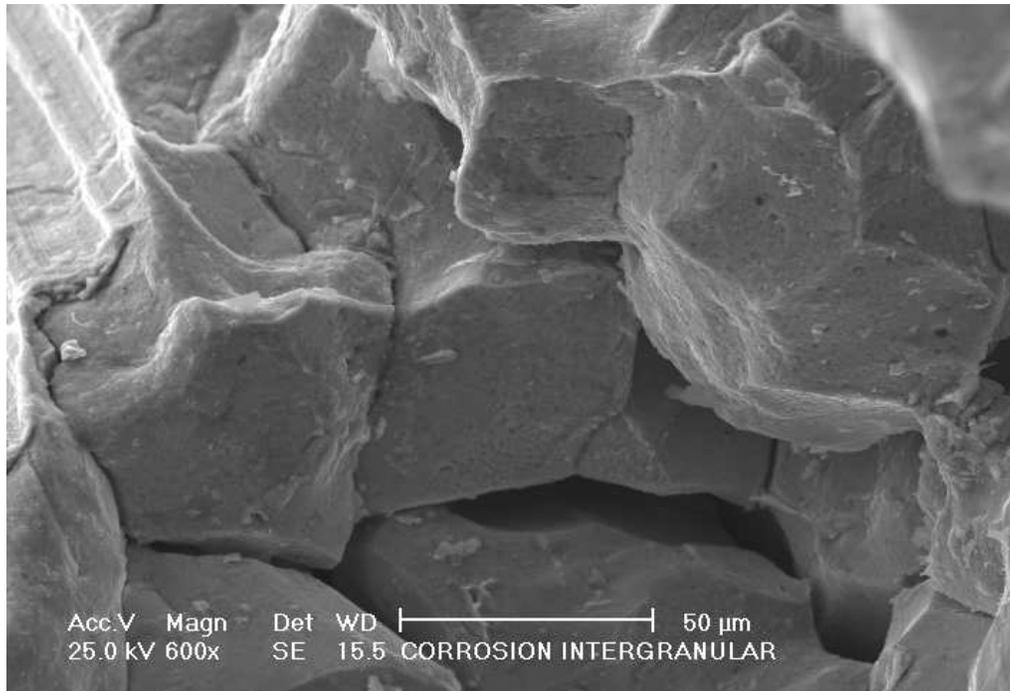


Figura 1.1 Fotomicrografía que muestra el daño preferencial entre los límites de grano, debido al fenómeno de corrosión intergranular en un acero inoxidable austenítico tipo 304. (600X, SE, Laboratorio de Microscopía ININ).

En 1990 y como parte de los hallazgos realizados durante la inspección de un BWR sueco, se refiere por primera vez la existencia de agrietamiento en las soldaduras de la envolvente del núcleo (Beukelmann et al., 1999). A partir de esa fecha, el número de reportes relacionados con la existencia de grietas en este tipo de componente se ha incrementado, y en algunas de las plantas el mecanismo de degradación ha sido atribuido al IGSCC; sin embargo, es necesario mencionar que algunos de los envoltentes agrietados fueron fabricados con acero inoxidable AISI 304L, y que estudios realizados por investigadores como Chung y sus colaboradores (1999), han mostrado que las zonas

afectadas por el calor de soldaduras realizadas con AISI 304L están libres de carburos de cromo en límites de grano, por lo que en éstos casos las fallas no pueden ser explicadas por las teorías clásicas de IGSCC, evidenciando la complejidad del mecanismo de daño.

1.1 Factores que promueven el agrietamiento

Tanto la experiencia operacional como la evidencia experimental coinciden en que los factores responsables del agrietamiento en aceros inoxidable austeníticos sometidos a la acción de las condiciones típicas de operación de un BWR son: historia de fabricación, estado de esfuerzos, sensibilización térmica, composición química, fluencia neutrónica y la química del agua. Estos factores constituyen la esencia del agrietamiento asistido, por lo que en la siguiente discusión se describirá de manera breve la participación de cada uno de ellos:

1.1.1 Historia de fabricación (efecto térmico de la soldadura, esfuerzos residuales, presencia de hendiduras y el efecto del trabajado en frío)

La historia de fabricación de un componente, puede ser determinante en el grado de susceptibilidad a sufrir agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo; de hecho, durante el proceso de unión por soldadura, las regiones adyacentes al cordón o HAZ (Heat Affected Zone) pueden sufrir cambios microestructurales que evidencian la difusión y precipitación de cromo en los sitios de alta energía como los límites de grano austeníticos, promoviendo el aumento en la susceptibilidad del acero a sufrir IGSCC.

Por otro lado, el calor aportado por un arco de soldadura, genera ciclos térmicos complejos y localizados que ocasionan fenómenos de dilatación y contracción del material, así como tensiones térmicas transitorias, dando como resultado la aparición de tensiones residuales y deformación en el producto terminado. Según la literatura especializada estos esfuerzos locales residuales alcanzan valores de hasta 70 ksi en la HAZ; es importante mencionar que la magnitud de estos esfuerzos va más allá de los valores típicos de esfuerzo de cedencia para un AISI 304 L que es de 30 a 40 ksi.

Pruebas experimentales y cálculos por elemento finito como los desarrollados por Zhang y colaboradores (2000) han reconocido que los esfuerzos residuales promovidos por los procesos de soldadura no solo dependen de la aplicación localizada de calor y su posterior enfriamiento, sino también del diseño de juntas, de las propiedades de los materiales y del procedimiento mismo con el que se aplica la soldadura particularmente del número y forma de los pasos de aplicación.

Otros investigadores como Beukelmann et al. (1999), realizaron una comparación entre los esfuerzos que actúan durante la operación normal de una envolvente de núcleo de BWR, y los esfuerzos residuales generados por fabricación mediante unión por soldadura; estableciendo que los esfuerzos responsables del proceso de inicio de agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo, son principalmente los esfuerzos residuales alcanzados durante los procesos de unión y que los esfuerzos operacionales son despreciables ante los valores alcanzados por los residuales.

Vale la pena señalar que inherente a todo proceso de soldadura está la presencia de imperfecciones o discontinuidades del material que pueden ser considerados como sitios susceptibles para iniciar agrietamiento; de hecho, la conformación geométrica de componentes y accesorios, así como defectos generados por el proceso de ensamble, puede promover la formación de hendiduras o resquicios dentro de los cuales, las condiciones de concentración de iones puede variar significativamente con respecto al resto del sistema.

Investigaciones de la última década del siglo pasado como la de Turnbull, et. al. (1990), demuestran que las condiciones en el interior de hendiduras pueden modificar el ambiente dentro del defecto, e inclusive promover la disolución de inclusiones como sulfuro de manganeso (MnS) generando especies ácidas como H_2S , que bajarían drásticamente el pH dificultando la conformación de una buena película pasiva, por lo que se facilita el avance del agrietamiento aún en aceros inoxidable austeníticos no sensibilizados.

De la misma manera, el trabajado en frío al que puede ser sometido un componente como parte natural del proceso de fabricación y/o ensamblado como: el maquinado, cepillado, esmerilado etc., puede introducir sitios superficiales de alta deformación plástica que deben ser considerados como zonas concentradoras de esfuerzos que de manera localizada, incrementan la susceptibilidad para la nucleación y propagación de grietas. Estudios como los de Shah et. al. (1990) muestran la presencia de IGSCC en materiales no sensibilizados térmicamente, adjudicando los defectos generados al trabajado en frío como promotor de la fuerza iniciadora y propagadora del agrietamiento.

Recientemente, importantes especialistas como Andresen et al., (2000), han reconocido que el efecto de la deformación en aceros inoxidable no sensibilizados, ha permitido analizar el fenómeno de SCC desde una percepción diferente a la tradicional, e introduce como un factor decisivo en la susceptibilidad el trabajado en frío de estos materiales. Estos autores concluyen que aceros inoxidable trabajados en frío exhiben una susceptibilidad similar a la de los aceros sensibilizados, y que la combinación sensibilización térmica y el trabajados en frío, produce un incremento importante y preocupante en la susceptibilidad al fenómeno de agrietamiento por SCC.

1.1.2 Influencia de la irradiación

Como la mayoría de los materiales estructurales utilizados en la fabricación de componentes en un BWR, los aceros inoxidable austeníticos de la serie 300 experimentan cambios microestructurales que modifican drásticamente su comportamiento macroscópico cuando son sometidos a la exposición de radiación neutrónica. El Agrietamiento por Corrosión Bajo Esfuerzo o en sus siglas en inglés IASCC (Irradiation Assisted Stress Corrosion Cracking) involucra el agrietamiento prematuro y la falla de los materiales en ambientes agresivos, los cuales están inducidos o asistidos por radiación ionizante. El primer ejemplo de IASCC fue identificado en 1960 en un componente de acero inoxidable en un BWR. Los mayores registros de este fenómeno están concentrados principalmente en aleaciones austeníticas como el AISI 304 y 304L sometidos a agua a alta temperatura. Aunque es posible la presencia de agrietamiento tanto transgranular como intergranular, la

preponderancia de las fallas por IASCC ha sido de naturaleza intergranular. De acuerdo a Kenik et al., (1994) existe un valor umbral de 5×10^{20} n/cm² [~ 8 desplazamientos por átomo (dpa)], por arriba del cual el agrietamiento intergranular se presenta, observando un incremento en la probabilidad de aparición del fenómeno, a medida que se aumenta la dosis de desplazamiento. Éstos autores mencionan que en sus investigaciones el IASCC ocurrió aún en material no sensibilizado y que en su diseño experimental, las regiones de soldadura de punto (que permitieron la unión entre una hoja metálica con un encamisado) se constituyeron como regiones de hendidura en las que se inició el proceso de nucleación y crecimiento.

Una de las teorías que justifica la modificación de propiedades por efecto de la radiación, es conocida como Segregación Inducida por Radiación o RIS (Radiation Induced Segregation) en la que se asume la difusión o segregación de elementos (Si, P, Ni, Mo, Mn y Cr principalmente) hacia los límites de grano, como efecto directo de un proceso de irradiación. El valor mínimo requerido para iniciar el RIS ha sido documentado desde 5×10^{19} hasta 5×10^{25} n/m². (Okada et al., 1997; Williams et. al, 1997) y a pesar de la divergencia de opiniones, es un hecho, que la segregación de elementos hacia defectos microestructurales puede incrementar la susceptibilidad del material a la corrosión localizada como picadura, y a su vez una picadura puede promover el inicio y crecimiento de una grieta.

Autores como Lucas (1993) del Departamento de Ingeniería en la Universidad de California, han mostrado que ha mayores dosis de exposición es mayor el efecto de segregación en límites de grano; y a más altos flujos neutrónicos mayor es la ocurrencia de IASCC (Ver Figura 1.2).

Los resultados mostrados en éste estudio consideraron los niveles de fluencia reales en las soldaduras más comprometidas de la envolvente de un BWR con 10 años de operación efectiva (aproximadamente 3×10^{20} n/cm²) valor inferior al umbral requerido para considerar como un mecanismo de daño importante al IASCC.

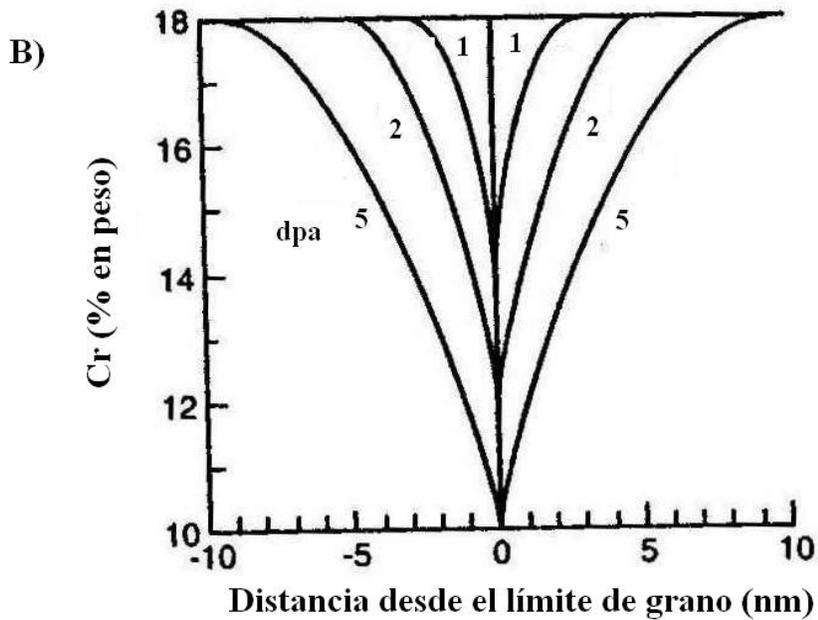
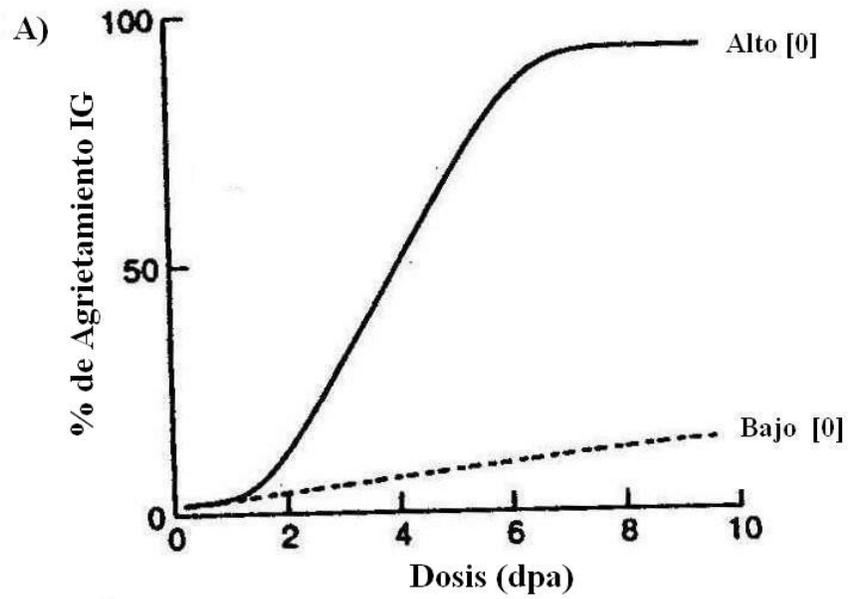


Figura 1.2 Evolución del IASCC en aceros inoxidable austeníticos con respecto a: A) variación del porcentaje de fractura intergranular en función de la dosis y de la concentración de oxígeno en el ambiente. B) Perfil de concentración de cromo como una función de la dosis a temperatura intermedia. (Tomada de Lucas, 1993).

1.1.3 Influencia de la química del agua

La conductividad iónica del agua del reactor es una medida sencilla que refleja la concentración total de impurezas iónicas presentes en el agua, particularmente la de especies como sulfatos y cloruros que aceleran y promueven altas velocidades de crecimiento de grieta. Conductividades menores a $0.2 \mu\text{S}/\text{cm}^2$ son alcanzadas durante la operación a plena potencia de un BWR y, a pesar de que numerosos resultados en laboratorio muestran que aún en condiciones de agua pura ($0.05 \mu\text{S}/\text{cm}^2$) el IGSCC no se elimina (Lundgren and Wikmark, 1992), un buen control en el nivel de la concentración de iones disminuye considerablemente la aparición del fenómeno. Por otro lado, la medida de la conductividad del agua puede ir más allá de un simple control de calidad, estadísticas recientes muestran que el análisis de la historia de la conductividad de agua de un reactor, es un indicador de la probabilidad relativa para determinar el tiempo de agrietamiento de un componente, comparado con el componente similar de otro reactor.

Existen impurezas cuya presencia en el refrigerante pueden promover la inducción o aceleración del IGSCC; entre estas especies los sulfatos y los cloruros destacan como contaminantes sumamente dañinos, cuyo efecto ha sido ampliamente estudiado. Los sulfatos han sido reconocidos como las impurezas más perjudiciales en relación al fenómeno de IGSCC en un ambiente similar al de operación de un BWR, la presencia de 1000 ppb de sulfatos en condiciones normales de operación (200 ppb de O_2), reduce el tiempo de iniciación de IGSCC por un factor de tres sobre la experiencia tenida a 1 ppb de sulfatos. En el caso de un ambiente reductor, como el generado por la inyección de hidrógeno al sistema primario, la influencia del ión sulfato sobre el crecimiento de grieta es despreciable.

El ión cloruro puede acelerar algunas formas de corrosión como picaduras, hendiduras e IGSCC. La propensión al IGSCC puede aumentar severamente con contenidos de cloruro que pueden ir desde unos pocos ppb hasta 200 ppb. Con cantidades superiores a 200 ppb el riesgo se incrementa no sólo para materiales sensibilizados térmicamente, sino que aún materiales recocidos pueden sufrir Corrosión Transgranular Bajo Esfuerzo o

TGSCC (Transgranular Stress Corrosion Cracking).

El ión cobre, además de su perjudicial influencia en el fenómeno conocido como Corrosión Localizada Inducida por Crud o en sus siglas en inglés CICL (Crud Induced Localized Corrosion), que puede presentarse en las barras de combustible cuando su concentración en el agua de reactor es relativamente alta (entre 20 y 40 ppb), también es considerado como un poderoso agente oxidante que puede inhibir la efectividad de la adición de hidrógeno en el agua de alimentación. Este efecto fue notado por primera vez a mediados de los años 80's en plantas cuyos condensadores estaban fabricados con latones del tipo $\approx 70\% \text{Cu}$, $\approx 30\% \text{Zn}$. En estas plantas, el contenido de Cu fue mayor a 15 ppb debido principalmente al ingreso de los productos de corrosión desde sus condensadores.

Muchas de estas plantas subsecuentemente han tenido que re-entubar sus condensadores con titanio o acero inoxidable, removiendo la fuente principal de liberación de cobre. Una vez disminuido el contenido de Cu el valor de ECP requerido se alcanzó con un menor índice de inyección de hidrógeno.

1.2 Naturaleza oxidante de un BWR bajo condiciones normales de operación

En contra de lo que durante algunos años se pensó, mantener una condición muy baja de impurezas en el agua del reactor no ofrece una protección total de los materiales frente al IGSCC. En un BWR, el agua en presencia de los campos de radiación gamma y neutrones del núcleo se descompone en H_2 , O_2 , H_2O_2 , diversos radicales y compuestos intermedios activados que de manera combinada, dan lugar a un ambiente oxidante en casi todas las regiones de la vasija (0.2 V vs SHE). Este ambiente es considerado lo suficientemente agresivo como para inducir la presencia del IGSCC en materiales susceptibles que se encuentren sometidos a la acción simultánea de un estado de esfuerzos de tensión.

Como se mencionó, el potencial de corrosión o potencial electroquímico de corrosión (ECP) es una medida del poder oxidante del medio circundante en contacto con

una superficie metálica específica; es decir, representa la tendencia termodinámica de este material a sufrir una reacción electroquímica. En un BWR, el ECP puede ser considerado como un reflejo de la magnitud de la fuerza generadora para producir IGSCC, entre más positivo sea el ECP, mayor es la tendencia termodinámica para la iniciación y propagación del fenómeno. De manera general, el ECP de un componente se mide con respecto a un electrodo de referencia y como convención, el ECP se expresa en volts (V) con respecto al electrodo estándar de hidrógeno (SHE). Muchas de las mediciones registradas en la literatura especializada, han sido obtenidas a partir de electrodos de trabajo expuestos en autoclaves, y los ECP han sido medidos principalmente con electrodos de plata/cloruro de plata, dentro de la autoclave. Estas mediciones no corresponden solo a datos obtenidos en laboratorio; sino que durante las dos últimas décadas, se han realizado esfuerzos importantes para lograr la medición *in situ* de los materiales sometidos a las condiciones reales, tal como se hace constar en los estudios de Pein y Molander (1992) quienes mostraron los resultados de ECP en 5 localizaciones diferentes de Ringhals 1 y de dos sitios más de la Central de Barseback 1, a partir de autoclaves conectadas en sus sistemas de remoción de calor residual.

Modelos matemáticos que simulan el comportamiento del agua ante la radiólisis, predicen que el peróxido de hidrógeno (H_2O_2), es el principal oxidante en la vasija de un BWR y que se encuentra en concentraciones del orden de 200 a 400 ppb. Experimentos en laboratorio confirman que el H_2O_2 es mucho más oxidante que el propio O_2 (Lundgren and Wikmark, 1992); de hecho, estudios realizados a principios de los 90, mostraron que el ECP de aceros inoxidable es 0.200 V mayor en presencia de 400 ppb de H_2O_2 que en agua con concentraciones equivalentes de O_2 .

1.3 Alternativas de mitigación del IGSCC

El control de la naturaleza agresiva del ambiente generado en un BWR, se constituye como la clave fundamental para mitigar la ocurrencia del IGSCC, mediante la modificación del ECP del sistema. Durante principios de los 80's, tanto los EUA como Suecia, llevaron a cabo investigaciones independientes que finalizaron en la aceptación de

la inyección de hidrógeno en el agua de alimentación para reducir el poder oxidante del ambiente, y así mitigar el IGSCC en las tuberías de recirculación. En 1982, una central norteamericana llevó a cabo pruebas específicas para determinar la susceptibilidad al SCC en autoclaves alimentadas con agua del sistema de recirculación, mostrando que existe mitigación al fenómeno, bajo condiciones reductoras o de inyección de H₂.

Una medida práctica para caracterizar la fuerza impulsora del IGSCC en un sistema metal-ambiente sometido a condiciones de operación de un BWR es el ECP. El efecto del ECP en la susceptibilidad al IGSCC, está mostrado en la Figura 1.3, en la que se aprecia que a potenciales inferiores a -0.230 V vs SHE el fenómeno es mitigado; mientras que por arriba de este valor, el inicio y propagación de IGSCC en ambientes aun con conductividades muy bajas.

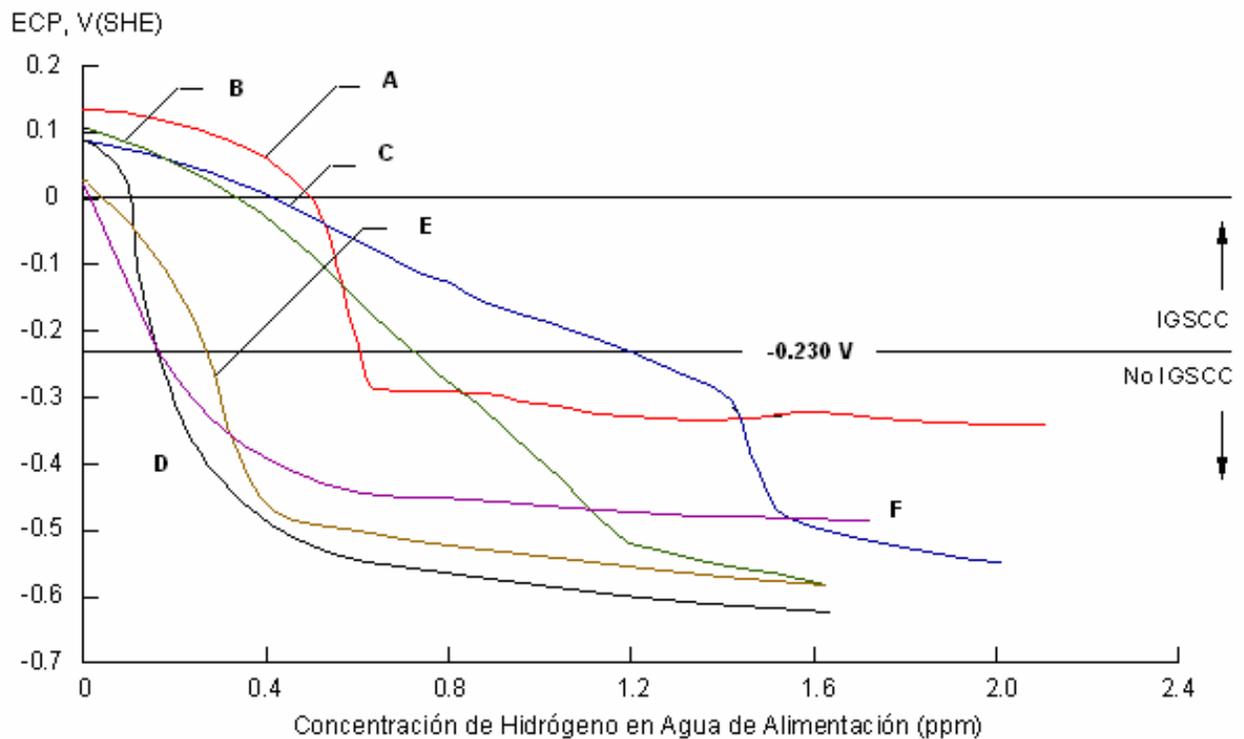


Figura 1.3 Dosis requeridas de hidrógeno en diferentes BWR's para alcanzar el potencial umbral de protección. (Tomada de Molander and Karlberg, 1994)

1.3.1 Química de hidrógeno (HWC)

La respuesta de un BWR a la inyección de hidrógeno es compleja; básicamente el exceso de hidrógeno en la región del núcleo del reactor reduce la concentración de oxígeno y peróxido producida por efecto de la radiólisis. Fuera del núcleo, el hidrógeno se combina con el peróxido y oxígeno residual, formando agua. Las centrales que funcionan en condiciones de HWC deben mantener un ECP inferior o igual a -0.230 V vs SHE, ya que este potencial es considerado como el valor umbral por debajo del cual el fenómeno de IGSCC no se presenta (Hettiarachchi et al., 1997; Hettiarachchi et al., 1999).

La concentración de hidrógeno que debe ser inyectado en el agua de alimentación depende de la zona del reactor que se pretende proteger. Los fenómenos de recombinación, descomposición, cambio de estado, desgasificación de O_2 e H_2 que tienen lugar en las diferentes regiones del núcleo del reactor son sumamente complejos; no obstante, se han logrado desarrollar modelos teóricos que han sido validados con medidas reales de ECP en diferentes zonas tanto de reactores experimentales como en operación.

Para realizar una estimación de la efectividad del HWC es necesario tomar en cuenta algunos factores que influyen para determinar la demanda de hidrógeno como son: la densidad de potencia del reactor, la amplitud del downcomer y la distancia existente entre el núcleo y la pared de la envolvente. Es importante mencionar que otros parámetros como el nivel de potencia, las dimensiones del núcleo, la velocidad del sistema de recirculación y la pureza del agua también impactan la adición de hidrógeno.

La Figura 1.4 muestra los diferentes niveles de hidrógeno requeridos para alcanzar el ECP de protección, en ella puede apreciarse que las tuberías de recirculación requieren concentraciones bajas de H_2 , (entre 0.3 y 0.8 ppm). Las zonas del fondo de la vasija requieren cantidades moderadas entre 1 y 2 ppm de H_2 ; mientras que las zonas bajas y media del núcleo necesitan cantidades elevadas de H_2 de más de 2 ppm.

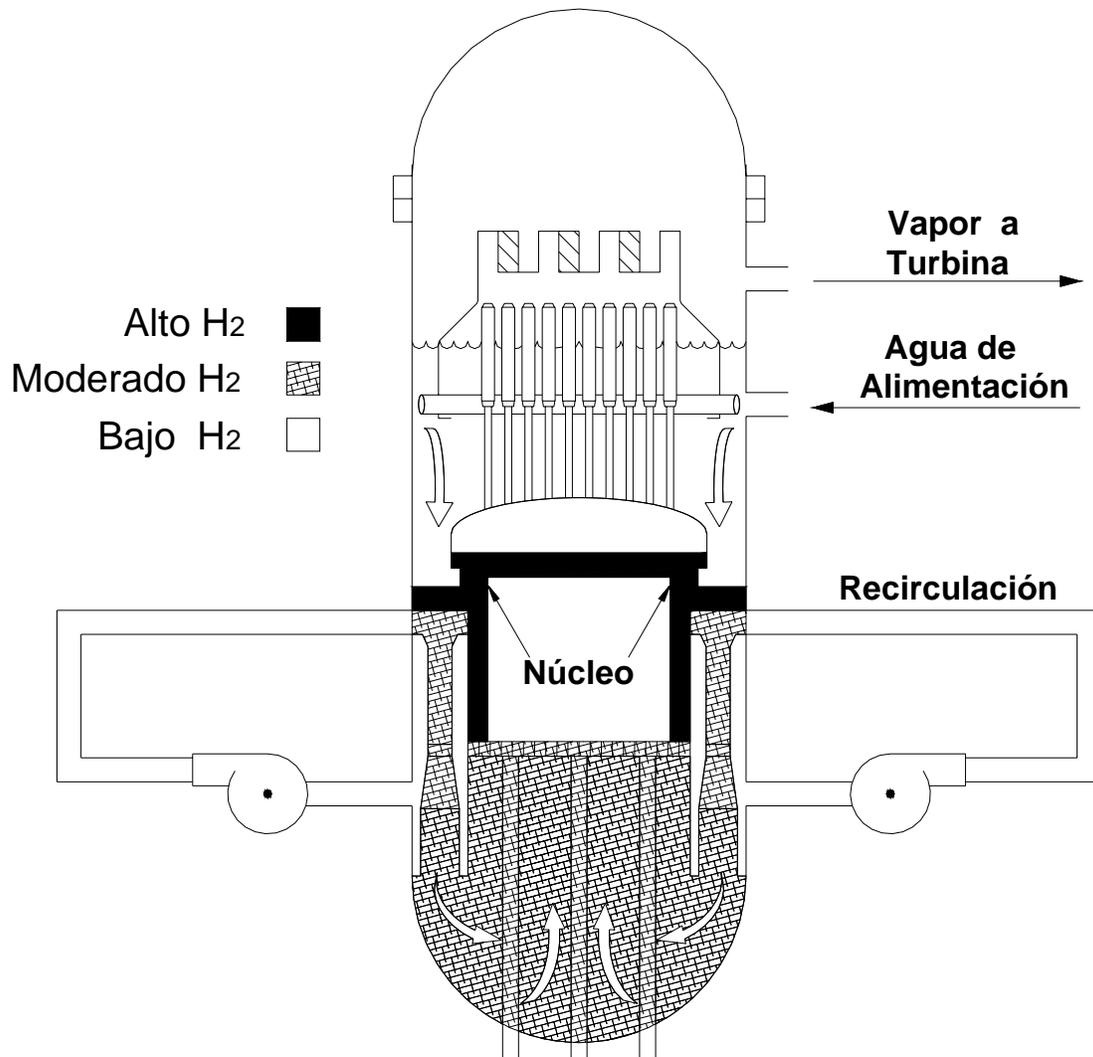


Figura 1.4 Niveles de inyección de hidrógeno requerido para protección en diferentes zonas de la vasija de un BWR. (Tomado de Sánchez y Coello, 1995).

La protección de las zonas situadas en la parte alta del núcleo requiere cantidades muy elevadas de H₂ por lo que esta técnica no es viable. Para algunas centrales como Santa María de Garoña en España, la efectividad de la metodología es un hecho comprobado, ya que en esta nucleoelectricidad se ha desarrollado un programa de ensayos que ha confirmado los efectos de la inyección de H₂. Probetas de diferentes materiales fueron sometidas a la acción simultánea de un medio similar al encontrado en el sistema de recirculación, y sometidos a ensayos de velocidad de deformación lenta, obteniéndose evidencia microscópica de que el proceso de agrietamiento se ve frenado por el efecto de la adición de hidrógeno (Sánchez y. Coello, 1995).

Como cualquier aplicación tecnológica, la adición de hidrógeno tiene ventajas y desventajas que tendrán que ser analizadas desde el punto de vista de las particularidades asociadas a cada nucleoelectrónica.

Tal como se comentó en párrafos anteriores, una de las principales desventajas de la aplicación del control de la química del agua con adición de hidrógeno es el aumento de la exposición del personal operacional de la planta por el incremento de la concentración de N-16 en las líneas principales de vapor (Hettiarachchi, 2000, 2001). El N-16 es un isótopo radioactivo en forma volátil que puede llegar a las líneas de vapor del sistema, dependiendo de las características de diseño particulares a cada planta, por lo que el nivel de dosificación de hidrógeno inyectado tendrá que ser adecuado al potencial de corrosión intrínseco a cada Central, cuidando que el nivel de exposición sea permisible para el personal.

La actividad del isótopo N-16 ($t_{1/2} = 7.1$ s) es la principal fuente de radiación en los sistemas de vapor y refrigeración de reactores BWR durante operación en HWC, ya que al constituirse como un elemento volátil, fácilmente puede ingresar al edificio de turbinas y a todos aquellos sistemas que permitan el paso de vapor. El N-16 es producido en el agua de enfriamiento del reactor por la reacción de activación del $^{16}\text{O}_{(n,p)}$ al ^{16}N en la región del núcleo. La velocidad de producción del mismo es proporcional al nivel de potencia del reactor, y no puede ser cambiado por la química del ambiente. Las formas químicas del nitrógeno son el resultado de la interacción entre las especies de nitrógeno presentes y los productos de la radiólisis del agua. La forma catiónica del nitrógeno activo ha sido identificada como NH_4^+ y las aniónicas como NO_3^- y NO_2^- tanto en el refrigerante como en el vapor condensado; bajo condiciones normales de operación (NWC), el NO_3^- es la especie dominante del nitrógeno; pero si se aumenta la concentración de hidrógeno, el NO_3^- decrece rápidamente, mientras que el NO_2^- al principio incrementa significativamente, hasta que alcanzado un máximo, disminuye conforme se aumenta la concentración de H_2 . En el caso del catión NH_4^+ la adición de H_2 promueve un aumento considerable en su concentración, hasta alcanzar un valor constante e independiente de la inyección de hidrógeno; el NH_4^+ permanece constante entrando en equilibrio con la especie NH_3 que es volátil, y que puede ser fácilmente arrastrada

fuera del reactor a través de las líneas de vapor. El incremento de radiación en la línea principal de vapor puede llegar hasta 8 veces más cuando el hidrógeno alimentado alcanza concentraciones mayores a 4 ppm.

Otro factor que incrementa el nivel de radiación en el sistema de recirculación, es la presencia de Co-60 ($t_{1/2} = 7.5$ años) isótopo radioactivo formado a partir de la activación neutrónica del cobalto-59 procedente de los productos de corrosión, que son arrastrados desde las superficies corroídas hasta el núcleo del reactor, donde posteriormente puede redepositarse en las superficies del circuito primario:

- a) Impurezas metálicas en forma iónica, coloidal, y óxidos insolubles llamados “*crud*” (desechos o productos de oxidación), son removidos por el flujo del condensado y del agua de enfriamiento, siendo transportados hacia los diferentes sistemas.
- b) Iones metálicos recolectados por el refrigerante desde las superficies que se están corroyendo del sistema primario.
- c) Interacciones entre especies iónicas solubles y el crud promueven la adsorción de estas especies en óxidos suspendidos en el agua.
- d) El crud y las especies solubles depositadas en el encamisado del combustible pueden activarse.
- e) Especies radioactivas son recolectadas desde el núcleo por disolución, por desgaste, por erosión (fuerzas de corte hidráulicas), y también por intercambio iónico.
- f) La radioactividad de las especies iónicas dependen de la solubilidad del o de los óxidos.

La implementación de la HWC en reactores de agua en ebullición, permite obtener niveles de oxígeno menores a 5 ppb, pero el incremento en las dosis de radiación aumenta

considerablemente siendo este incremento más alto en plantas con mayor concentración de Co-60 y por tanto mayor deposición de productos de corrosión.

Cuando el hidrógeno es inyectado al agua de alimentación, los óxidos presentes estables cambian de hematita a estructuras espinodales. Cuando esta transformación ocurre, una fracción de óxidos es transportada y nuevamente depositada en forma de isótopos insolubles responsables del incremento en el nivel de dosis. Las velocidades de deposición de Co-60 son mayores para la química alternativa del hidrógeno, que para la química normal; el cambio se atribuye principalmente a la modificación de las estructuras superficiales de la hematita NWC (Fe_2O_3) a la magnetita HWC (Fe_3O_4).

La experiencia operacional ha demostrado que cambios intermitentes en la química del agua más que disminuir, incrementa los efectos de la radiación debido a la modificación continua de los óxidos superficiales.

1.4 Iniciación y propagación del proceso de agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo

La propagación de una grieta por corrosión bajo esfuerzo es el resultado de la interacción sinérgica entre el proceso mecánico y las reacciones de corrosión, ya que el proceso de propagación de grieta exige la acción simultánea de las fuerzas mecánicas y químicas, las que actuando alternada o independientemente nunca generarían el mismo esfuerzo (Jones, 1987). La corrosión bajo esfuerzo sólo ocurre en ciertos rangos de potencial electroquímico para una cierta combinación metal-ambiente, y mientras que una aleación puede ser susceptible al fenómeno en un medio determinado, otra similar podrá no serlo (Parkins, 1992).

El fenómeno de corrosión bajo esfuerzo es frecuentemente discutido en términos de la iniciación y propagación de grieta; sin embargo, hasta el momento aun no existe algún modelo que pueda diferenciar entre ambos estados.

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

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

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

1.4.1 Proceso de Propagación de grietas

Como se mencionó anteriormente, los procesos de iniciación y propagación están íntimamente relacionados; sin embargo, por definición la propagación es el fenómeno por el cual la grieta ya iniciada avanza al interior del material y puede propagar cuando las condiciones mecánicas, electroquímicas y metalúrgicas son apropiadas.

Pueden existir sistemas en los que la iniciación dependa de una disolución anódica preferencial, mientras que la propagación sea inducida por la absorción y difusión de hidrógeno al interior de la matriz metálica. Para que la propagación del SCC ocurra en un sistema cuya reacción dominante sea la anódica, se requerirá una reacción de disolución activa en la punta de la grieta a una velocidad mayor que cualquier proceso de disolución que pueda ocurrir en cualquier superficie del material, incluyendo las paredes de la misma grieta, que

usualmente están protegidas por la formación de una película pasiva; de aquí la importancia del estudio del tipo de óxido formado bajo condiciones específicas.

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

- a) Transporte de masa
- b) Reacciones químicas de la solución en la cercanía de la grieta
- c) Adsorción superficial en o cerca de la punta de la grieta
- d) Difusión superficial
- e) Reacciones de superficie
- f) Difusión en la zona plástica delante del avance de la grieta
- g) Velocidad de ruptura en la unión interatómica.

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

Es bien conocido que las condiciones en la punta de la grieta pueden ser diferentes a las del resto del sistema (Parkins, 1980, 1992), y que una alteración en la solución puede permitir la formación de un ambiente crítico en la punta de la grieta que promueva su propagación; si por el contrario, el resto de la solución no puede mantener la criticidad de condiciones locales, entonces la propagación se detendrá, de tal forma que cambios pequeños pueden causar modificaciones catastróficas influenciadas por:

- El estado de esfuerzos
- La magnitud del factor de intensidad de esfuerzos K
- Modo de carga en la punta de la grieta
- Composición química de la aleación
- Condición metalúrgica
- Geometría de la grieta

El SCC puede iniciar y propagarse sin evidencia de corrosión, ya sea que las grietas hayan iniciado en defectos preexistentes, o formados durante el servicio del componente; de hecho, tal como se mencionó, estudios recientes como los realizados por Andresen y colaboradores (2000) han mostrado que el trabajado mecánico de los aceros inoxidable austeníticos puede influir en el grado de susceptibilidad al fenómeno

En general, las grietas asociadas al SCC pueden propagarse de manera frágil aún en aleaciones con gran ductilidad y pueden ser transgranulares, intergranulares o una combinación de ambas. La abertura de la grieta y la deformación asociada pueden ser tan pequeñas que la grieta permanece virtualmente invisible hasta que el daño es irreversible; a medida que aumenta la grieta, el factor de intensidad de esfuerzos (K) aumenta y por ende aumenta la deformación plástica.

1.4.2 Termodinámica de la corrosión bajo esfuerzo

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

La Figura 1.5 es un esquema que representa la exigencia termodinámica de la formación de una capa pasiva y resistente en las paredes de la grieta, mientras que existe una disolución activa en la punta. Para que una grieta existente pueda propagar por SCC, es necesario que la relación entre la velocidad de corrosión de las paredes de la grieta con respecto a la punta sea sustancialmente menor que 1, de otra manera se entorpecerá su crecimiento o se saturará la solución en la punta. La mayor actividad de la punta con respecto a las paredes está determinada por la presencia de mayor deformación dinámica localizada.

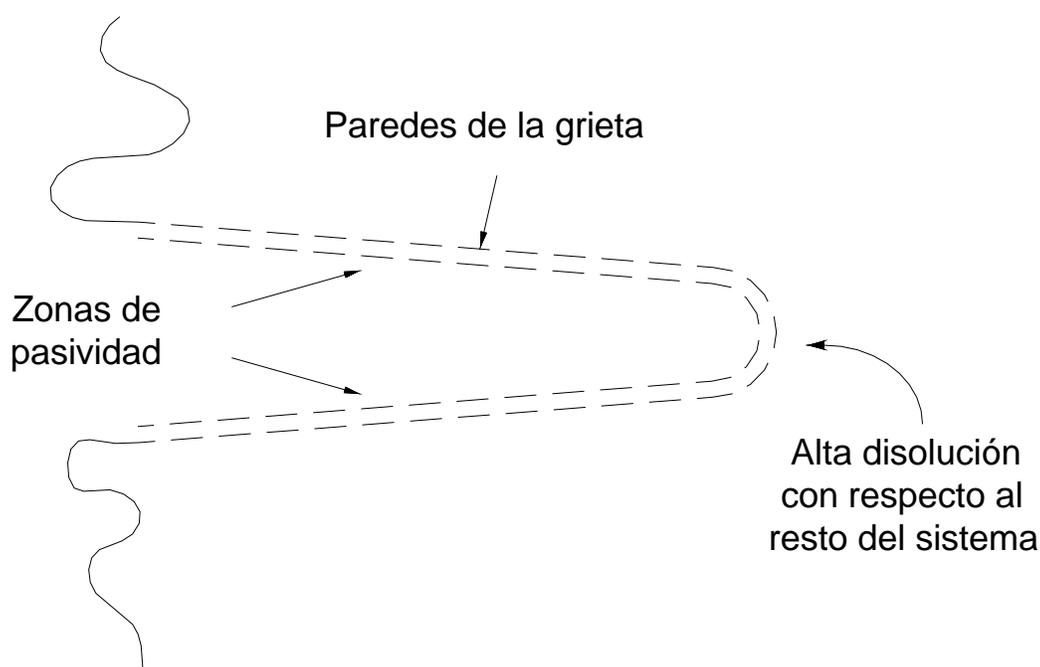


Figura 1.5 Esquema que muestra la pasividad de las paredes con respecto a la disolución activa en la punta de la grieta por rompimiento localizado de la película pasiva.

1.4.3 Cinética de la corrosión bajo esfuerzo

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

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

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

$$\frac{da}{dt} = \frac{iM}{zF\rho}$$

Donde:

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

M = Peso atómico

z = Valencia

F = Constante de Faraday

ρ = Densidad del material

da/dt = Velocidad de avance de grieta

Esta relación es aplicable a una amplia variedad de materiales, suponiendo que la punta de la fisura siempre se mantiene desnuda simultáneamente a la relativa inactividad de las paredes. Una situación de punta de grieta desnuda y activa con paredes pasivas, se puede dar por diferencias entre las condiciones electroquímicas locales del mismo material; por ejemplo la sensibilización de la aleación; o la existencia de una velocidad de deformación lo suficientemente alta como para evitar la formación de una película protectora adecuada.

Ciertos factores pueden reducir la velocidad de agrietamiento, uno de los más importantes es el de formación de la película pasiva en la punta de la grieta por algunos instantes, la velocidad de crecimiento dependerá entonces de la velocidad a la cual la capa protectora se rompa nuevamente dejando al descubierto metal libre para posteriormente pasivarse.

La cantidad de corrosión que ocurre entre estos dos eventos usualmente es utilizada para describir la velocidad de crecimiento de grieta. Este periodo de tiempo es determinado por:

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

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

1.4.4 Aplicación de los conceptos de mecánica de fractura al agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo

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

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

$$\text{Resistencia a la fractura del material} < \text{Fuerza impulsora de la fisura}$$

1.4.5 Mecanismos de propagación de grietas durante el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo

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

La primera aproximación para generar SCC es el rompimiento localizado del óxido o la sal superficial permitiendo la propagación de la grieta por disolución anódica y la fragilización del material por efecto de los productos de corrosión. Algunos autores como Parkins (1980), subdividen los mecanismos en aquellos en los que se involucra principalmente la fragilización de el metal como una consecuencia de las reacciones de corrosión y aquellos en los cuales las grietas crecen por el extremo proceso de disolución localizada.

1.4.6 Modelos de disolución

Deslizamiento disolución

La idea original de esta propuesta fue concebida a principios de los años 50's por Logan (Tomada de Jones, 1987) quien en su teoría de “Ruptura de Película”, plantea la hipótesis de esfuerzos que destruyen la película pasiva en regiones muy estrechas normales a

los esfuerzos aplicados sobre la superficie metálica, el material desprovisto de película pasiva se convierte en un ánodo con respecto a las áreas catódicas protegidas por la película pasiva..

Staeble et al. (1970), estudiaron los transitorios individuales asociados con el rompimiento de la película protectora, infiriendo que la magnitud del evento de disolución depende de aquellos factores que tienden a retardar o acelerar la regeneración de la nueva capa pasiva (pH, potencial electroquímico, temperatura, presencia de iones agresivos, etc.). Staeble propuso la emergencia de planos de deslizamiento a la superficie como una modificación importante a la teoría de Logan, considerando la existencia de un plano de deslizamiento en la punta de la grieta, creándose una superficie metálica desprotegida (Ver Figura 1.6). El ataque corrosivo ocurre de una manera selectiva en la superficie de metal descubierto, en una trayectoria definida de avance de grieta hasta que nuevamente se restablece la pasividad. Existen variables metalúrgicas que favorecen estas trayectorias, por ejemplo la difusión de Cr o impurezas a sitios activos como los límites de grano que provocan heterogeneidades electroquímicas en el material. Los procesos de deslizamiento, disolución de metal desnudo y la subsecuente repasivación, determinan la velocidad de propagación de la grieta.

Hoar y Jones (1993), estudiaron la conducta anódica de un acero al carbono (0.1% C) en forma de alambre en una solución 10M de hidróxido de Sodio a 121°C bajo condiciones estáticas y de cedencia; encontrando que el material estático formó una película de magnetita adherente muy resistente en el intervalo de potencial de -0.6 a -0.85V vs (SHE); sin embargo, la propagación de las grietas continúa debido a que los esfuerzos concentrados en la punta, mantienen la cedencia dúctil del metal, de tal forma que el avance electroquímico procede sin la necesidad de algún proceso mecánico externo. Resultados experimentales demuestran la presencia de esta microdeformación plástica en la punta de la grieta, a pesar de que macroscópicamente las fracturas son frágiles típicas de SCC.

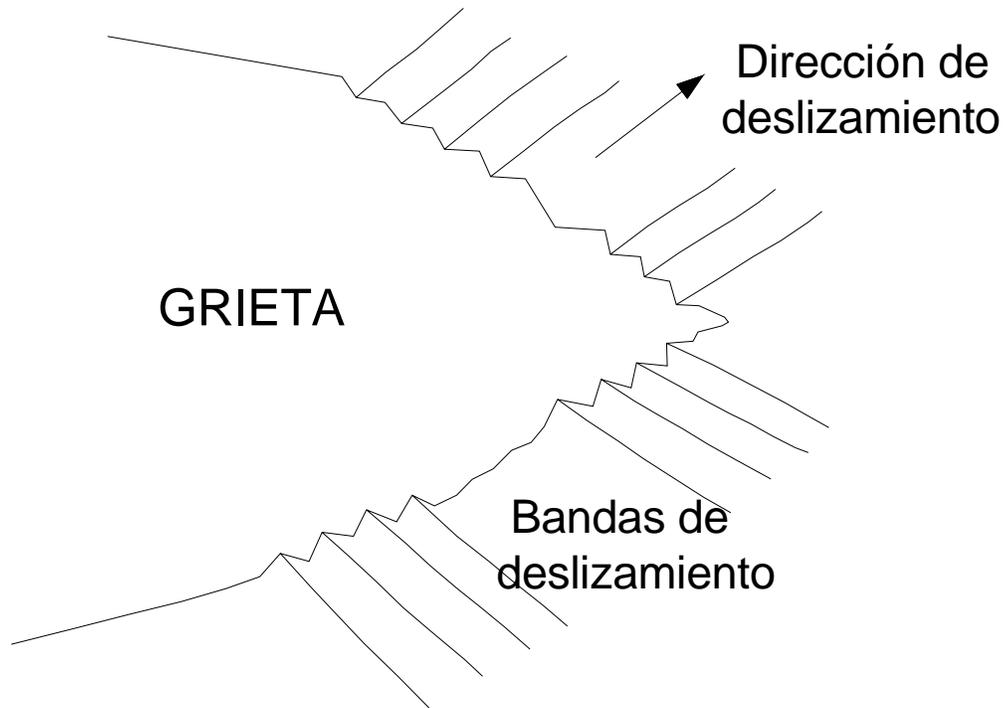


Figura 1.6 Existencia de planos de deslizamiento preferencial, en la punta de la grieta permitiendo la creación de superficie metálica desprotegida.

Ford y Andresen (1988) han caracterizado este proceso de deslizamiento disolución como una propagación a través del metal por una relación que asocia el avance de la SCC con la corriente electroquímica de la siguiente manera:

$$\frac{da}{dt} = \frac{M}{n\rho F} * \frac{Q\varepsilon}{\varepsilon}$$

Donde:

M = Peso atómico

ρ = Densidad

F = Constante de Faraday

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

Q_f = Densidad de carga del proceso de oxidación entre los eventos de ruptura del óxido

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

$\dot{\varepsilon}$ = velocidad de deformación en la punta de grieta

da/dt = Velocidad de avance de la grieta

En la práctica esta relación se simplifica como:

$$\frac{da}{dt} = Ae^n$$

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

El proceso de disolución formulado por Ford y Andresen (1988) no predice la ocurrencia de SCC, pero correlaciona adecuadamente los aspectos electroquímicos del proceso.

La ruptura de película y el deslizamiento-disolución están aceptados como mecanismos de IGSCC para algunos sistemas como los aceros inoxidable austeníticos tipo 304 y 316 en agua a $288\text{ }^{\circ}\text{C}$; sin embargo, es poco aplicable para la TGSCC, a menos que el escalón generado por el deslizamiento tenga una altura mayor que el espesor de la capa pasiva formada en la superficie metálica.

1.4.6.1 Modelos por fractura mecánica

Ruptura de Película Frágil:

Aunque el nombre de este mecanismo sugiere alguna relación con el de “Ruptura de Película” existen diferencias importantes; mientras que el principal proceso en “Deslizamiento Disolución” ocurre por la disolución acelerada del metal expuesto, “Ruptura de Película Frágil” ocurre vía los sucesivos rompimientos de película de capas débiles o frágiles de espesores que generalmente exceden aquellos de la capa pasiva; sin embargo, estas películas superficiales son producto directo de la interacción con el medio que genera productos de corrosión.

Clivaje Inducido por Película:

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

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

Newman y Sieradzki (1986) mostraron que las películas delgadas con propiedades mecánicas apropiadas pueden disparar una transición frágil-dúctil en el sustrato con arresto en el crecimiento de la grieta debido a la emisión de dislocaciones. Trabajando conjuntamente asociaron la generación de películas superficiales nanoporosas en alfa latones, con el inicio de agrietamiento por clivaje aplicando el esfuerzo adecuado.

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

El modelo de clivaje explica el arresto de la grieta, la existencia de zonas facetadas en la fractura superficial y la discontinuidad en la propagación de la falla; sin embargo, la hipótesis de que la grieta frágil continua propagándose después de haber entrado en la matriz

dúctil es un punto bastante cuestionable, ya que la distancia de propagación va más allá del espesor propio de la película.

Plasticidad Acrecentada por la Absorción de Especies:

Considerando básicamente diversos estudios fractográficos este modelo concluye que la fractura por clivaje no es un proceso de fragilización atomístico, sino que ocurre por deslizamiento alternado en la punta de la grieta en conjunción con la formación de pequeñas microcavidades en su frente. La quimiabsorción de especies facilita la nucleación de dislocaciones en la punta promoviendo el desgarre responsable de la fractura frágil por clivaje.

El origen del arresto en el crecimiento de la falla es incierto en este mecanismo; sin embargo, con el se pueden explicar ciertas similitudes entre Fragilización por Metal Líquido (FML), Fragilización por Hidrógeno (FH) y SCC.

Fragilización por Hidrógeno:

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

El hidrógeno de un sistema electroquímico puede originarse a partir de las reacciones corrosivas localizadas debido a las heterogeneidades en la superficie metálica del material, o provenir del proceso de refinación y conformado o por la unión de materiales disímiles. Para que el fenómeno de agrietamiento se presente, es necesaria la acción simultánea de una concentración crítica de hidrógeno (Quiao et al., 1996) y la presencia de un estado de esfuerzos. El agrietamiento asistido por hidrógeno es usualmente descrito como un modelo de

decohesión en el que el debilitamiento entre los átomos Fe-Fe es explicado fundamentalmente en base a dos teorías: Teoría de la Presión Planar y la Teoría de Energía Superficial.

Teoría de la Presión Planar

Esta teoría fue propuesta por Zapffe y Sims en 1941 (Tomada de Jones, 1987), quienes postularon que el hidrógeno difundido al interior del acero, puede llegar a ser absorbido en la superficie interna de las imperfecciones de la red metálica, y posteriormente existir una recombinación química formadora de H₂. Como la concentración de H₂ incrementa la presión en aproximadamente 10⁷ atm, se genera un aumento en el esfuerzo triaxial localizado. Estos esfuerzos inhiben el flujo plástico y la cedencia promovida por la carga externa del acero, promoviendo así la formación de grietas en estas imperfecciones.

Teoría de la Energía Libre de Superficie

Esta teoría fue propuesta por Petch y Stables en 1952 (Tomada de Jones, 1987) y atribuye el agrietamiento asistido por hidrógeno, a la reducción de la energía libre de superficie por la adsorción de átomos de hidrógeno en la superficie de una microgrieta existente en el acero, o también llamada grieta de Griffith.

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

$$\sigma = \left(\frac{2E\gamma_s}{\pi c} \right)^{1/2}$$

Donde:

σ = Esfuerzo necesario para propagar una grieta elíptica

E = Módulo de Young

γ_s = Energía de superficie

Autores como Speidel (Tomada de Parkins, 1992) han realizado mediciones de velocidad de crecimiento de grieta en aceros de alta resistencia, encontrando que éste parámetro además está influenciado por la presencia de elementos como azufre y carbono, infiriendo que cualquier proceso que disminuya la γ_s necesariamente bajará el esfuerzo necesario para propagar la grieta.

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

Estudios fractográficos han sugerido que la fragilización por hidrógeno está asociada con la plasticidad acrecentada en la punta de grieta. La absorción de hidrógeno en la punta de la grieta o hendidura promueve la localización de flujo plástico y el proceso de coalescencia de microcavidades. La absorción de átomos debilita la unión interatómica y esto facilita el movimiento transversal de los átomos. Así que el análisis macroscópico del plano de fractura bisecta al plano activo de deslizamiento.

CAPITULO II

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Las primeras dificultades asociadas a la realización del presente trabajo, estuvieron relacionadas a la implementación y puesta a punto tanto de equipos como de técnicas de medición que permitieran la obtención de parámetros, bajo las condiciones típicas de operación de un Reactor BWR (288 °C y 8 MPa). De aquí que la experiencia previa en estudios relacionados con el inicio y propagación de grietas a temperatura ambiente, tuviera que ser trasladada a las condiciones de alta presión y temperatura, con la complejidad práctica que esto implica.

Básicamente, el desarrollo experimental se fundamenta en la fabricación de probetas tipo CT obtenidas después de un proceso de unión por soldadura, bajo una especificación real de fabricación en una soldadura crítica en una envolvente de núcleo de un reactor de acero inoxidable AISI 304L. Las probetas cumplieron con las dimensiones y requisitos de la normativa aplicable, y una vez maquinadas éstas fueron sometidas a un tratamiento de sensibilización a 630 °C durante 24 horas para aumentar los procesos de segregación de impurezas en límites de grano.

Se consideraron los principios de la Mecánica de Fractura Lineal Elástica, por lo que los especímenes fueron preagrietados inicialmente al aire por fatiga simulando la existencia de una imperfección o defecto estructural.

Se realizó la evaluación de la susceptibilidad al IGSCC en diferentes condiciones de química del agua: Química Normal (NWC), Química de Hidrógeno (HWC) y Química de Hidrógeno con Impurezas de Cobre (HWC/Cu); utilizando un método dinámico de crecimiento de grieta conocido como Rising Displacement (RD) o desplazamiento incrementado que, comparado con los métodos tradicionales de carga constante, se realiza en tiempos relativamente menores involucrando velocidades de deformación muy lentas (del orden de 10^{-9} m/s) que permiten la indispensable interacción del medio circundante con el material ensayado.

El método de caída de potencial eléctrico, permitió dar seguimiento continuo al comportamiento de la grieta, y mediante diferencias de potencial registradas durante la aplicación del desplazamiento se logró establecer el inicio e incremento de las longitudes de grieta en función del tiempo de ejecución del ensayo.

Una vez finalizada la técnica de Desplazamiento incrementado las probetas fueron fatigadas nuevamente al aire hasta su ruptura total para posteriormente, mediante el uso de Microscopía Electrónica de Barrido realizar el análisis fractográfico de la superficie ensayada, así como la caracterización microestructural y química de los depósitos conformados durante las diferentes químicas de agua ensayadas.

Sólo para facilitar la comprensión y el seguimiento del desarrollo experimental, éste capítulo se integra de 5 secciones en las que se describe a detalle la implementación tanto de equipo como de metodologías, haciendo la aclaración que de manera general y gracias al apoyo del OIEA, los laboratorios utilizados para el desarrollo de la experimentación realizada son únicos en el país, y que las técnicas de medición y monitoreo fueron aplicadas por primera vez en México, constituyéndose como un peldaño fundamental del grupo de Tecnología de Materiales del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, lugar donde se encuentra ubicada la infraestructura utilizada para el desarrollo del trabajo aquí expuesto.

2.1 Materiales

Dos placas de acero inoxidable AISI 304L con dimensiones de 40x15x3 cm, con la microestructura mostrada en la Figura 2.1, con la composición química y propiedades mecánicas resumidas en los Cuadros 2.1 y 2.2 fueron soldadas de acuerdo a la Sección IX del Código ASME, utilizando soldadura eléctrica al arco con electrodo revestido (SMAW), con metal de aporte SFA 5.4 tipo E308L-16 con ángulos de bisel de 20°.

Cuadro 2.1 Composición química

C(%)	Cr(%)	Ni(%)	Mo(%)	Mn(%)	P(%)	S(%)
0.035	18.23	8.72	0.134	1.53	0.01	0.001

Cuadro 2.2 Propiedades mecánicas.

T (°C)	Placas de Acero 304L		Placas soldadas con E-308L-16	
	σ_{ys} MPa	σ_{UT} MPa	σ_{ys} MPa	σ_{UT} MPa
20	327	625	365	630
288	255	435	251	450

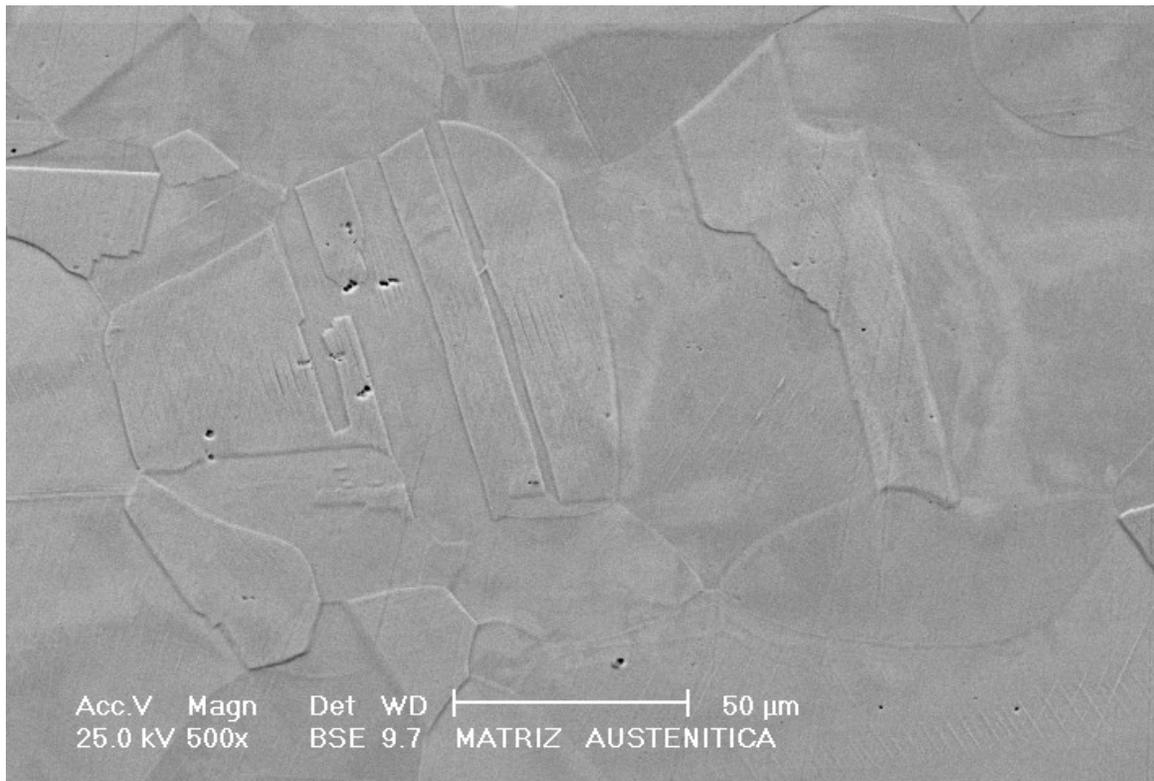


Figura 2.1. Microestructura de llegada de la placa de Acero inoxidable AISI 304L, atacada electroquímicamente de acuerdo a la norma ASTM A 262-Práctica A; (25KV, 500X, BSE, Laboratorio de Microscopía Electrónica de Barrido ININ).

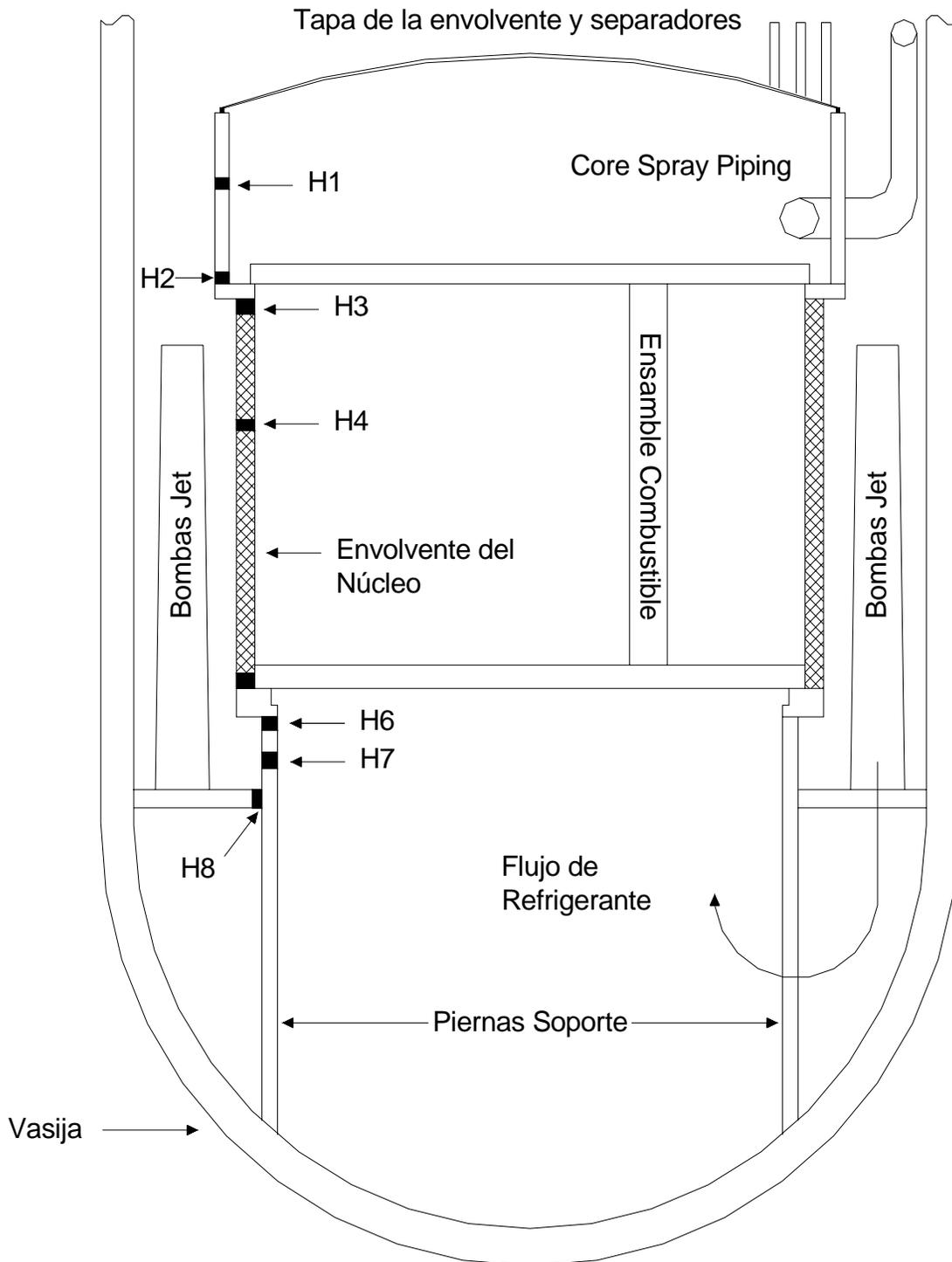


Figura 2.2 Esquema que muestra la típica constitución de la vasija y los componentes internos de un BWR, indicando las soldaduras de la envoltura del núcleo con la letra H seguida por una numeración del 1 al 8, la especificación de soldadura reproducida en este trabajo corresponde a H4 (Tomado de Zhang J. et al., 2000).

2.1.1 Reproducción del procedimiento de soldadura

El proceso de soldadura efectuado se basó en una especificación real utilizada para la soldadura H4 de la envolvente de un BWR (ver Figura 2.2). Durante el proceso de unión se registró la temperatura en diferentes posiciones en las que se colocaron termopares tipo K, adquiriendo y analizando las señales mediante el uso de una tarjeta AT MIO 16XE 50 de 16 canales conectada a una PC (García R, et al; 2000).

Para la localización de los termopares, se perforaron cuatro orificios de 3/16” de diámetro para poder introducir los termopares a una distancia consecutiva uno de otro de 3/16” a una profundidad inicial de 3/4” al centro de la placa, en forma diagonal y paralelos al chaflán de 30°. Con auxilio de un dispositivo mecánico, los cuatro termopares de manera conjunta pueden ser desplazados, dependiendo de la posición del cordón de soldadura que se aplique. Un ligero dobléz en la punta del termopar aseguró un adecuado contacto entre la gota del termopar y la superficie de la placa (Figura 2.3)

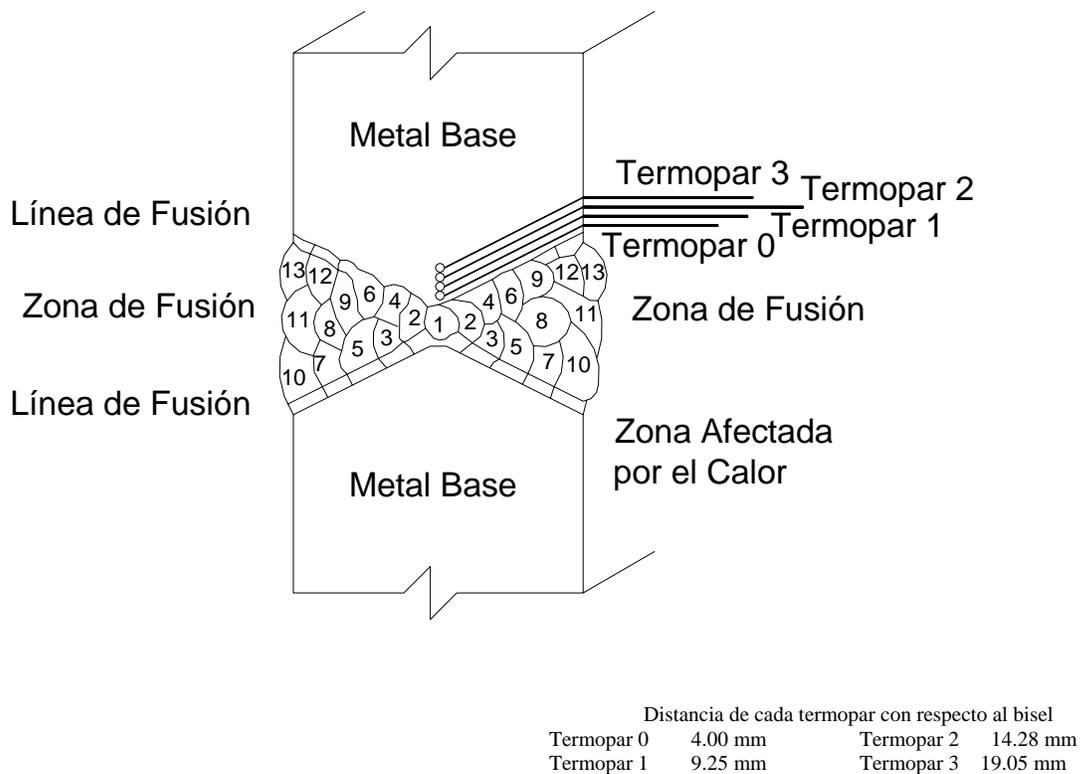


Figura 2.3 Esquema que muestra los 26 cordones de soldadura aplicados para la unión de las placas, así como la localización de los 4 termopares.

La temperatura inicial de los termopares es ajustada considerando la temperatura de precalentamiento de la placa, registrando y guardando lecturas de temperatura cada segundo durante el tiempo total de la deposición de cada cordón de soldadura. Los datos se analizan en gráficos con respecto al tiempo y la distancia (Ver Figura 2.4).

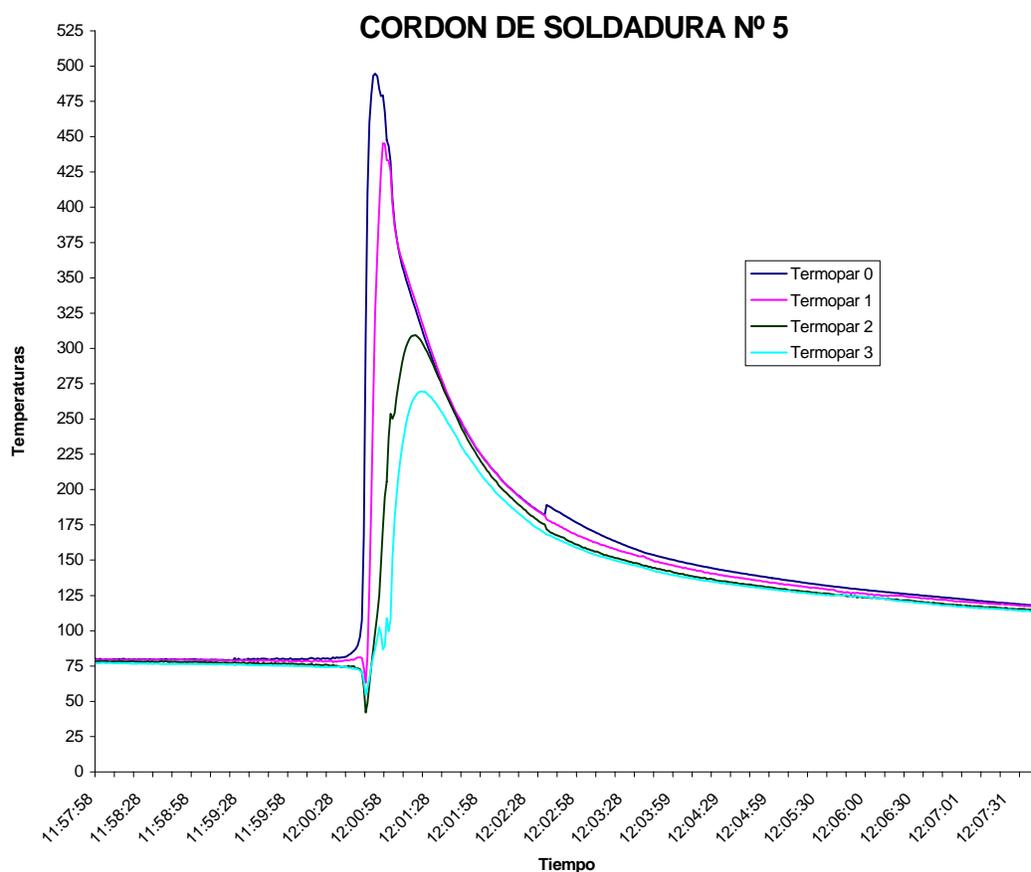


Figura 2.4 Perfil de temperatura que ejemplifica los obtenidos en las diferentes localizaciones de los termopares durante la aplicación del cordón de soldadura No. 5. (Tomada de García, et al. 2000)

De los perfiles generados se registró la máxima temperatura obtenida en cada localización de termopar, encontrando que la deposición del cordón No. 12 situado a 4 mm con respecto a la orilla del bisel, presentó una temperatura de 492 °C propicia para la precipitación de carburos de cromo.

El efecto disipador de calor debido principalmente a la alta conducción de los aceros inoxidables y al espesor propio de la placa, redujo significativamente la formación de una zona afectada por el calor en el interior de la misma; mientras que el lado de la placa en contacto con el aire en reposo, muestra una mayor zona de sensibilización debido a que la conducción del calor fue menor, y por ello el estadio a alta temperatura fue mayor, de aquí que la magnitud de la zona afectada por el calor es mayor en la superficie de la placa que en el interior de la misma, con una distribución como la que se muestra en la imagen de la Figura 2.5.

2.1.2 Fabricación de probetas CT

Una vez realizado el proceso de unión por soldadura se procedió a la fabricación de probetas de acuerdo al esquema de la Figura 2.6; sin embargo, esta se dificultó debido a la irregularidad de la zona afectada por el calor y aunque se intentó que la muesca de la probeta coincidiera con la zona afectada por el calor, de manera general el plano de crecimiento de grieta involucró regiones heterogéneas de material que incluyeron material base, soldadura y zona afectada por el calor (Ver Figura 2.7).

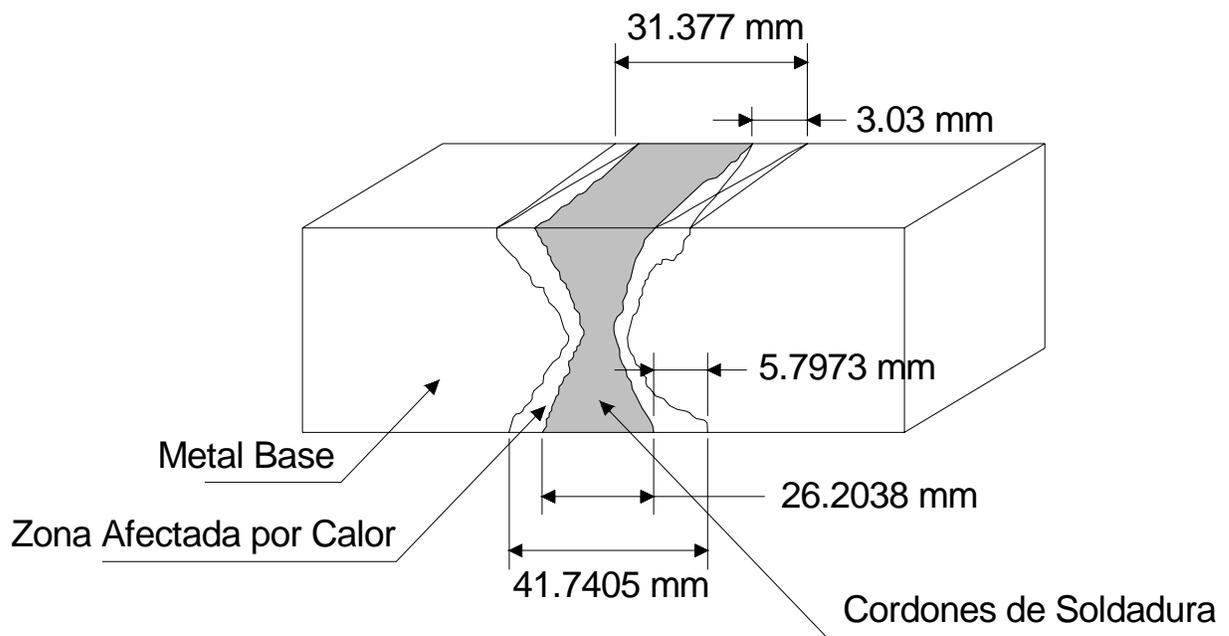


Figura 2.5 Imagen que muestra la irregularidad en la magnitud de las zonas afectadas por el calor entre la superficie y el interior de las placas .

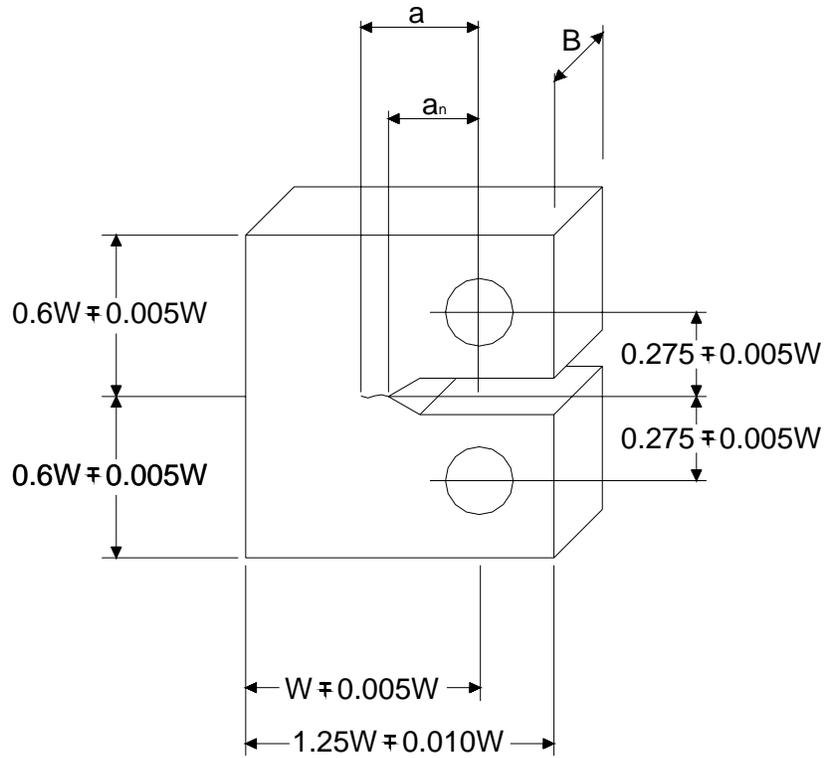


Figura 2.6. Fabricación de probetas Tipo CT de acuerdo a la Norma ASTM E 399

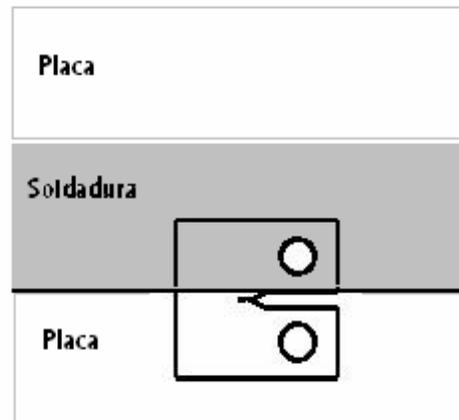
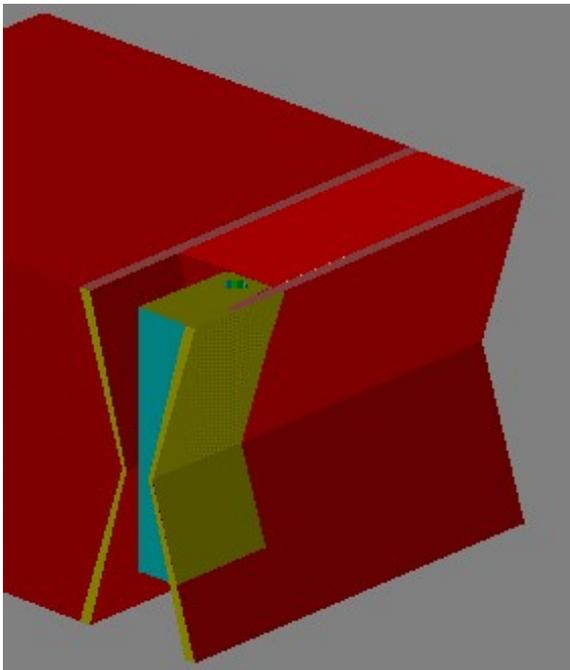


Figura 2.7 Orientación de la fabricación de las probetas CT, intentando que la muesca de la probeta coincida con la zona afectada por el calor.

2.1.3 Tratamiento térmico de sensibilización

Como ya se mencionó, antes de la realización del ensayo de RD las probetas tipo CT se sometieron a un proceso térmico de sensibilización a 620 °C por 24 horas, simulando el efecto de la segregación de impurezas en límite de grano austenítico y el debilitamiento de la microestructura tal como se muestra en la Figura 2.8

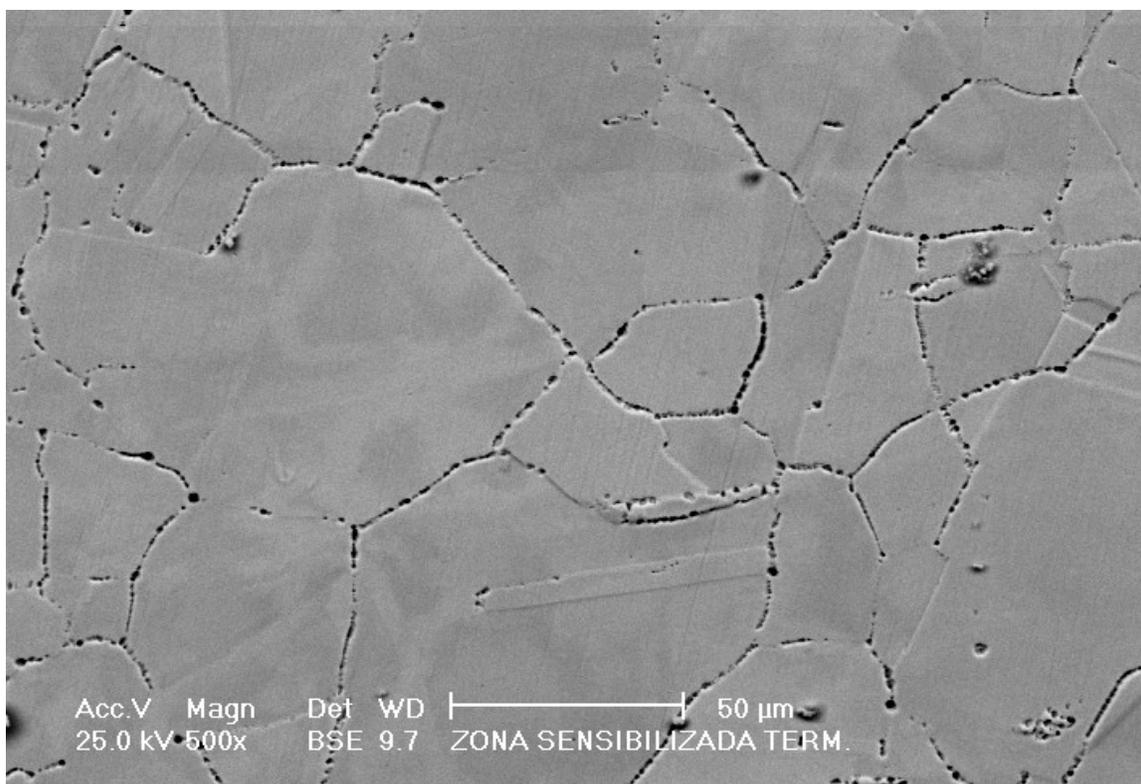


Figura 2.8 Microestructura característica de un acero inoxidable austenítico sensibilizado térmicamente. El ataque se realizó de acuerdo a la norma ASTM A 262 Práctica A;. Note la pérdida de poligonalidad de los granos de austenita por la formación de zanjas o *ditches* alrededor de los granos de la austenita. (25KV, 500X, BSE, Laboratorio de Microscopía ININ).

2.2 Mediciones electroquímicas

El potencial de corrosión de un metal o una aleación refleja la agresividad o poder oxidante del medio circundante, y por ello permite inferir el comportamiento a la corrosión de un sistema particular. Los fenómenos como la IGSCC están frecuentemente asociados a

valores críticos de potencial por arriba de los cuales el fenómeno tiene una alta probabilidad de ocurrencia. A principios de los 80s Indig y colaboradores (1985), usando la técnica conocida por sus siglas en ingles como SSRT (Slow Strain Rate Test), determinaron experimentalmente que si el valor de potencial del acero AISI 304 en agua a 274 °C caía por debajo de un valor umbral el IGSCC era eliminado. Actualmente se considera que la susceptibilidad al IGSCC es eliminada si el potencial de corrosión electroquímico se encuentra en valores inferiores a -0.230 V con respecto al electrodo estándar de hidrógeno; por lo que la medición y monitoreo de este parámetro resulta ser la llave del control del fenómeno.

2.2.1 Electrodo de referencia para estudios de corrosión en soluciones acuosas a alta temperatura (288 °C)

Las mediciones del potencial de corrosión electroquímico realizadas a alta temperatura, tienen como principal dificultad el desarrollo de un electrodo de referencia confiable, capaz de mantener su estabilidad química y termodinámica bajo las condiciones de medida, con reproducibilidad en las mediciones y con un potencial conocido y referido al electrodo estándar de hidrógeno (Navas y Gómez, 1997).

Durante la segunda mitad de los 60's diversos esquemas fueron utilizados intentando establecer la conexión entre electrodos externos de Calomel (temperatura ambiente) y muestras de acero inoxidable AISI 304 bajo condiciones de alta presión y temperatura, a través de puentes salinos construidos de tubing de teflón (Indig y Vermileya 1971); desafortunadamente, aún existen inconvenientes generados principalmente por la caída potencial debida a la diferencia térmica, que dificultan la interpretación de resultados. Recientemente los esfuerzos encaminados a resolver esta problemática están enfocados al desarrollo de nuevos electrodos internos de referencia entre los que destacan los electrodos sólidos de Cu/CuO_2 , Ag/AgCl y electrodos de platino. Para el caso específico del desarrollo experimental realizado en el presente proyecto, los electrodos implementados dentro de las autoclaves de medición, corresponden al tipo de electrodos Ag/AgCl .

2.2.2 Electrodo externo de Ag/AgCl

Los electrodos de referencia externos, poseen la característica de estar contenidos en un compartimiento separado que está mantenido a temperatura ambiente y se conecta al sistema a alta temperatura utilizando puentes salinos, de tal manera que el desempeño de estos electrodos no está limitado por la temperatura de trabajo, y por lo tanto cualquier electrodo que sea compatible con la solución en el compartimiento del electrodo de referencia puede ser usado; sin embargo, el gradiente existente entre la zona de alta temperatura y la temperatura ambiente genera un potencial por la transición térmica que debe ser corregido.

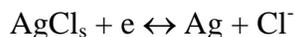
El potencial del electrodo se establece entre la combinación particular metal/ambiente y es un hecho bien conocido que este potencial de corrosión no puede ser medido en forma absoluta, por lo que es necesario establecer una diferencia de potencial frente a un electrodo de potencial fijo y conocido; de esta forma, cualquier cambio producido en la diferencia de potencial medida corresponderá a una variación en el electrodo de trabajo según la siguiente expresión:

$$\Delta E_{\text{exp}} = E_{\text{corr}} + (E_{\text{ref}})_{\text{SHE}}$$

El potencial del electrodo deberá estar relacionado con una escala termodinámica absoluta, generalmente referida al Electrodo Estándar de Hidrógeno (SHE), que permite la comparación de valores tanto de corrosión como de potencial de electrodo bajo distintas condiciones, independientemente del electrodo de referencia utilizado:

$$(E_{\text{material}})_{\text{SHE}} = \Delta E_{\text{exp}} + (E_{\text{ref}})_{\text{SHE}}$$

En el caso del electrodo Ag/AgCl la reacción que tiene lugar en el electrodo es:



A partir de la cual y aplicando la ecuación de Nernst se obtiene:

$$E_{\text{Ag/AgCl(SHE)}} = E^{\circ}_{\text{Ag/AgCl}} - (2.303RT/F)\log A_{\text{Cl}^-}$$

Un electrolito típico para el llenado de la cámara interna del electrodo es el KCl a una concentración específica, que tendrá que ser considerada para obtener el potencial del electrodo como se observa en el Cuadro 2.3.

Cuadro 2.3 Valores de $E(T) - E$ (volts) como una función de la concentración y de la diferencia de temperatura ($^{\circ}\text{C}$)

M	T ($^{\circ}\text{C}$)									
	0	50	65	100	125	150	175	200	225	250
0.005	0.360	0.306		0.255		0.198		0.121		0.013
0.010	0.343	0.294		0.243		0.186		0.120		0.040
0.025	0.321	0.274		0.222		0.162		0.095		0.018
0.051	0.303	0.254		0.202		0.144		0.078		0.004
0.100	0.287		0.227	0.188	0.159		0.097		0.026	
0.102	0.287	0.237		0.185		0.130		0.069		-0.001
0.252	0.261	0.216		0.165		0.106		0.037		-0.046
0.505	0.274	0.202		0.149		0.087		0.014		-0.071
0.252	0.261	0.216		0.165		0.106		0.037		-0.046
0.505	0.274	0.202		0.149		0.087		0.014		-0.071

T = T-25, Donde T está en $^{\circ}\text{C}$.

La primeras mediciones de potencial electroquímico en muestras de Acero Inoxidable AISI 304 sensibilizado, se realizaron utilizando dos dispositivos para electrodos de referencia externa del tipo Ag/AgCl, uno perteneciente al diseño intrínseco de la autoclave perteneciente sistema de recirculación identificado como MEX-01, (Ver Figuras 2.9 y 2.10), y el otro adaptado a la autoclave de un segundo loop de recirculación denominado MEX-02 (Figuras 2.11 y 2.12).

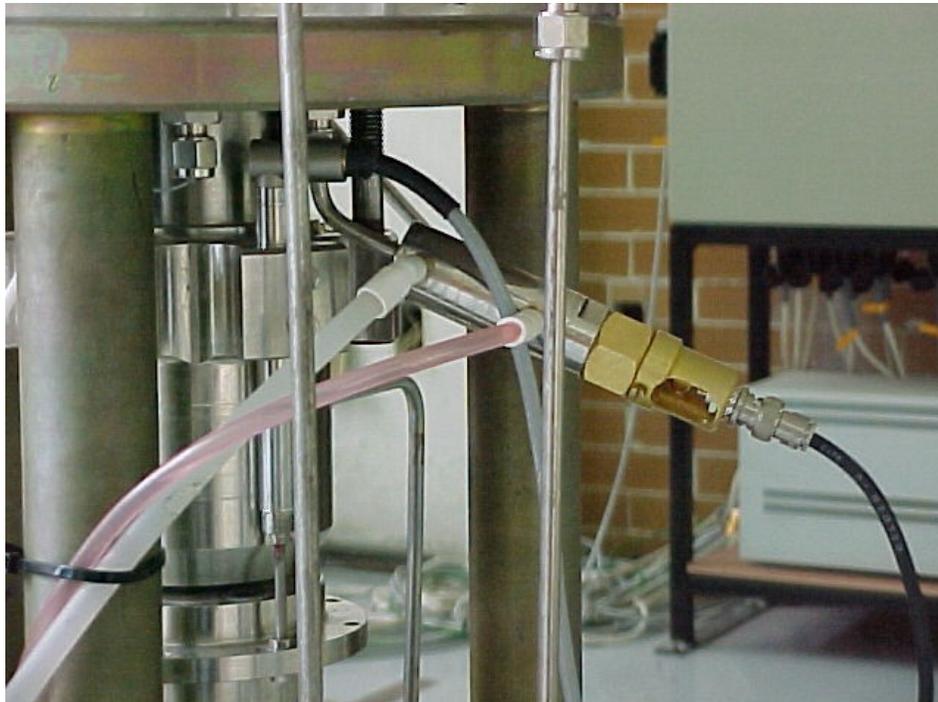


Figura. 2.9 Dispositivo para acoplamiento de electrodo en la autoclave del sistema MEX-01

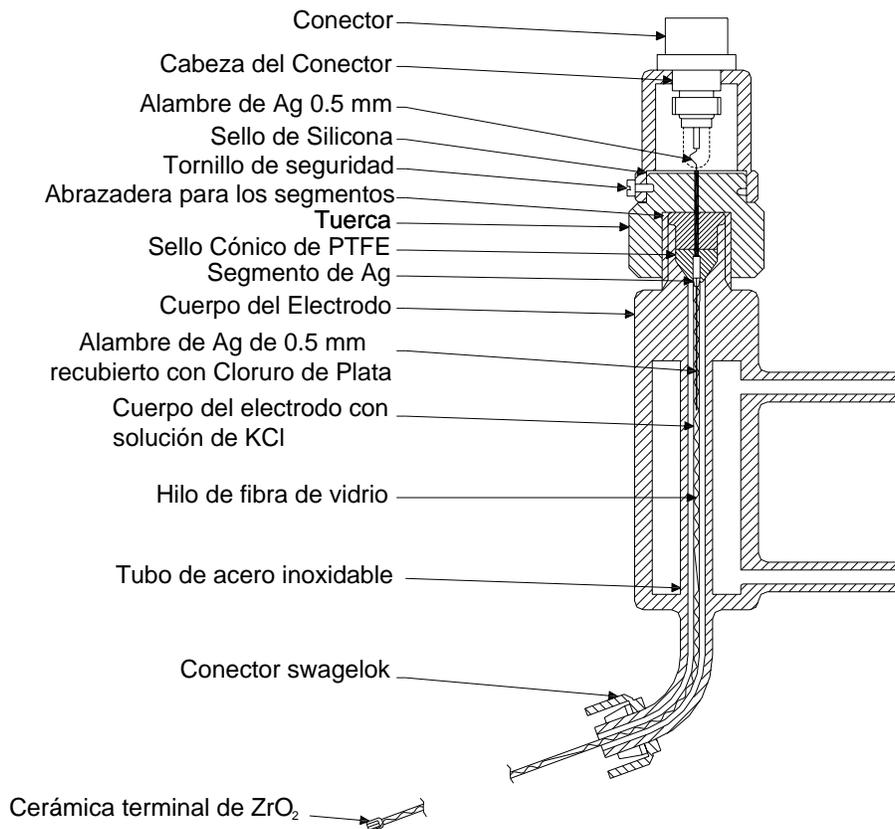


Figura. 2.10 Partes que conforman al electrodo Ag/AgCl en el sistema MEX-01



Figura. 2.11 Acoplamiento del electrodo de Ag/AgCl en la autoclave del sistema MEX-02

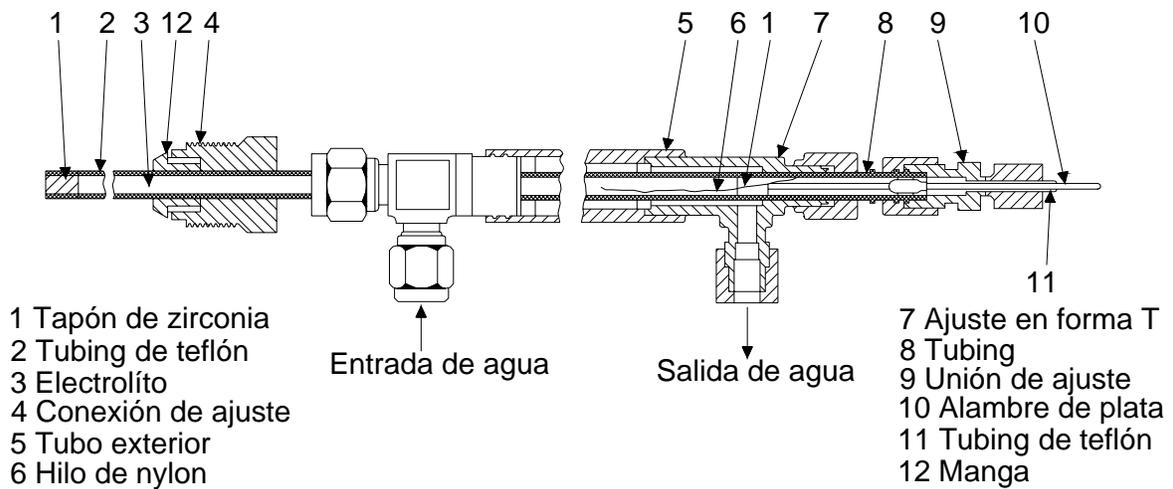


Figura. 2.12 Disposición interna de los elementos que conforman el electrodo del sistema MEX-02

2.2.3 Preparación y calibración de electrodos

Los dispositivos utilizados en esta actividad, están basados en la teoría de electrodos de referencia externa descrita por McKie (1979) y Danielson (1979), quienes realizaron la comunicación de la zona a alta temperatura a través de un puente electrolítico no-isotérmico, de tal manera que no exista la posibilidad de que el elemento activo sufra termohidrólisis y se degrade con el tiempo.

El electrodo se prepara utilizando alambre de plata electrolíticamente depositado con cloruro de plata formada en una solución de HCl 1M. Antes del depósito es necesario mantener una superficie homogénea, limpia y libre de óxidos, para lo cual se requirió lijar con papel abrasivo con un tamaño de grano entre 500 y 600, para posteriormente desengrasar en un baño ultrasónico con acetona. La electrodeposición se realizó utilizando un potenciostato-galvanostato marca Vimar, en el que el alambre de plata fue conectado en el polo positivo, y un electrodo de platino en el polo negativo; ambos se introdujeron a la solución 1M de HCl tal como se muestra en la Figura 2.13, haciendo pasar en forma galvanostática una corriente igual a 4 mA durante tres horas para el caso de MEX-02 y de 2mA por 30 minutos para el caso del Electrodo de MEX-01, ya que el diámetro es inferior al primero. El depósito formado es de color grisáceo y debe mantener constante el valor de potencial referido a cualquier otro electrodo de referencia.

Una vez terminada la electrodeposición de cloruro, el electrodo se enjuaga con agua destilada y se guarda en una solución de KCl o de agua bidestilada saturada con cristales de AgCl. Simulando la posible pérdida y/o dilución del electrolito contenido en la camisa del electrodo, se utilizaron dos concentraciones de KCl una de 0.001M para MEX-01 y la otra de 0.1M para el electrodo de MEX-02; las soluciones se prepararon utilizando agua bidestilada y desgasificada con burbujeo de nitrógeno de alta pureza. Antes de la instalación del electrodo es necesario medir su potencial a temperatura ambiente, esta medición se hace inmediatamente antes de su instalación definitiva, utilizando un electrodo de referencia comercial como el saturado de Calomel, en una solución al 3% de KCl a

25°C. Para asegurar la lectura del potencial, es conveniente permitir que el potencial se estabilice al menos 24 horas. Las mediciones de diferencia de potencial entre el electrodo de Calomel y los electrodos de Ag/AgCl se realizaron utilizando un Gill ACM que está constituido por un Vólmetro digital de alta resolución, conectado a una PC en la que se registraron los valores de diferencia de potencial cada segundo durante las 24 horas que duró la estabilización del mismo (Figuras 2.13 y 2.14).

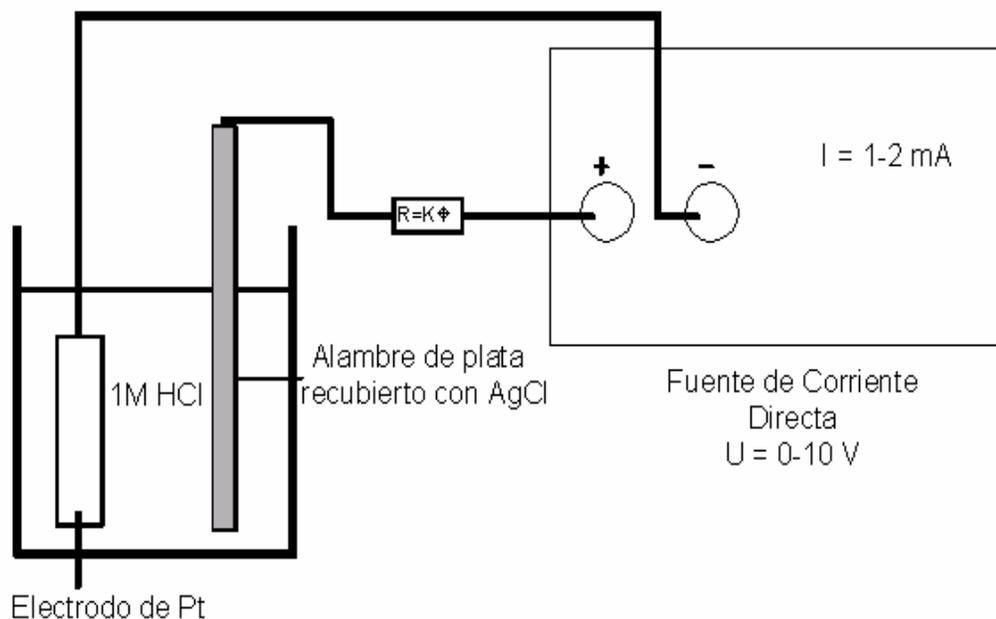


Figura 2.13 Dispositivo y arreglo para la electrodeposición del cloruro de plata en el alambre de plata.

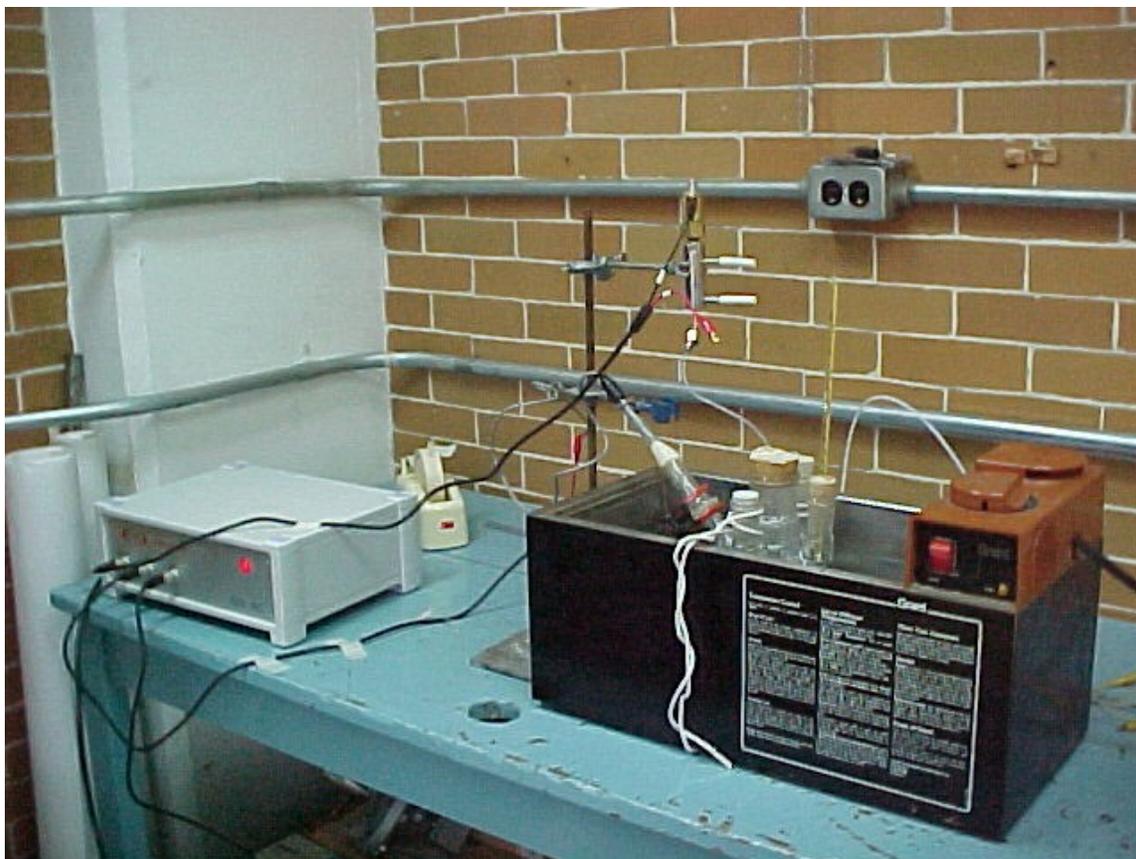


Figura 2.14 Dispositivo para realizar la calibración de los electrodos a 25 °C

2.2.4 Mediciones de potencial en el electrodo de la MEX-01

Durante la calibración del electrodo mencionada en el punto anterior, se obtiene un potencial de electrodo particular que se identificará como E_{25} ; mientras que las lecturas observadas con la muestra de acero conectada en el polo positivo se identificará como E_{obs} . Para convertir el potencial medido a alta temperatura se utilizó un polinomio recomendado por el fabricante que está desarrollado en base a pruebas experimentales:

$$E_{SHE} = E_{Obs} + E_{25} - 1*(t-25^{\circ}C) + 1.74e^{-4}(t-25^{\circ}C)^2 - 3.03e^{-6}(t-25^{\circ}C)^3$$

2.2.5 Mediciones de potencial en el electrodo de la MEX- 02

Un inconveniente para el uso de electrodos de tipo externo, es el gradiente térmico a lo largo del puente, que involucra una medida de potencial con un componente debido a la difusión térmica; sin embargo, en la experimentación realizada una vez alcanzados los 288°C de temperatura este parámetro puede ser considerado constante con el tiempo, y la corrección del efecto se puede realizar haciendo uso de valores experimentales reportados por la literatura aplicable, como los de McKie (1979) y Danielson (1979). En el Cuadro 2.3 se presentan los valores de $E_{SHE}(T) - E_{obs}$ como función de la diferencia de temperatura y de la concentración del electrolito (KCl); por lo que el potencial con respecto al electrodo estándar de hidrógeno es igual a:

$$E_{SHE}(T) = E_{obs} + E_{(Cuadro\ 2.4)}$$

2.2.6 Mediciones de potencial a alta temperatura durante los ensayos dinámicos dentro de autoclaves

Una vez determinado el valor de ambos potenciales a 25°C Cuadro 2.4, se procedió al montaje definitivo a través de los accesorios Swagelok de acero inoxidable específicos para conexiones a alta presión. Las muestras metálicas se sujetaron en la parte interior de las autoclaves, y antes de ser cerradas el puente de teflón se posicionó intentando que quedara dirigido hacia las muestras metálicas; éstas a su vez se conectaron utilizando alambre de Ni que permitió el contacto eléctrico con el exterior.

Cuadro 2.4 Valores experimentales del potencial de electrodo Ag/AgCl vs Calomel a 25°C

E (mV)	E_{Calomel}	E_{SHE}	E_{TEORICO}
MEX-02 (0.1M)	36	278	288
MEX-01 (0.001M)	157	399	401

Cuadro 2.5 Valores experimentales del potencial de corrosión del acero inoxidable vs Ag/AgCl a alta temperatura (288°C)

E(mV)	E_{Ag/AgCl}	E_{SHE}
MEX-02 (0.1M)	151	177
MEX-01 (0.001M)	157	82

Los valores experimentales obtenidos a 25 °C para ambos electrodos, son similares a los reportados por la literatura especializada (Macdonald et al., 1981), y la variación existente en la determinación puede ser despreciada, considerando que ambos electrodos se mantuvieron estables durante las 24 horas de mantenimiento en la calibración.

El potencial de corrosión de las muestras metálicas de AISI 304L sensibilizados fue monitoreado durante la elevación de la temperatura desde la temperatura ambiente hasta los 288 °C, temperatura a la que posteriormente se realizarán los ensayos de evaluación. En el caso del Electrodo del MEX-01 y tal como se muestra en las curvas de la Figura 2.15, se obtuvo un ligero incremento en el valor de potencial, pero después de 200 °C nuevamente se registra un descenso hasta llegar al valor registrado a 288 °C.

De la misma manera, la Figura 2.15 presenta la curva que evidencia el incremento del potencial de corrosión medido con respecto al Electrodo de MEX-02 durante la elevación de la temperatura y, similar al caso anterior el valor registrado a 288 °C fue corregido considerando las recomendaciones descritas anteriormente (Ver Cuadro 2.5)

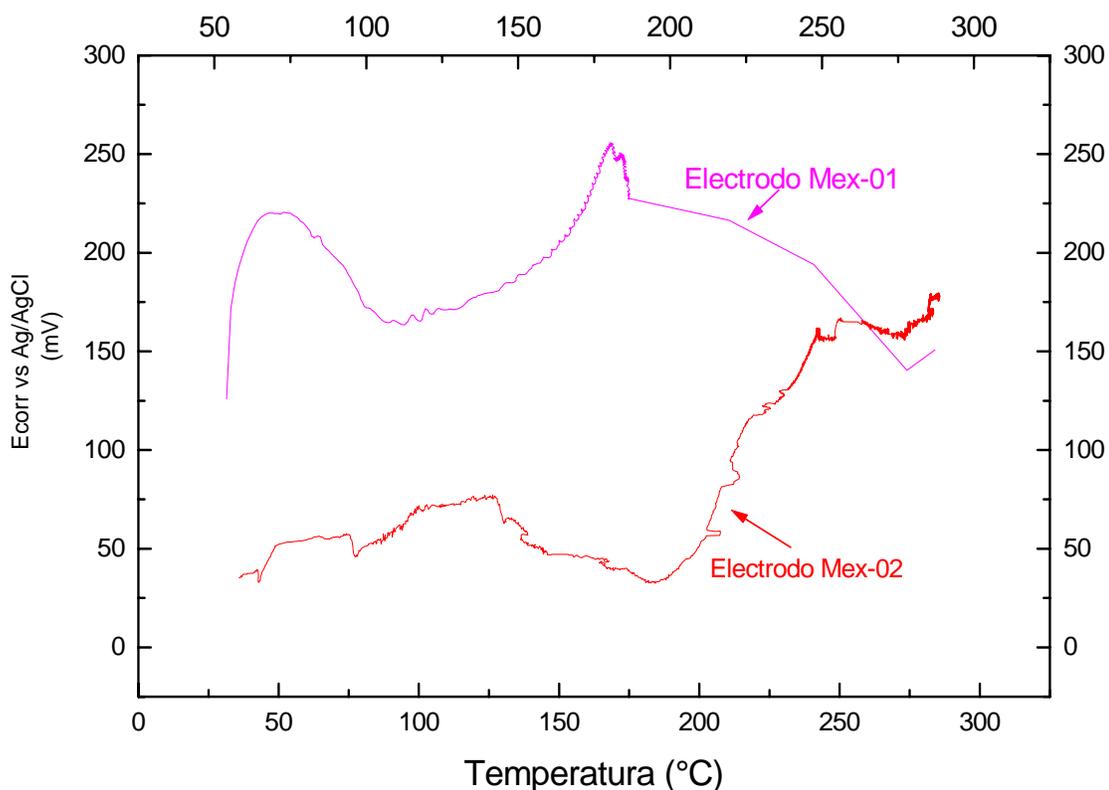


Figura 2.15 Monitoreo de la variación del potencial de corrosión electroquímico, en función de la temperatura.

El potencial de corrosión para acero inoxidable AISI 304 a 288 °C reportado en diferentes estudios se encuentra en un intervalo de 0.130 a 0.190 V, por lo que se establece que ambos electrodos están registrando adecuadamente el potencial de corrosión a alta temperatura..

2.3 Seguimiento del crecimiento de grieta en condiciones de alta presión y temperatura

Una vez identificada la presencia de una grieta en un componente en funcionamiento, el cálculo de la velocidad de propagación es un parámetro fundamental en el que se apoya la toma de decisiones para la reparación, reemplazo, o seguimiento cercano del componente; para su determinación es muy importante reproducir las condiciones ambientales y de carga lo mas cercanamente posible a la realidad, de aquí que es necesario el uso de metodologías de medición, que permitan el monitoreo de parámetros básicos como el incremento en longitud

de grieta del espécimen estudiado bajo las condiciones específicas de crecimiento. Ante esta situación y considerando que los ensayos aquí realizados se llevan a cabo a una temperatura de 288 °C y 8 MPa de presión, es indispensable el uso de un método que permita obtener información confiable y representativa del fenómeno aun en condiciones similares a las de operación de un BWR.

Para mediciones a alta presión y temperatura autores como Lidar (1992), sugieren la utilización tanto del método de complianza, como métodos eléctricos; sin embargo, hoy en día los métodos eléctricos han mostrado tener una mejor resolución y una mayor exactitud. El método de Caída de Potencial Eléctrico, es una poderosa herramienta para el seguimiento continuo de avance y crecimiento de grietas en componentes estructurales (Díaz A. et al., 2002). Este método, basa su funcionamiento al hecho de que el campo eléctrico generado artificialmente por el paso de un flujo de corriente constante a través de una probeta preagrietada, es función de la geometría de la probeta, y del tamaño de grieta particular. Para un flujo de corriente constante, el potencial eléctrico o caída de potencial a través del plano de la grieta será constante hasta que sufra una perturbación asociada al cambio de tamaño de la grieta. La magnitud de la perturbación depende directamente del tamaño y forma de la discontinuidad; cuando la grieta avanza, el área de la sección transversal no agrietada disminuye por lo que aumenta la resistencia eléctrica, y por ende la diferencia de potencial entre dos puntos que atraviesan el plano de la grieta se incrementa (Metals Handbook, 1992) . La introducción de la corriente a la probeta puede hacerse ya sea con una fuente de corriente directa DCPD (Direct Current Potential Drop), o con una fuente de corriente alterna ACPD (Altern Current Potential Drop).

2.3.1 Mediciones de crecimiento de grieta por el método de caída de potencial eléctrico

Una corriente directa y constante es pasada a través de una probeta CT, generando un campo eléctrico bidimensional uniforme en todo el espesor de la muestra, mientras que las mediciones de diferencia de potencial se realizan con equipos convencionales de laboratorio, siempre y cuando su intervalo de medición se encuentre entre 0.1 y 5 Volts para un rango de magnitud de 5 a 50 Amperes. Generalmente, un incremento en la densidad de corriente de

entrada promueve la facilidad de respuesta en voltaje, pero está demostrado experimentalmente que corrientes de más de 30 A en probetas CT de 0.5" dan un calentamiento excesivo de la pieza, por lo que debe establecerse una relación de compromiso entre el flujo de corriente y la señal de salida (Aronson y Ritchie, 1979).

La correcta localización de los cables para la entrada de corriente, así como los de salida de potencial, puede asegurar el éxito o el fracaso de la aplicación de la técnica. Justamente la optimización en las medidas involucra encontrar la mejor ubicación de las conexiones para garantizar una buena exactitud, sensibilidad y reproducibilidad del método. Los cables se situaron considerando tanto la información proporcionada por la literatura aplicable (Opperman et al., 1997), como las recomendaciones particulares del fabricante del equipo (Figuras 2.16 y 2.17).

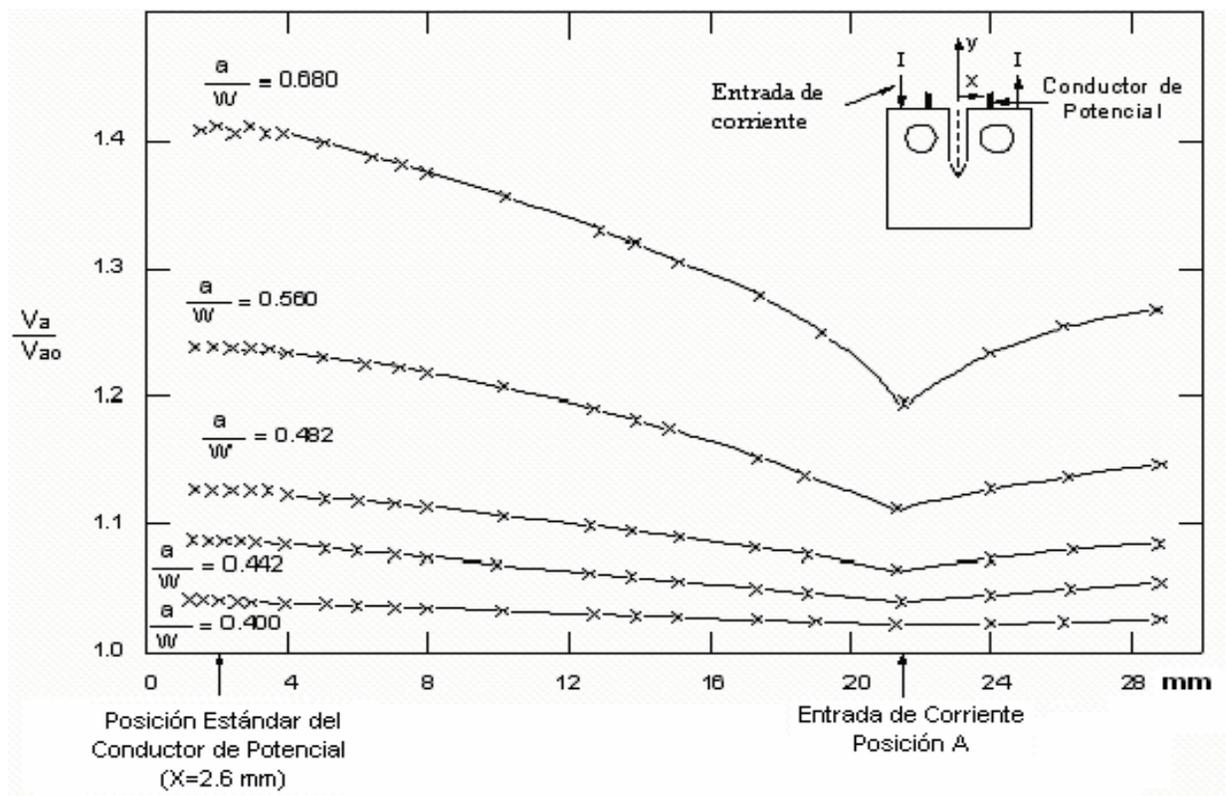


Figura 2.16. Relación de voltaje con respecto a la localización de los alambres conectores en la instrumentación de probetas CT preagrietadas. (Tomada de Metals Handbook, 1992).

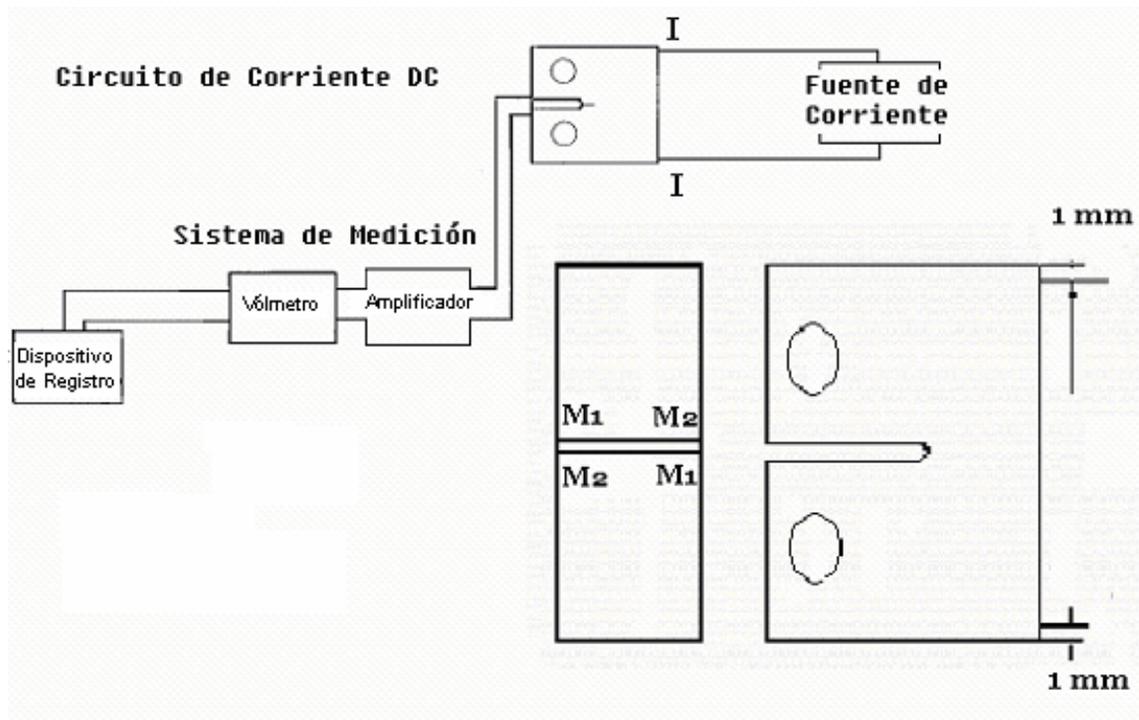


Figura 2.17 Esquema que muestra la instrumentación de la probeta CT de 1" para realizar el monitoreo continuo de crecimiento de grieta bajo condiciones BWR, utilizando el método de caída de potencial eléctrico.

La muestra bajo monitoreo debe ser aislada del resto del sistema utilizando accesorios que resistan el estado de tensiones y los efectos del medio circundante.

La comparación entre el incremento de potencial con respecto a un potencial de referencia V_0 con una relación de longitud de grieta-ancho del espesor (a/w) puede ser conocida a partir de una curva de calibración para un tipo específico de probeta. Una calibración típica puede ser llevada a cabo por distintos procedimientos:

- a) A partir del incremento en longitud del defecto de una probeta.
- b) A través del crecimiento de una grieta por fatiga en la que la longitud de grieta a cada punto es marcado en la superficie de fractura, ya sea por un ciclo sencillo de sobrecarga, o por un cambio en el esfuerzo principal.

- c) Fatiga de una probeta, en la que se va monitoreando el crecimiento en longitud de la grieta por métodos ópticos.

En este caso la calibración se realizó de manera directa para cada probeta, tomando en cuenta las dimensiones inicial y final de la grieta después de haber concluido el ensayo. La determinación del avance de grieta se realiza en probetas tipo CT instrumentadas con alambres de níquel de alta pureza, soldados por soldadura de punto de acuerdo al esquema mostrado en la Figura 2.17 (dos pares de electrodos de medición para la diferencia de potencial M_1 y M_2 y dos electrodos para introducir corriente). El equipo utilizado para realizar las mediciones es un sistema TECHLAB SRT-6K, capaz de suministrar corriente directa pulsante rectificadora de curso rectangular, a diferentes frecuencias, de tal manera que durante cada segundo se puede registrar una diferencia de potencial asociada a un par de conexiones ya sea M_1 o M_2 a dos frecuencias de pulso diferentes f_1 y f_2 ambas en sentido positivo y negativo:

$$U(M_1f_1^+) = -U(M_1f_1^-)$$

$$U(M_2f_1^+) = -U(M_2f_1^-)$$

$$U(M_1f_2^+) = -U(M_1f_2^-)$$

$$U(M_2f_2^+) = -U(M_2f_2^-)$$

La longitud de la grieta en la probeta CT se puede calcular del valor promedio U determinado de cuatro mediciones de diferencia de potencial en ambas frecuencias:

$$U = [U(M_1f_1^+) + U(M_1f_1^-) + U(M_2f_1^+) + U(M_2f_1^-) + U(M_1f_2^+) + U(M_1f_2^-) + U(M_2f_2^+) + U(M_2f_2^-)]/8$$

Donde:

U	=	Caída de potencial promedio
U(M ₁ f ₁ ⁺)	=	Diferencia de potencial del punto M ₁ a la frecuencia f ₁ ⁺
U(M ₁ f ₁ ⁻)	=	Diferencia de potencial del punto M ₁ a la frecuencia f ₁ ⁻
U(M ₂ f ₁ ⁺)	=	Diferencia de potencial del punto M ₂ a la frecuencia f ₁ ⁺
U(M ₂ f ₁ ⁻)	=	Diferencia de potencial del punto M ₂ a la frecuencia f ₁ ⁻
U(M ₁ f ₂ ⁺)	=	Diferencia de potencial del punto M ₁ a la frecuencia f ₂ ⁺
U(M ₁ f ₂ ⁻)	=	Diferencia de potencial del punto M ₁ a la frecuencia f ₂ ⁻
U(M ₂ f ₂ ⁺)	=	Diferencia de potencial del punto M ₂ a la frecuencia f ₂ ⁺
U(M ₂ f ₂ ⁻)	=	Diferencia de potencial del punto M ₂ a la frecuencia f ₂ ⁻

La frecuencia f₂ debe ser ajustada manualmente, para mantener la siguiente relación:

$$U(M_1f_{1+})/ U(M_1f_{2+}) < (f_2/f_1)^{1/2}$$

2.3.2 Preparación de probetas para ensayos de desplazamiento incrementado

Una vez fabricadas las probetas CT de acero inoxidable 304L, éstas fueron electroerosionadas para marcar el inicio de grieta, y posteriormente propagarlas al aire por fatiga, empleando una máquina servohidráulica MTS modelo 810 con una capacidad de carga de 10 Toneladas, posteriormente se sometieron a una velocidad de deformación muy lenta del orden de 10⁻⁸ y 10⁻⁹ m*s⁻¹, dentro de una autoclave conectada a un circuito de recirculación que permitió mantener condiciones de temperatura y presión similares a las de un reactor BWR (estos ensayos serán detallados en la siguiente sección).

Las primeras mediciones de Caída de Potencial se realizaron bajo condiciones de Química Normal (200ppb de oxígeno), con un monitoreo continuo tanto del potencial electroquímico del sistema como de la conductividad eléctrica del agua de recirculación. La previa instrumentación de las probetas, permitió simultáneamente a la realización del ensayo obtener medidas de caída de potencial eléctrico para dar seguimiento continuo al avance de la grieta (Figura 2.18)

Una vez terminado el ensayo de velocidad de deformación lenta en la probeta, ésta es fatigada nuevamente al aire. La fatiga al aire debe llevarse a cabo a una relación de carga R mayor a 0.6 y para evitar daños en las superficies de fractura la carga no debe exceder el 0.75 de la carga final medida durante el ensayo.

Las probetas se llevan a la fractura total y el frente de grieta es examinado utilizando un microscopio estereográfico que permita la medición del incremento de la longitud de la grieta, en los 9 puntos recomendados por la normativa aplicable (Ver Figura 2.19).

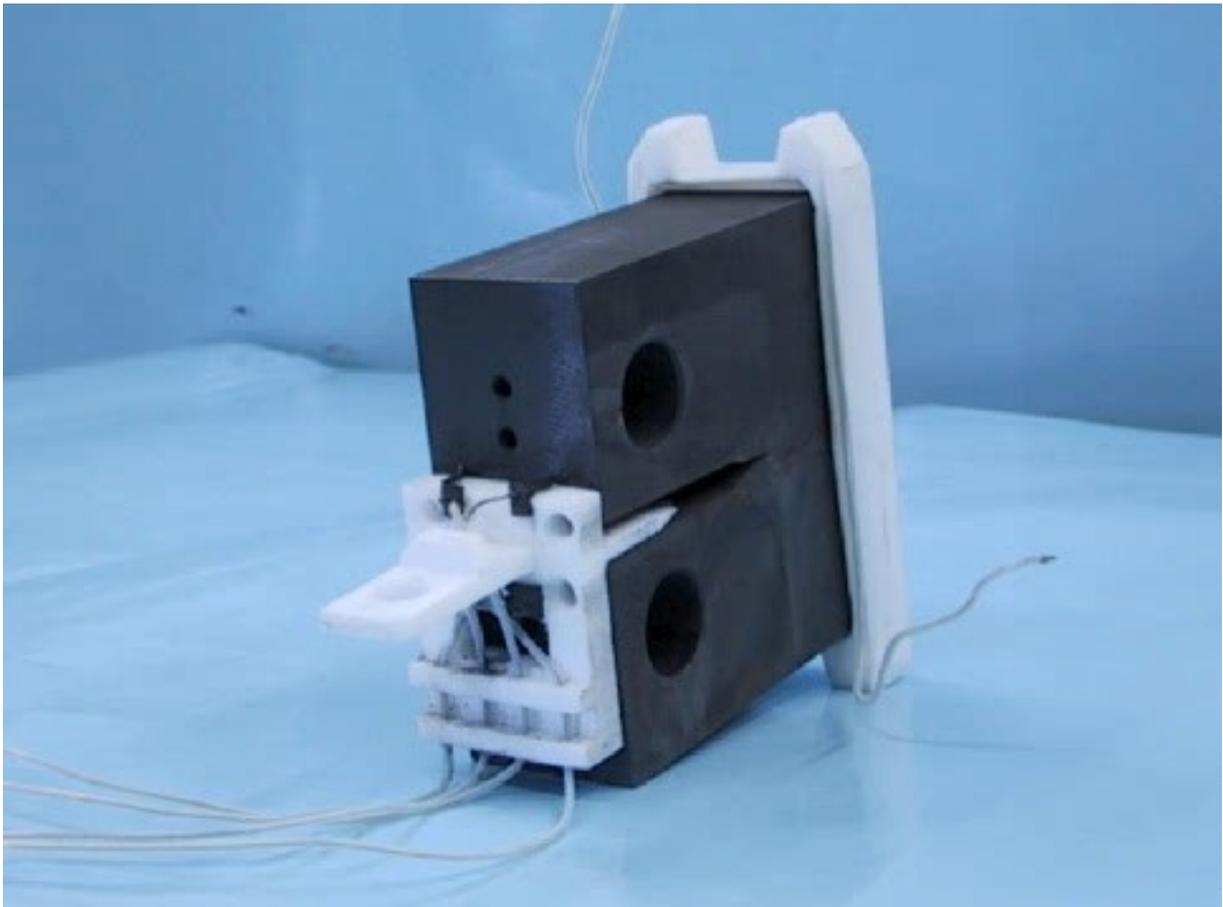


Figura 2.18 Fotografía que muestra la instrumentación de la probeta CT, para realizar mediciones de caída de potencial eléctrico.

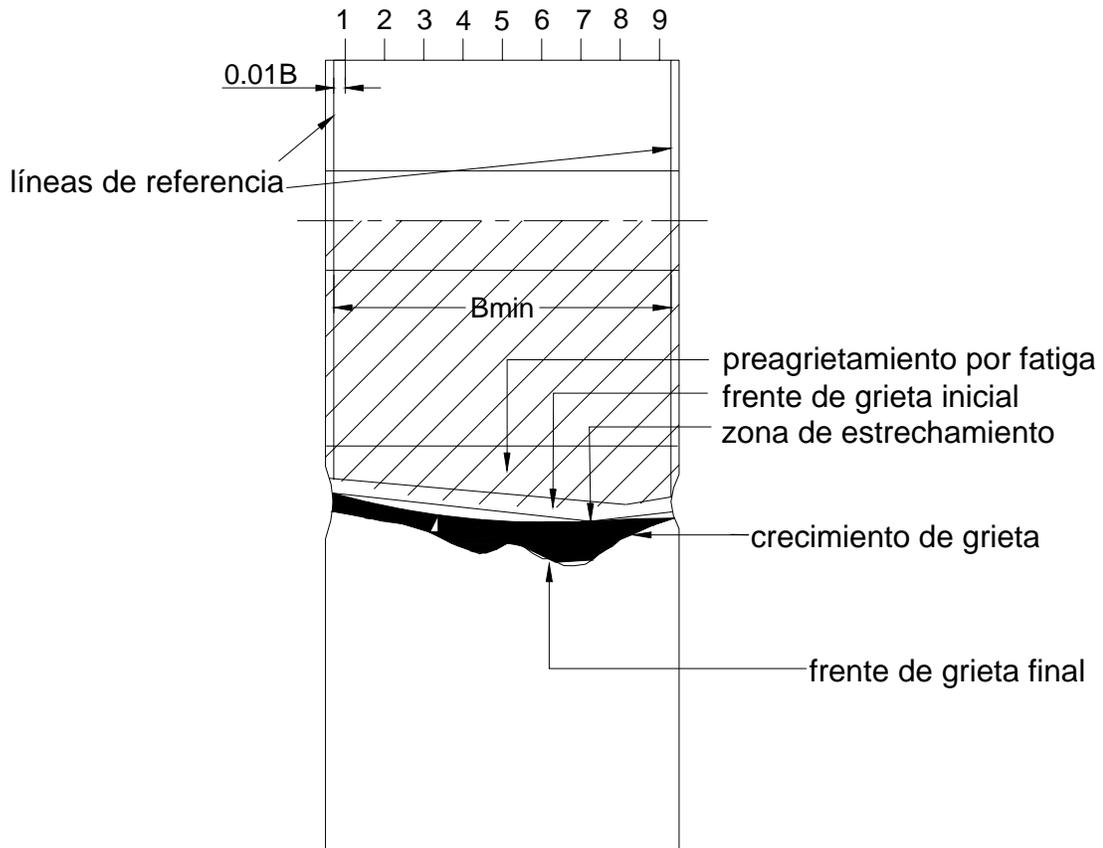


Figura 2.19 Esquema que muestra el sitio de medición para determinar la longitud inicial y final de la grieta en una sección de probeta CT, con y sin entalla lateral.

2.3.3 Determinación de velocidad de crecimiento de grieta

Los registros obtenidos durante la aplicación de la técnica de caída de potencial eléctrico son similares a los mostrados en la Figura 2.20, y tal como se mencionó anteriormente, estas mediciones de voltaje deben ser correlacionados con los datos de longitud de grieta real tanto inicial como final, medidos directamente de la superficie de la probeta expuesta.

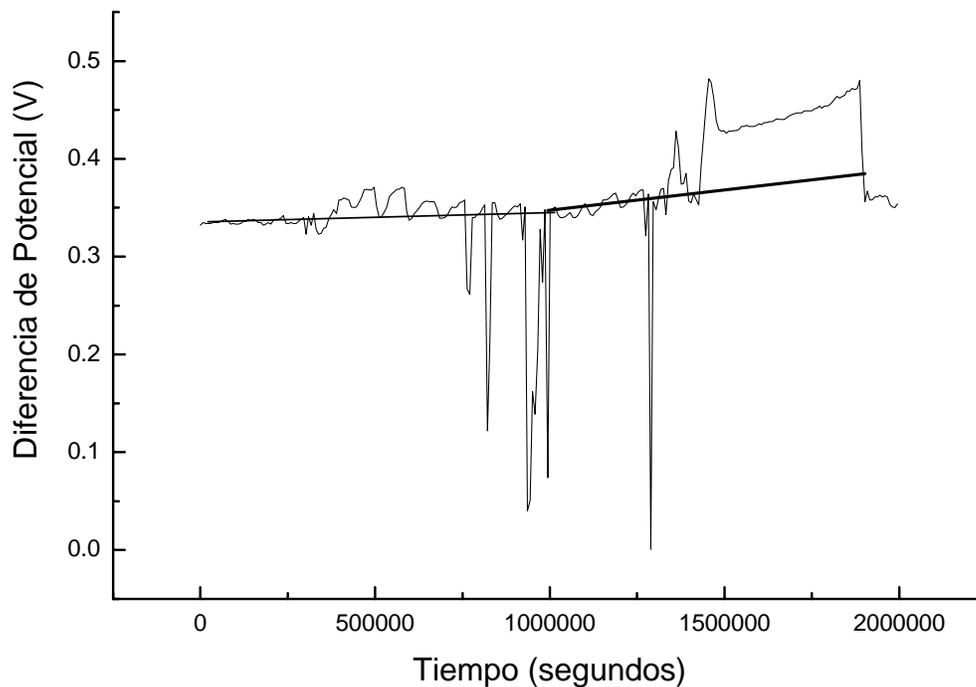


Figura 2.20 Ejemplo de un registro original de caída de potencial (Diferencia de potencial-Tiempo) obtenido durante un ensayo, con un error estimado de ± 0.001 V

Una vez obtenidos los promedios de longitud tanto inicial como final, se procede a realizar la calibración de los valores de potencial relacionando el a inicial o a_0 con el Voltaje inicial o U_0 ; así como la a final o a_f con el potencial final o U_f ; estableciendo la correlación lineal entre potencial y longitud de grieta como se muestra en la Figura 2.21 Esta correlación permite obtener la relación del incremento de grieta con respecto al tiempo y así calcular las velocidades de crecimiento en mm/s.

La velocidad de crecimiento de grieta es entonces el cociente que resulta de dividir la diferencia entre la longitud final y la longitud inicial de grieta ($a_f - a_0$), entre el tiempo transcurrido desde el inicio de grieta y el tiempo de terminación de prueba. Cabe mencionar, que hasta el momento todos los registros obtenidos de caída de potencial, han permitido identificar con claridad el inicio de crecimiento, ya que existe una modificación en la pendiente de la curva.

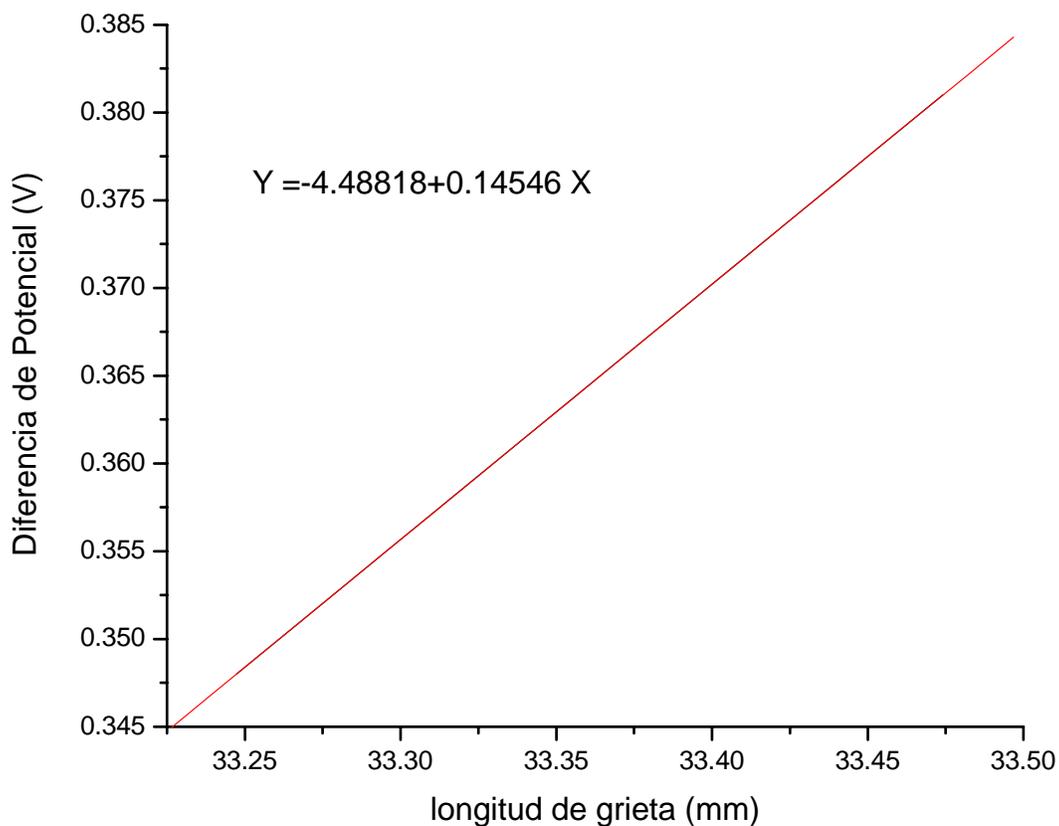


Figura 2.21 Relación lineal entre la diferencia de potencial y longitud de grieta, obtenida utilizando los valores reales de longitud inicial de grieta y longitud final de la misma.

Aunque existieron problemas de conexión en ciertos puntos de soldadura (en algunos experimentos se desprendió la unión entre el o los alambres y la probeta), un sólo par que permanezca conectado adecuadamente, resulta suficiente para obtener un buen registro de caída de potencial en función del tiempo, y esto permitió encontrar el tiempo de inicio de crecimiento de grieta, que se manifestó por el cambio de pendiente en el registro (Ver Figura 2.22).

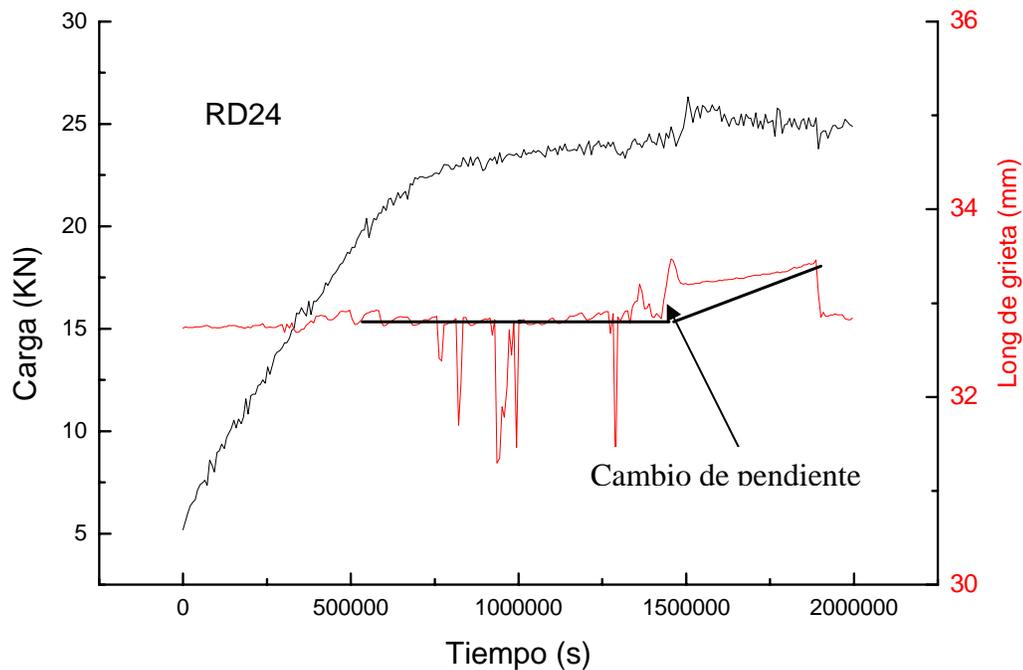


Figura 2.22 Curva que muestra de manera simultánea el crecimiento de la grieta y el comportamiento de la carga durante el ensayo de uno de los especímenes.

2.4 Realización de ensayos de desplazamiento incrementado

Las dificultades prácticas relacionadas con el hecho de predecir la ocurrencia del fenómeno de IGSCC, han obligado tanto al diseño como a la modificación de diversas pruebas y/o ensayos para determinar la probabilidad de aparición; de hecho, autores como Dietzel y Ghosal (1997), afirman que más que comprender los complicados mecanismos que rigen el fenómeno, las metodologías aplicadas han permitido evaluar el grado de sensibilidad de un material bajo ciertas condiciones y, así evitar fallas que pueden poner en duda la seguridad de las plantas.

El agrietamiento asistido por el medio puede depender fuertemente del tiempo, y es causado por procesos electroquímicos localizados en la punta de la grieta, la cual a su vez es dependiente de diversas condiciones como: la temperatura, la concentración localizada

de especies corrosivas, y del potencial de corrosión electroquímico, esto permite inferir las dificultades prácticas asociadas a la reproducción de condiciones en laboratorio. La mayoría de las guías para evitar y controlar el agrietamiento inducido por el ambiente, están basadas en la experiencia operacional de condiciones similares o de la experiencia ganada en los laboratorios, ya que la mayoría de estas prácticas ayudan a determinar los estados críticos de cargas y los tiempos de vida remanente de un componente en función de la velocidad de propagación evaluada.

La mayoría de los métodos de prueba poseen en si mismos instrucciones para efectuar los ensayos bajo carga constante o deformación constante; y como una limitación importante de la aplicación es el tiempo de duración, ya que éste puede ser muy largo o simplemente ser estimado de manera arbitraria; por otro lado, las aproximaciones utilizadas de Mecánica de Fractura Lineal Elástica (LEFM), recaen en el hecho de que el factor de intensidad de esfuerzos K_I es usado para caracterizar la fuerza impulsora de crecimiento, considerando una condición de deformación plana. El resultado de esto es una incongruencia en los requerimientos del tamaño de grieta para pruebas de SCC y el tamaño de grietas típico en problemas reales de SCC; de hecho en la práctica el SCC puede ocurrir bajo condiciones que se desvían significativamente de las condiciones de deformación plana; sin embargo, aproximaciones elasto - plásticas como la integral-J o la abertura por desplazamiento en punta de grieta CTOD (Crack Tip Opening Displacement) pueden ser utilizados (Hackett et al., 1986).

Tendiendo a evitar los problemas de duración del ensayo, así como las limitaciones de LEFM, la técnica de Rising Displacement o de desplazamiento incrementado es una técnica dinámica que surge de la combinación de la clásica técnica de Slow Strain Rate Test (SSRT) y de Rising Load que consiste en probar un espécimen preagrietado por fatiga, sujeto a un lento y constante incremento de desplazamiento mientras se encuentra expuesto a un ambiente de interés (Dietzel y Mueller-Ross, 2001), esta técnica usualmente cede resultados en tiempos relativamente cortos, y puede revelar casos de susceptibilidad al SCC que pueden permanecer indetectados para la mayoría de las pruebas estáticas. Investigaciones como las de Brozova et al. (1999) en aceros ferríticos, o la realizada en

aluminio por Dietzel y Schwalbe (1993), han mostrado su amplia utilización en el estudio del Agrietamiento asistido por el medio, pero aun queda mucho por hacer, particularmente en materiales estructurales como los aceros inoxidable austeníticos utilizados en componentes internos en centrales de potencia BWR.

De acuerdo a Dietzel y Ghosal (1998), la variable clave para la aplicación de este método está relacionada con la cinética de crecimiento y/o la velocidad de deformación o desplazamiento en la punta de grieta: si la velocidad de deformación es muy alta, entonces una fractura dúctil puede ocurrir antes de que las reacciones de corrosión puedan tener lugar (Dietzel et al, 1989), y por el contrario, si la velocidad es demasiado lenta, entonces la disolución o corrosión del material por efecto del medio será el mecanismo de degradación prevaleciente (Turnbull, 1992). Para la realización de este trabajo, las velocidades de desplazamiento utilizadas, fueron las previamente reportadas por la literatura aplicable para aceros inoxidable austeníticos en ensayos de velocidad de deformación lenta o SSRT; es decir, 1×10^{-9} m/s o 3.6 $\mu\text{m}/\text{hora}$; y para RD8 6.6×10^{-10} m/s o 2.6 $\mu\text{m}/\text{hora}$.

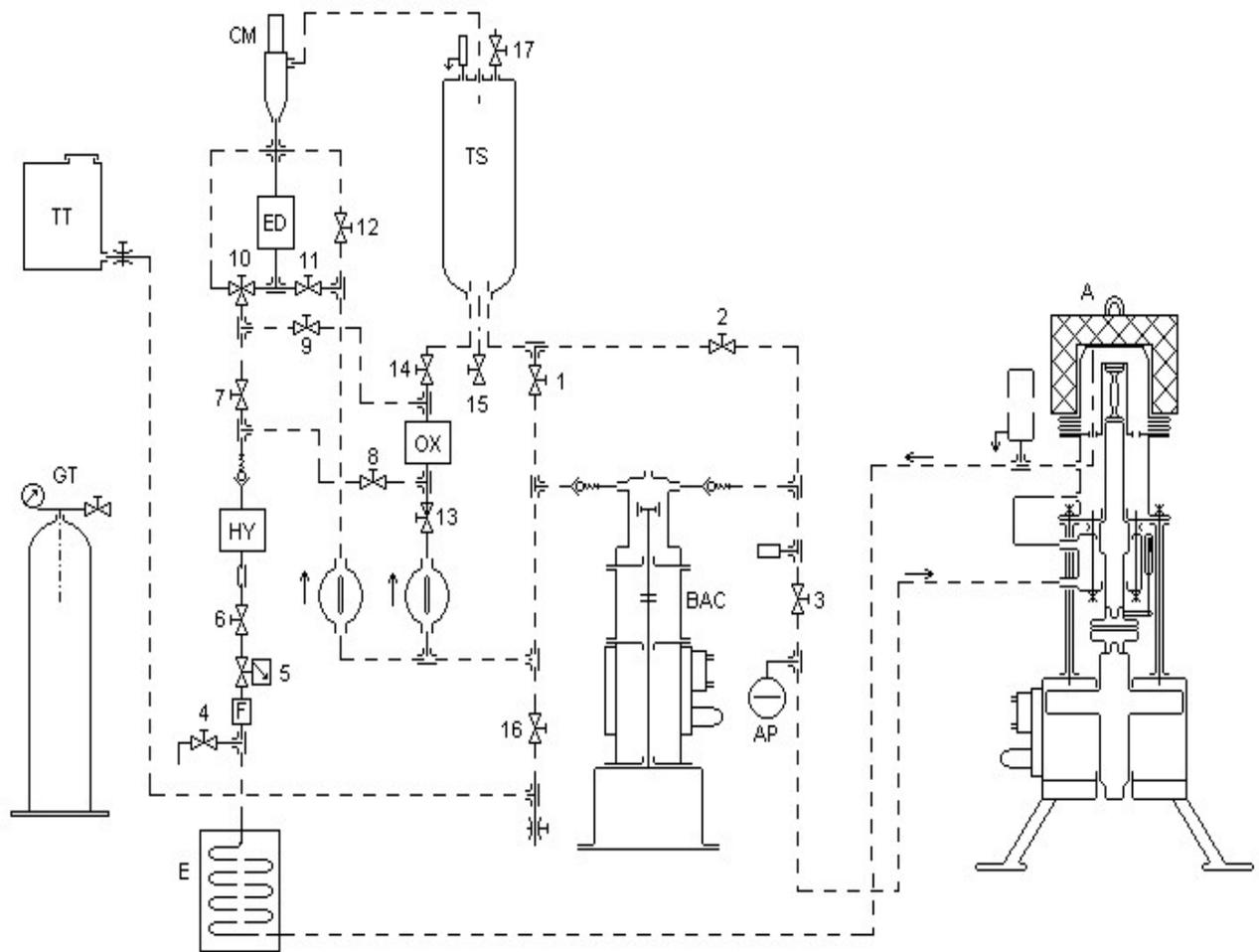
Los especímenes utilizados para la aplicación de la Técnica de Desplazamiento incrementado, son las probetas de tensión compactas tipo CT de una pulgada de espesor, que fueron fabricadas a partir de las placas de acero inoxidable AISI 304L, soldadas y/o sensibilizadas térmicamente para promover segregación en límite de grano (Ver sección 2.1). Estas probetas fueron preagrietadas al aire por fatiga con una frecuencia de 1 Hz, a una relación de carga de 0.5 y un K máximo de $25\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ posteriormente se montaron dentro de un autoclave integrada a una máquina servo hidráulica, que permitió realizar el ensayo de Desplazamiento incrementado, manteniendo un incremento de desplazamiento del orden de 1×10^{-9} y 6.6×10^{-10} m/s. (Ver Figura 2.23)



Figura 2.23 Fotografía que muestra la autoclave anexa al sistema de carga y al loop de recirculación y acondicionamiento, para realizar ensayos de inicio y propagación de grieta en condiciones similares a las de un BWR.

2.5 Acondicionamiento del agua de alimentación

El ambiente dentro de la autoclave es acondicionado a partir de agua desmineralizada que es pasada a través de un sistema de resinas de intercambio iónico, que permiten generar agua de ultra alta pureza, con una conductividad eléctrica del orden de $0.1 \mu\text{S}/\text{cm}$, en estas condiciones el agua es depositada en un tanque de vidrio hermético (6.4 cm de diámetro por 183 cm de longitud) y es aquí donde se realiza la inyección de gases controlada por burbujeo para obtener la condición de Química Normal con 200 ppb de oxígeno y Química de Hidrógeno (20 ppb O_2 y 125 ppb H_2). Una vez logrado el acondicionamiento, el agua pasa a la autoclave impulsada por una bomba de alta presión que mantiene controlado el sistema a 8 MPa, renovando continuamente al agua de entrada a la autoclave con un flujo continuo de 0.36 l/hr; la temperatura de ensayo se fija y controla en $288 \text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 2.24). Registros de temperatura, presión, conductividad eléctrica, y contenido de oxígeno se documentaron y almacenaron durante todo el experimento.



TS – Tanque de Servicio
 TT – Tanque de Trabajo
 CM – Conductímetro
 E – Enfriador
 GT – Gas de Trabajo
 ED – Estación Desmineralizadora

F – Filtro
 OX- Oxímetro
 HY – Hidrómetro
 AP – Acumulador de Presión
 BAC – Bomba de Agua del Circuito
 A – Autoclave

Figura 2.24 Esquema que muestra las conexiones del circuito de acondicionamiento y entrada a la autoclave.

Las probetas CT fueron aisladas eléctricamente utilizando encamisados de zirconia, todos los especímenes se probaron bajo condiciones de circuito abierto y las medidas de potencial de corrosión electroquímico fueron registradas cada 20 minutos. Es necesario aclarar que los ensayos realizados con química de hidrógeno se llevaron a cabo en un segundo equipo identificado como MEX-03 también donado por el OIEA, pero que a diferencia del MEX-01, éste se encuentra instalado dentro de una celda caliente en la que el control y monitoreo de los ensayos puede hacerse a distancia. Esta instalación está diseñada para implementar ensayos de inicio y propagación de grietas pero con material irradiado que por cuestiones de seguridad radiológica, requiera el manipuleo remoto. Aunque las probetas de este desarrollo no contienen ninguna contaminación asociada, los equipos para medición de hidrógeno y las adecuaciones para el ingreso de contaminantes solo están disponibles en MEX-03, por esta razón los experimentos identificados como: RD5, RD20 y RD22, se realizaron en este segundo sistema con todas las implicaciones de instalación, puesta a punto y arranque de un nuevo equipo (Ver Figuras 2.25 y 2.26).



Figura 2.25 Acondicionamiento del agua fuera de la celda caliente en el sistema MEX-03.

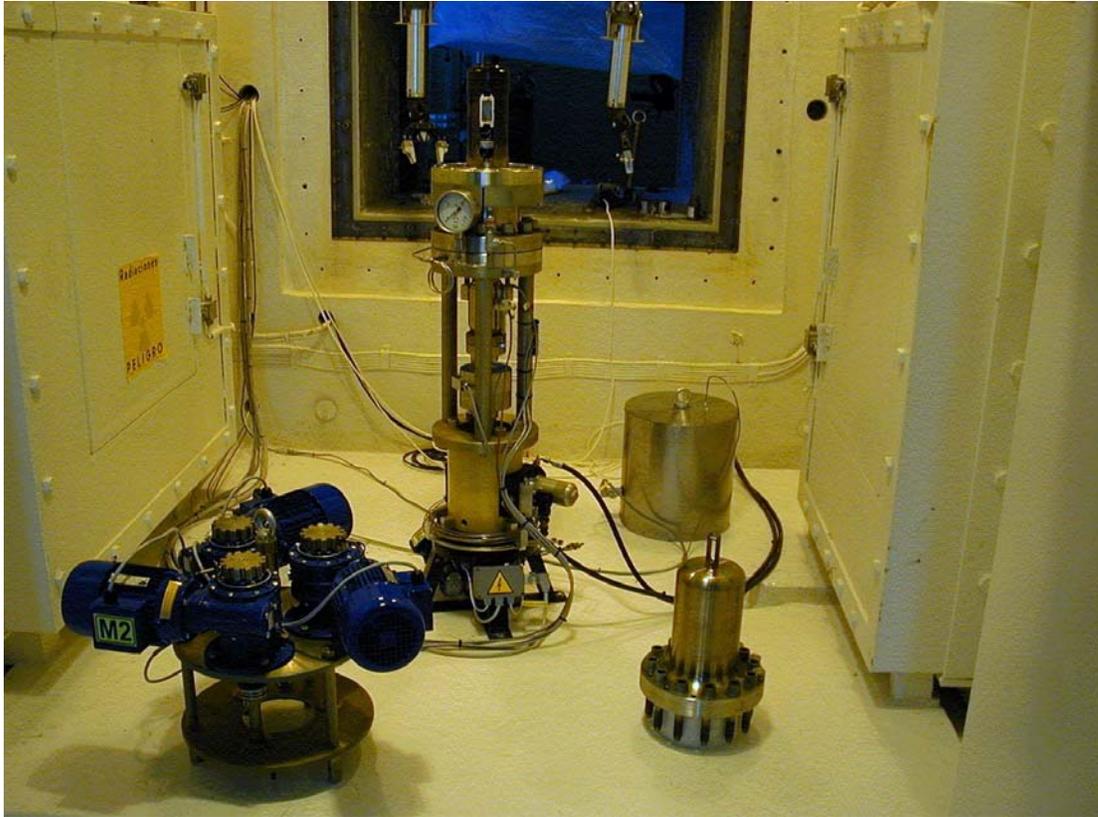


Figura 2.26 Fotografía que muestra las instalaciones de la MEX-03 dentro de la celda caliente (autoclave anexa al sistema de carga).

En el caso de la probeta RD 22 ensayada con química alternativa de hidrógeno pero contaminada con cobre, la inyección de éstas impurezas se realizó en forma de hidróxidos, en una etapa posterior al acondicionamiento pero antes de la inyección de la bomba de alta presión.

Tal como se describió en la sección anterior, los incrementos de la longitud de grieta durante el ensayo se realizaron utilizando la técnica de caída de potencial eléctrico o RDCPD (Reverse Direct Current Potential Drop), usando dos frecuencias diferentes y cambios de polarización con una corriente del orden de 3 mA, todas estas diferencias de potencial, fueron registradas a través de una tarjeta de adquisición de datos conectada a una PC, con un error estimado de más menos 0.001 V.

Un total de 7 ensayos dinámicos con probetas CT fueron realizados, la identificación de los mismos y las condiciones experimentales bajo las cuales se efectuó la evaluación se encuentran resumidas en el Cuadro 2.6.

Las pruebas fueron evaluadas de acuerdo a las aproximaciones de la mecánica lineal elástica, esto significa que el valor umbral de inicio de agrietamiento fue determinado usando la relación:

$$K_{\text{máx}2} = \frac{P_{\text{máx}}}{B \sqrt{W}} \cdot f\left(\frac{a}{W}\right)$$

$$P_{\text{máx}1} = \frac{K_{\text{máx}} \cdot B \cdot W^{1/2}}{f\left(\frac{a}{W}\right)}$$

$$f\left(\frac{a}{W}\right) = \frac{\left(2 + \frac{a}{W}\right) \left(0.886 + 4.64 \frac{a}{W} - 13.32 \frac{a^2}{W^2} + 14.72 \frac{a^3}{W^3} - 5.6 \frac{a^4}{W^4}\right)}{\left(1 - \frac{a}{W}\right)^{3/2}}$$

De acuerdo con ESIS P4-92 D una vez finalizado el experimento (después de alcanzar 2 mm de apertura en el cabezal), los especímenes fueron desmontados y fatigados nuevamente al aire hasta la ruptura con una relación de carga de 0.6 considerando una carga máxima por debajo del 75% de la última carga registrada durante RD.

Cada prueba en la cual ocurrió agrietamiento asistido por el ambiente, fue evaluada utilizando el promedio de velocidad de crecimiento de grieta (da/dt). Esta velocidad fue determinada midiendo el total del incremento de grieta medido por microscopía electrónica de barrido (MEB) y dividiendo este valor entre el tiempo transcurrido desde el inicio del crecimiento hasta la finalización del ensayo; es importante mencionar que el tiempo de inicio fue identificado por el cambio en la pendiente del registro de caída de potencial eléctrico, tal como se explicó en la sección correspondiente.

Las superficies de fractura fueron analizadas utilizando MEB, determinando el tipo de fractura asociada a cada probeta.

Los resultados obtenidos de la aplicación de la metodología de Desplazamiento incrementado y las evidencias fractográficas de cada experimento, serán discutidos y presentados en el siguiente Capítulo.

Cuadro 2.6 Resumen de condiciones experimentales

Espécimen	Velocidad de desplazamiento del cabezal $\mu\text{m/hr}$	O₂ (ppb) Promedio	Ecorr Vs SHE Promedio	Cond. $\mu\text{S/cm}$ Promedio
RD24	3.6	343	140mV	0.08
RD25	2.3	>200	220mV	0.08
RD8	3.6	270	200mV	0.14
RD14	3.6	280	100mV	0.13
RD5	3.6	20ppb O ₂ + 125 ppb H ₂	-315mV	0.08
RD20	3.6	20ppb O ₂ + 125 ppb H ₂	-240mV	0.21
RD22	3.6	20ppb O ₂ + 125 ppb H ₂ + 2ppb Cu	-250mV	0.45

CAPÍTULO III RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El material bajo estudio fue caracterizado y evaluado considerando la condición final alcanzada después de haber efectuado un proceso de soldadura y/o un tratamiento térmico de sensibilización que promovió condiciones de segregación de impurezas en los límites de grano austeníticos (Ver Figuras 3.1 y 3.2). El estado de tensiones residuales generado durante estos procesos se mantuvo para la realización de los ensayos de inicio y crecimiento de grieta utilizando la técnica de desplazamiento incrementado en una probeta CT preagrietada (Ver Figura 3.3).

3.1 Crecimiento de grieta por el método de desplazamiento incrementado en condiciones oxidantes a 288 °C (NWC)

Asumiendo la existencia de grietas y/o defectos en cualquier estructura o componente, así como la aplicación de los conceptos de mecánica de fractura, se llevaron a cabo ensayos de propagación de grieta usando una técnica dinámica en la que se va incrementando el desplazamiento (Rising displacement) a una velocidad de extensión constante. El seguimiento del comportamiento de la grieta durante los ensayos en condiciones de alta presión y temperatura, se realizó utilizando el método de caída de potencial eléctrico en el que los datos de diferencia de potencial son transformados por extrapolación lineal a las medidas de longitud de grieta, obtenidas por la calibración individual de las probetas ensayadas (Ver punto 2.3.1 del desarrollo experimental).

Los datos generados se encuentran registrados en gráficos *longitud de grieta/carga/tiempo* similares a los mostrados en las Figuras 3.4, 3.5, 3.6 y 3.7 en los que se muestra la variación de la longitud de grieta de los especímenes en función del tiempo, así como la tendencia del incremento controlado de carga. En todos los casos, al inicio del experimento se observa un incremento en la longitud de la grieta adjudicado al efecto

mecánico del ensayo que controla principalmente el proceso de iniciación. Posterior al crecimiento mecánico inicial (que no es relevante para el análisis de la corrosión intergranular bajo esfuerzo), la longitud de la grieta se mantiene y la pendiente del registro permanece sin cambios. Durante el desarrollo experimental tanto la geometría de la probeta como la corriente aplicada es constante, por lo tanto, cualquier modificación en la pendiente del registro de caída de potencial eléctrico, solo puede ser explicado por el aumento en la diferencia de potencial de la señal debido al avance de la grieta, que disminuye el área remanente de la probeta; los cambios en la pendiente del registro continuo, se asumen entonces como propagación de la grieta por el efecto combinado de los esfuerzos y la corrosión asociada al medio.

La determinación del inicio de crecimiento durante el método de desplazamiento incrementado es un parámetro crucial para esta investigación, ya que a diferencia de los cálculos de velocidad de crecimiento de grieta obtenidas por carga constante en los que se utiliza el tiempo total del ensayo (desde 1000 hasta 10000 horas), la aplicación de esta metodología permite obtener las velocidades de propagación de grieta (da/dt) en tiempos inferiores a 1000 horas, y se calcula utilizando no el tiempo del ensayo sino haciendo uso del tiempo real de propagación, cuyo inicio es señalado por el cambio en la pendiente del registro, que para el caso de condiciones normales o de 200 ppb O_2 es de aproximadamente 270 horas (ver indicación en las Figuras 3.4, 3.5, 3.6 y 3.7).

Estos cambios en las pendientes se presentaron dentro de la región plástica de la curva esfuerzo deformación y con las velocidades de desplazamiento programadas en el cabezal del equipo (3.6 y 2.3 $\mu\text{m/hr}$). El Cuadro 3.1 resume las condiciones experimentales promedio que se mantuvieron durante el desarrollo de los ensayos así como las velocidades de crecimiento obtenidos; es importante destacar que estos valores de velocidad de crecimiento de grieta son del mismo orden de magnitud que los valores obtenidos por métodos de carga constante en materiales y condiciones ambientales similares a los aquí realizados (Kikuchi et al., 1997); de tal manera que el método dinámico aplicado (desplazamiento incrementado) puede considerarse adecuado para el estudio del agrietamiento asistido en estos materiales bajo las condiciones de prueba señaladas.

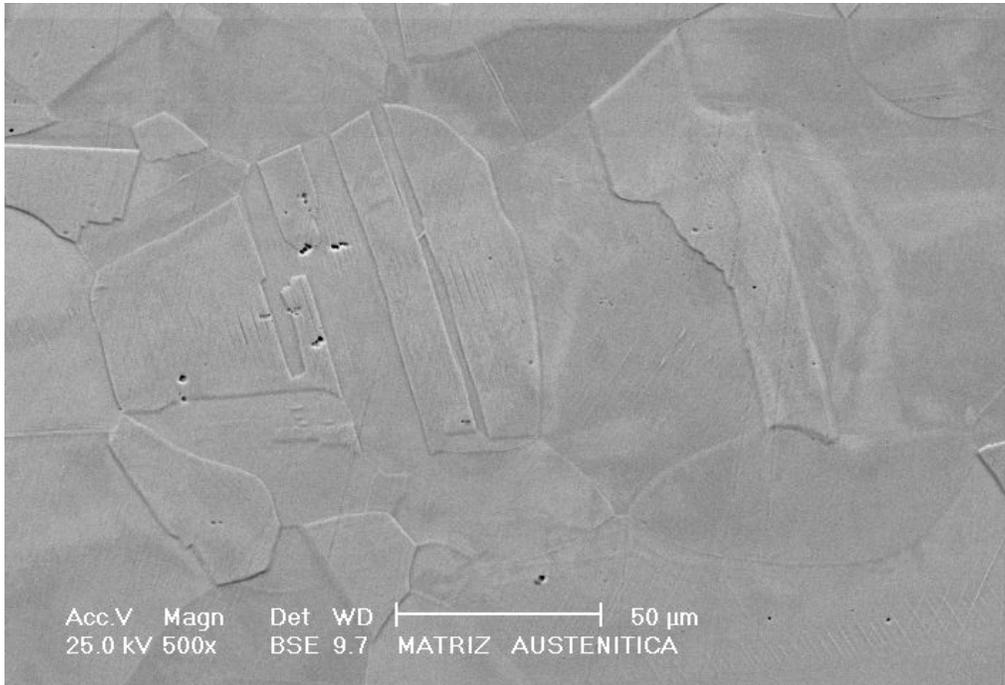


Figura 3.1 Matriz austenítica representativa del material de llegada (25 KV 500X, Laboratorio de Microscopía ININ). Ataque de acuerdo a ASTM A 262 Práctica A.

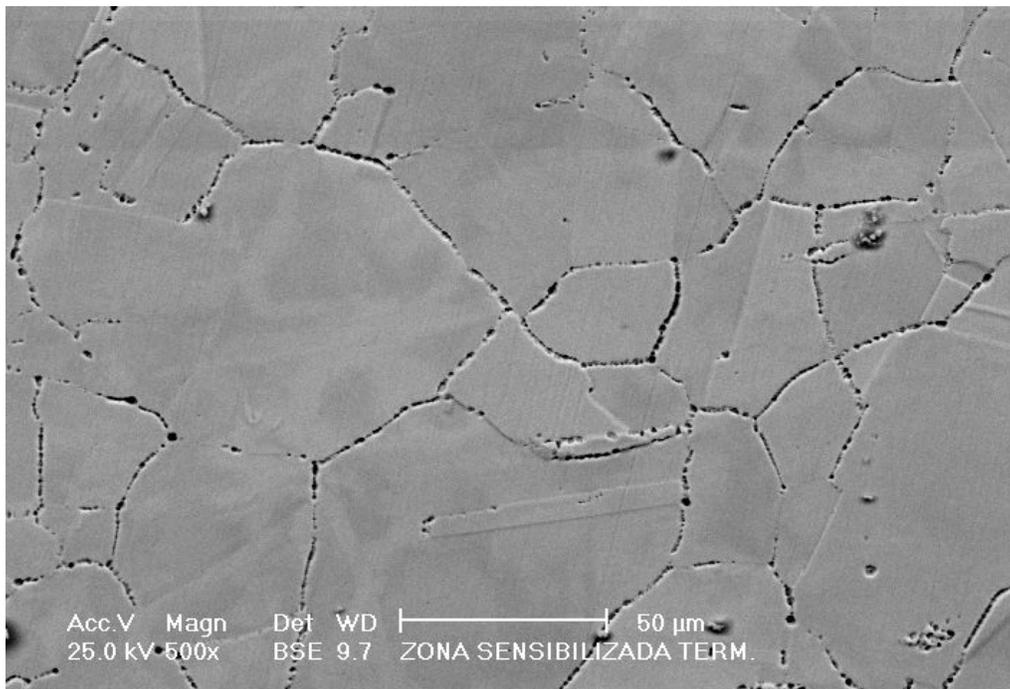


Figura 3.2 Efecto del tratamiento térmico y/o la estadía del material a temperaturas entre 450 y 850°C por efecto de la unión por soldadura; note el debilitamiento de los límites de grano por efecto de la segregación y precipitación de carburos de cromo. (25KV. 500X, Laboratorio de Microscopía ININ). Muestra atacada de acuerdo a la norma ASTM A 262 Práctica A.

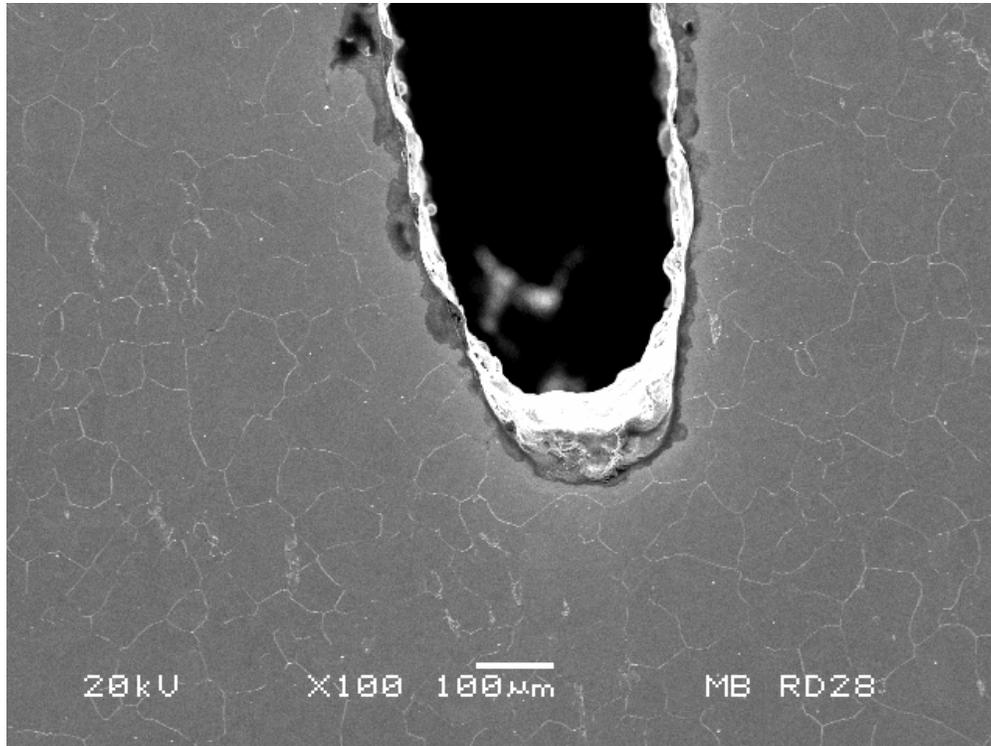


Figura 3.3 Fotografía que muestra el estado inicial de la punta de grieta antes del crecimiento al aire por fatiga. (20KV, 100X, Laboratorio de Microscopía ININ). Muestra pulida con pasta de diamante en punta de grieta

Cuadro 3.1 Resumen de resultados de velocidad de propagación de grieta en condiciones normales u oxidantes (NWC)

No. De Probeta	Velocidad de desplazamiento del actuador $\mu\text{m/hr}$	Concentración de O_2 e H_2 Promedio	E_{corr} vs SHE Promedio	Cond. $\mu\text{S/cm}$ Promedio	Velocidad de propagación de grieta mm/s	Tipo de grieta
RD24	3.6	200 pp O_2	140	0.08	4.22 E^{-7}	Trans e Inter. Granular
RD25	3.6	> 200 ppb O_2	220	0.08	2.66 E^{-7}	Transgranular
RD8	2.3	470 ppb O_2	200	0.14	2.23 E^{-7}	Transgranular
RD14	3.6	343 ppb O_2	100	0.13	2.5 E^{-7}	Trans e Inter. Granular

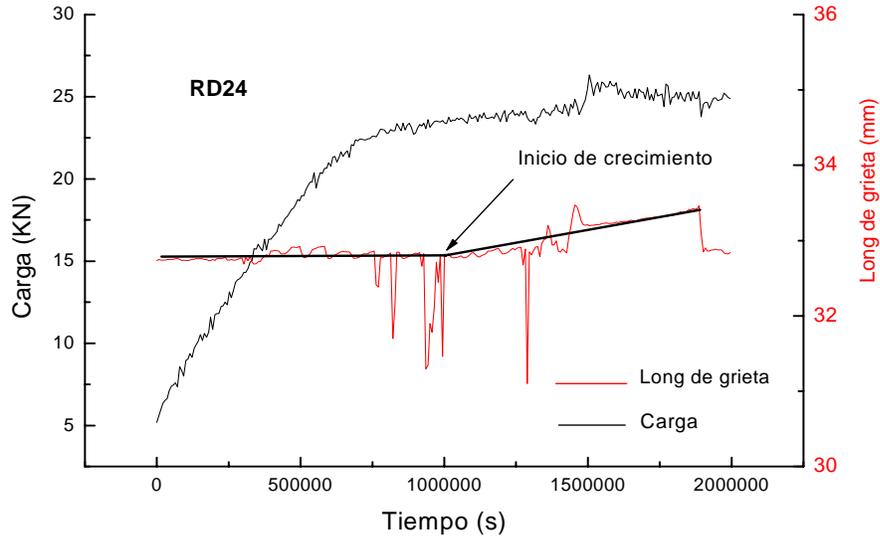


Fig. 3.4 Datos del ensayo RD para la muestra RD24, probada a $3.6\mu\text{m/hr}$ en agua desmineralizada simulando condiciones normales de un BWR ($288\text{ }^\circ\text{C}$, 8MPa y 200ppb O_2)

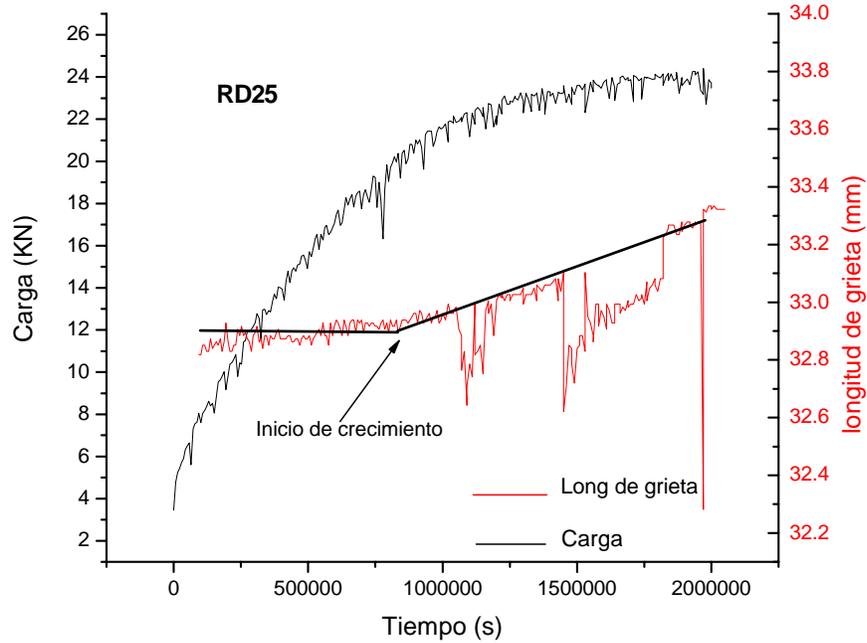


Figura 3.5 Datos del ensayo RD para la muestra RD25, probada a $3.6\mu\text{m/hr}$ en agua desmineralizada en condiciones similares a las de operación normal de un BWR ($288\text{ }^\circ\text{C}$, 8MPa y 200ppb O_2)

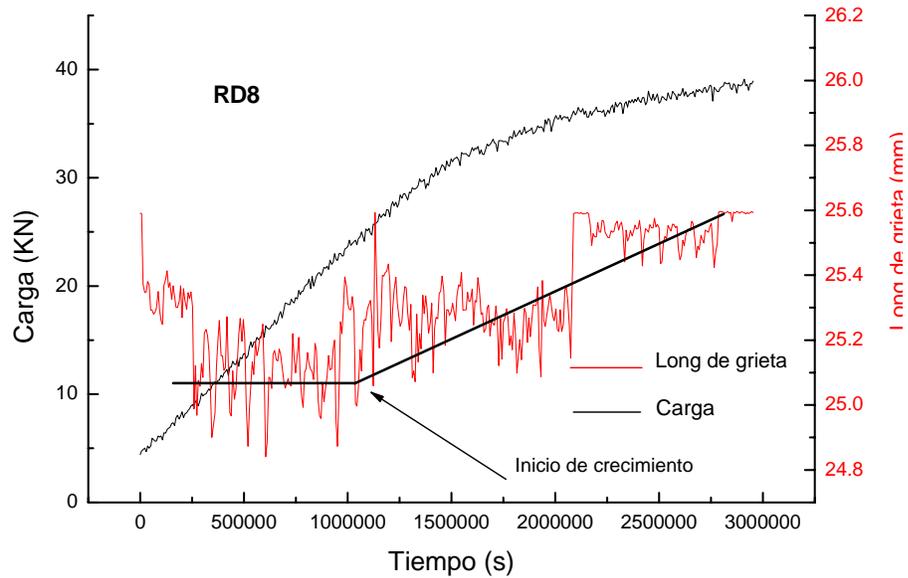


Figura 3.6 Datos del ensayo RD para la muestra RD8, probada a $2.3 \mu\text{m/hr}$ en agua desmineralizada en condiciones similares a las de operación normal de un BWR ($288 \text{ }^\circ\text{C}$, 8 MPa y 200 ppb O_2).

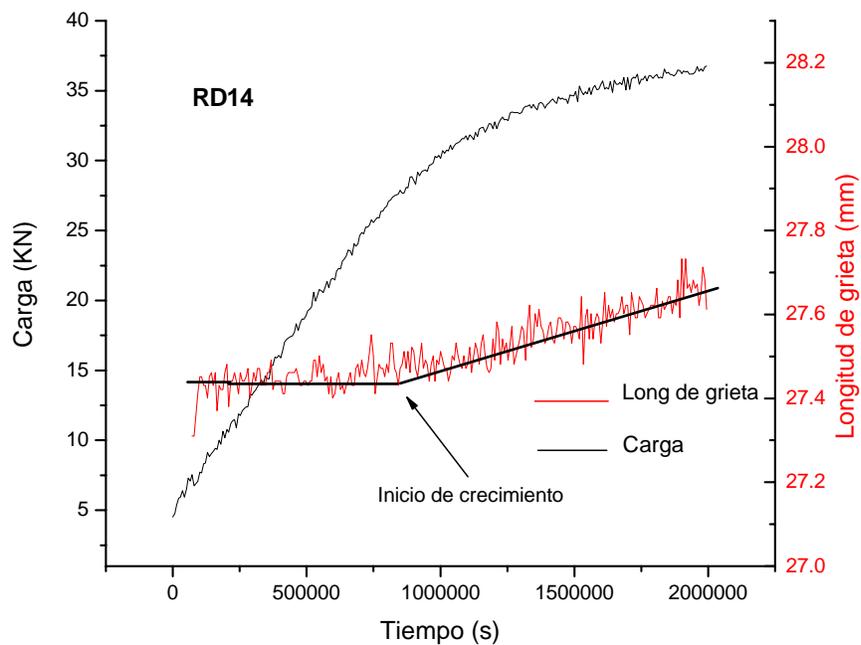


Fig. 3.7 Datos del ensayo RD para la muestra RD14, probada a $3.6 \mu\text{m/hr}$ en agua desmineralizada simulando condiciones normales de un BWR ($288 \text{ }^\circ\text{C}$, 8 MPa y 200 ppb O_2)

3.2 Análisis de Superficie de Fractura en condiciones oxidantes a 288 °C (NWC)

Tal como se comentó en el capítulo de desarrollo experimental, una vez terminado el ensayo de desplazamiento incrementado a alta presión y temperatura, el espécimen es retirado y llevado nuevamente a fatiga en aire para promover la separación completa de las superficies de la probeta. El análisis de estas secciones no solo permite verificar la longitud real de crecimiento de la grieta, sino también el tipo y forma de fractura que tuvo lugar durante la propagación de la misma (Ver figura 3.8).

De manera similar a lo encontrado por Chu y Wei (1990) la ocurrencia de corrosión bajo esfuerzo se identificó principalmente por el crecimiento de grieta y por la apariencia de la fractura obtenida; de hecho, el agrietamiento evidente en las probetas RD24 (Figura 3.9), RD25 (Figura 3.10), RD8 (Figura 3.11) y RD14 (Figura 3.12) confirma que el cambio en la pendiente de los registros de caída de potencial eléctrico está relacionado con el crecimiento de grieta en estos sistemas.

Como puede observarse en las superficies de los especímenes identificados como RD25 y RD8 (ver Figuras 3.10 y 3.11 respectivamente), las trayectorias de agrietamiento son predominantemente transgranulares con presencia de agrietamiento secundario y una superficie de fractura frágil que contiene más de un plano de crecimiento. Una propagación de tipo frágil en este acero implica un deterioro en las propiedades de ductilidad, asociado al efecto del medio ambiente circundante en combinación con el estado de tensiones; es decir, un agrietamiento inducido por el medio o corrosión bajo esfuerzo.

Las superficies de fractura de los especímenes RD24 y RD14 (Ver Figuras 3.9 y 3.12) mantienen una fractura con una morfología de tipo transgranular; pero en ellas existe la presencia localizada de agrietamiento secundario de apariencia intergranular. Este comportamiento es explicado considerando que durante el crecimiento de grietas por corrosión bajo esfuerzo, la velocidad de deformación local puede modificarse en la punta de la grieta, y estos cambios pueden generar la transición del agrietamiento (Solomon, 1984).



Figura 3.8 Fotografía que identifica la zona de preagrietamiento al aire por fatiga, la zona de crecimiento de grieta en autoclave y la zona de fatiga al aire para separar las superficies de fractura.

Los frentes de grieta obtenidos en todos los experimentos, son frentes de grieta irregulares inicialmente adjudicados a la heterogeneidad del material debido a la zona afectada por el calor; sin embargo, tomando en consideración la experiencia de autores como Brozova et al. (1999) y Novotny et al. (2003) quienes utilizando la técnica de desplazamiento incrementado mencionan la ocurrencia de agrietamiento caracterizado por el crecimiento de grieta solo en zonas preferenciales en las que las condiciones propicias de avance se alcanzan de manera local, podemos afirmar que de manera similar, el tipo de ensayo en combinación con la existencia de sitios debilitados del material favorecen el crecimiento de manera puntual, promoviendo localmente el avance o arresto de crecimiento con transiciones en el tipo de fractura (transgranular - intergranular), alcanzando solo en estas zonas el umbral de propagación de corrosión intergranular bajo esfuerzo.

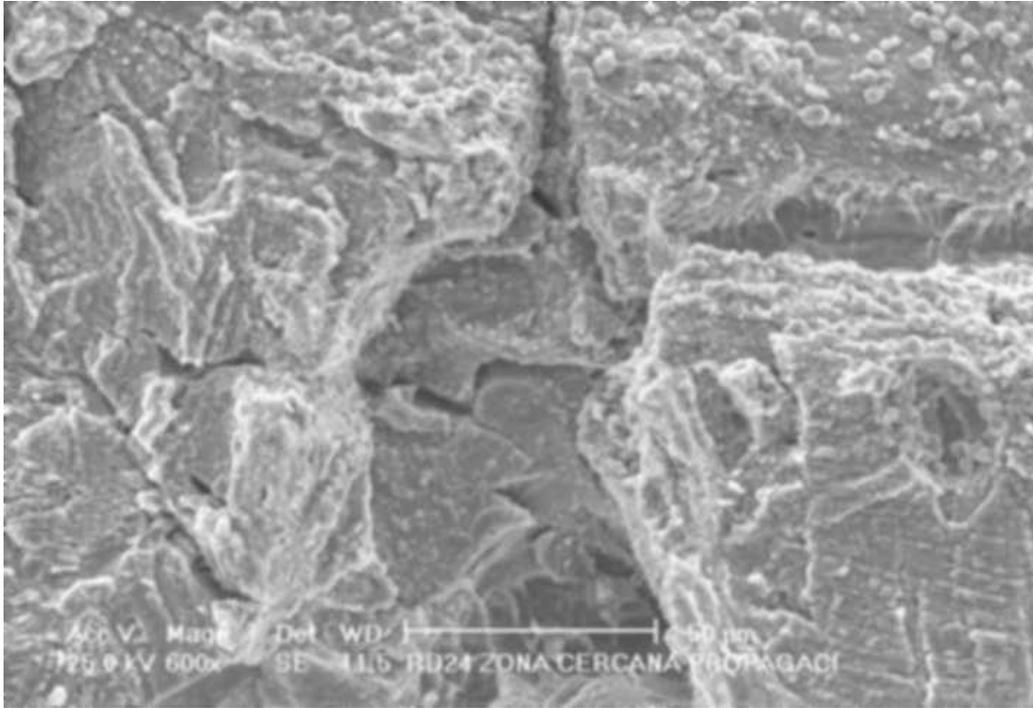


Figura 3.9 Apariencia general de la propagación de grieta en RD24. Puede considerarse una fractura de tipo transgranular pero con áreas localizadas de agrietamiento intergranular (25V, 600X, SE, Fotomicrografía tomada en el Laboratorio de Microscopía ININ).

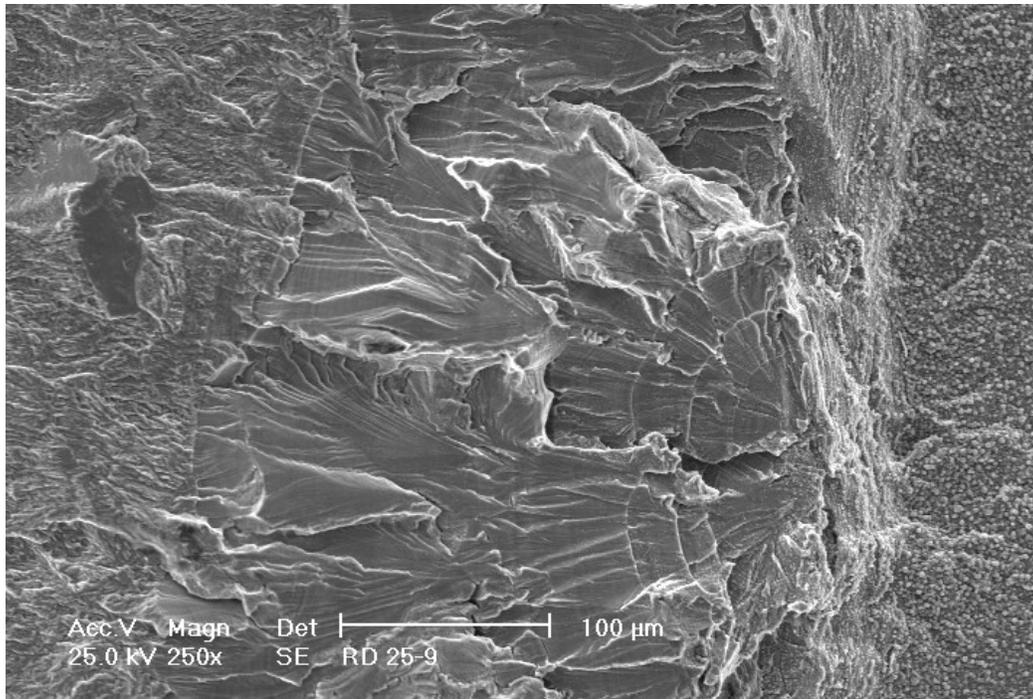


Figura 3.10 Propagación de grieta por Corrosión Bajo Esfuerzo, con una apariencia transgranular en el espécimen RD25 (25kV, 250X, SE, Fotomicrografía tomada en el Laboratorio de Microscopía ININ).

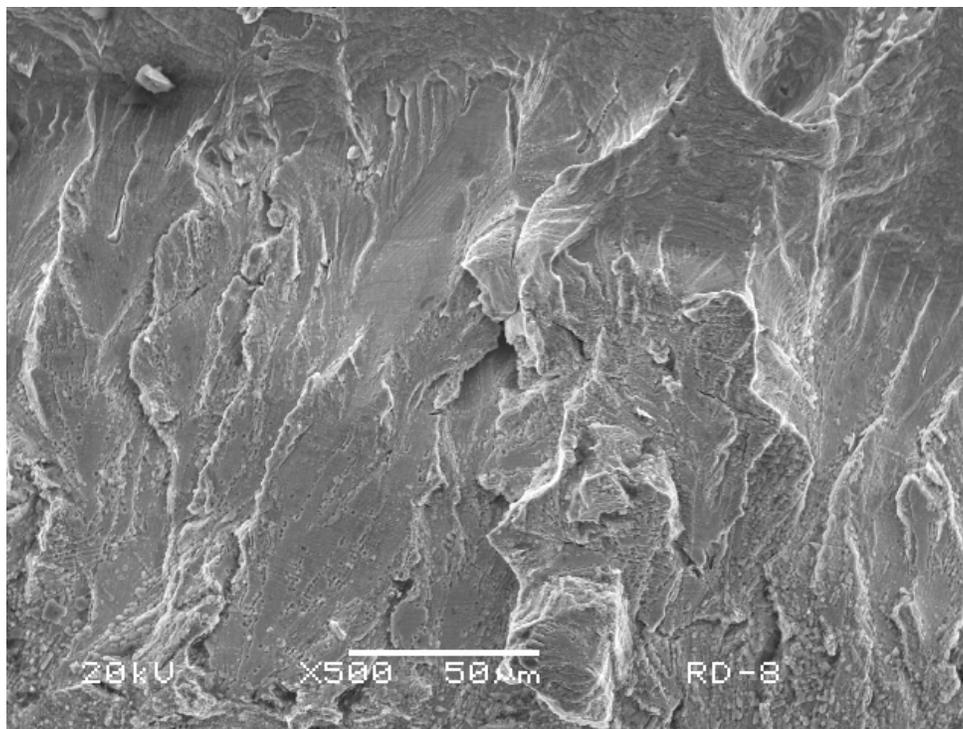


Figura 3.11 Agrietamiento transgranular asistido por el ambiente manifestado en la probeta RD 8 (25kV, 500X, BSE, Fotomicrografía tomada en el Laboratorio de Microscopía ININ).

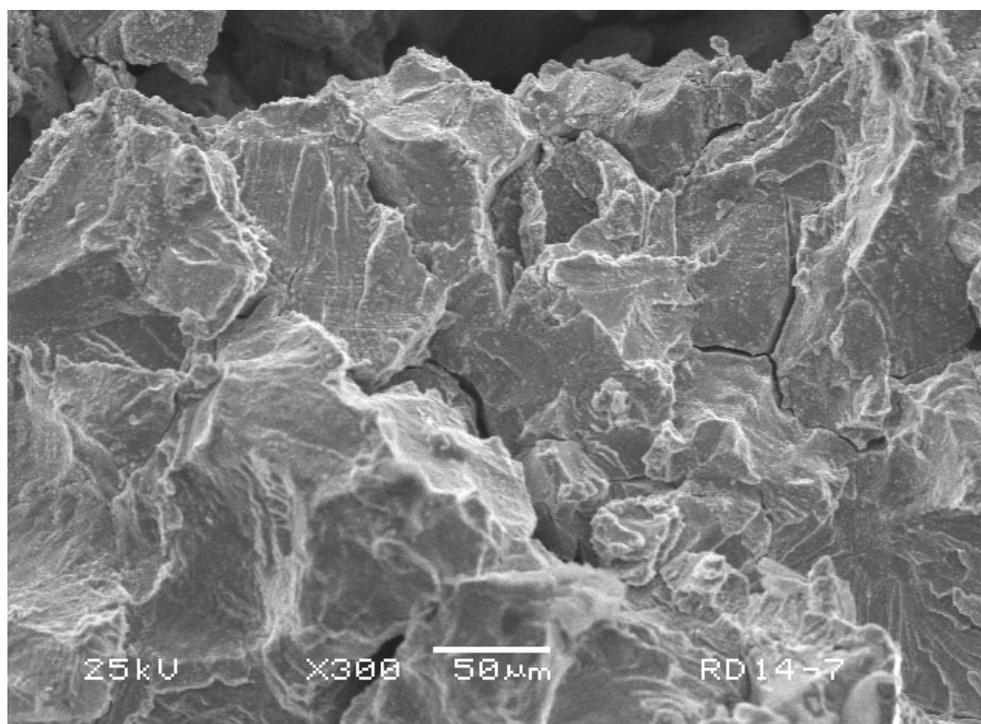


Figura 3.12 Corrosión intergranular bajo esfuerzo en RD14 en sitios localizados (25kV, 300X, BSE, Fotomicrografía tomada en el Laboratorio de Microscopía ININ).

3.3 Crecimiento de grieta por desplazamiento incrementado en condiciones reductoras (HWC).

Para el caso de las probetas identificadas como RD5 y RD20 ensayadas bajo condiciones reductoras y contrario a la hipótesis relacionada con la mitigación del fenómeno de corrosión bajo esfuerzo por adición de hidrógeno, la aplicación del método dinámico de desplazamiento incrementado reveló un comportamiento similar al registrado en condiciones oxidantes, ya que los registros de caída de potencial-tiempo de estas probetas (Figuras 3.13 y 3.14) definieron un punto de inicio de crecimiento de la grieta, manifestado por un cambio en la pendiente del mismo.

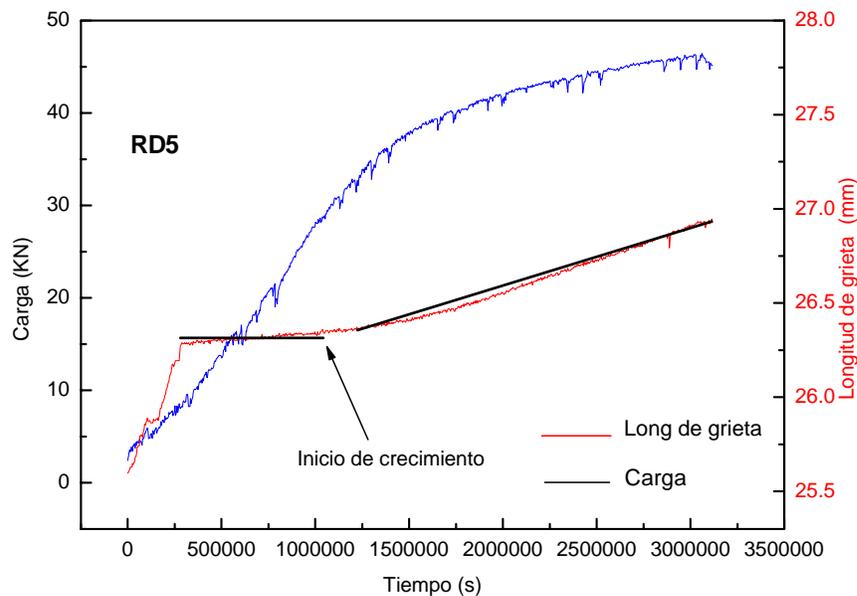


Figura 3.13 Datos del ensayo RD para la probeta RD5, probada a $3.6 \mu\text{m/hr}$ en agua desmineralizada a 288°C y 8MPa , con química alternativa de hidrógeno (20ppb O_2 y 125ppb H_2).

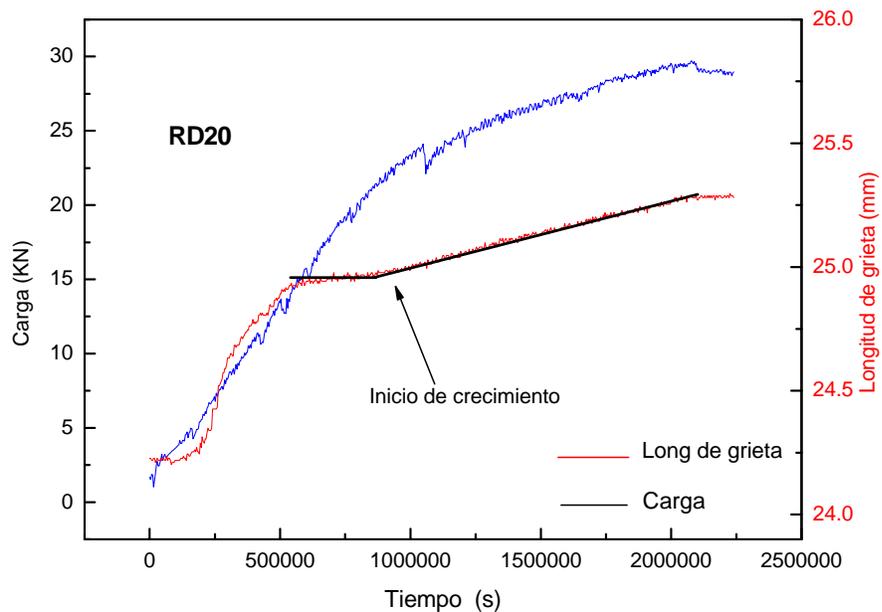


Figura 3.14 Datos del ensayo RD para la probeta RD20, probada a $3.6 \mu\text{m/hr}$ en agua desmineralizada, con química alternativa de hidrógeno (20 ppb O_2 y 125 ppb H_2).

Vale la pena mencionar que la probeta RD5 (Figuras 3.13) fue el primer ensayo realizado en condiciones de adición de hidrógeno, y debido a la similitud de valores de velocidad de crecimiento de grieta obtenidos (Cuadros 3.1 y 3.2), se decidió realizar un segundo ensayo que permitiera confirmar o contradecir la información obtenida, de aquí que RD20 sometida a un control más estricto se ensayó con una adición de 125 ppb de hidrógeno. Nuevamente el registro de caída de potencial eléctrico mostró un cambio en la pendiente que indicó un incremento en la longitud de la grieta del espécimen (Ver Figura 3.14).

Tanto RD5 como RD20 presentaron el punto de inicio de crecimiento identificado por el cambio en el comportamiento del registro en la región plástica en un tiempo aproximado de 285 y 241 horas respectivamente, tiempo similar al registrado para química normal.

La resultados experimentales aquí resumidos obligan a considerar la posibilidad de la ocurrencia de corrosión bajo esfuerzo en aceros inoxidable austeníticos aun en ambientes reductores como el modificado por la inyección de hidrógeno.

Cuadro 3.2 Resumen de los resultados de velocidad de propagación de grieta en química de hidrógeno, o condiciones reductoras (HWC)

No. De Probeta	Velocidad de desplazamiento del actuador $\mu\text{m/hr}$	Concentración de O_2 e H_2 Promedio	E_{corr} vs SHE Promedio	Cond. $\mu\text{S/cm}$ Promedio	Velocidad de propagación de grieta mm/s	Tipo de grieta
RD5	3.6	125 ppb H_2	-315	0.08	2.87 E^{-7}	Trans e Inter. Granular
RD20	3.6	125 pp H_2	-240	0.21	3.01 E^{-7}	Trans e Inter. Granular
RD22	3.6	125 pp H_2 + 2 ppb Cu	-250	0.45	1.64 E^{-7}	Trans e Inter. Granular

3.4 Análisis de Superficies de Fractura en química de hidrógeno o condiciones reductoras (HWC)

Las fractografías de las probetas RD5 y RD20 están mostradas en las Figuras 3.15 y 3.16 respectivamente, en ellas se identifica una franca propagación frágil de tipo transgranular con agrietamiento secundario perpendicular al frente de grieta para el caso de RD5 (Figura 3.15) y agrietamiento trans e intergranular para RD20 (Figura 3.16)

Las dimensiones totales de la propagación de grieta se realizaron utilizando Microscopía electrónica de barrido y de manera similar al caso de las probetas ensayadas en condiciones oxidantes, la longitud total se dividió entre el intervalo de crecimiento considerando el tiempo total del ensayo menos el tiempo de inicio de crecimiento, evidenciado por el cambio en las pendientes de los registros. Los valores de velocidad de propagación de grietas obtenidas en química de hidrógeno, se resumen en el Cuadro 3.2

Las grietas encontradas en las superficies de fractura analizadas para los casos ensayados en química de hidrógeno confirman la información de crecimiento de grieta indicado por los registros de caída de potencial eléctrico, que manifestaron cambios en la pendiente asociados a crecimiento de grieta bajo las condiciones experimentales.

Nuevamente, la presencia de grietas crecidas durante la exposición dinámica al medio reductor, muestra que aun en las condiciones reductoras alcanzadas, la adición de hidrógeno no elimina completamente el efecto del agrietamiento asistido, ya que como ha quedado evidenciado en las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido, existe la propagación de grietas frágiles trans e intergranulares durante la realización del ensayo dinámico (desplazamiento incrementado) a $3.6 \mu\text{m/hr}$. Estos resultados destacan la interacción perjudicial entre el medio circundante y la presencia de esfuerzos tanto residuales como aplicados, que promueven la aparición del fenómeno de corrosión bajo esfuerzo; es importante mencionar que autores como Dietzel y Ghosal (1997), afirman que la técnica de Desplazamiento incrementado ha mostrado problemas de agrietamiento asistido, aun en algunos sistemas en los que tradicionalmente los métodos estáticos no estaban reportados.

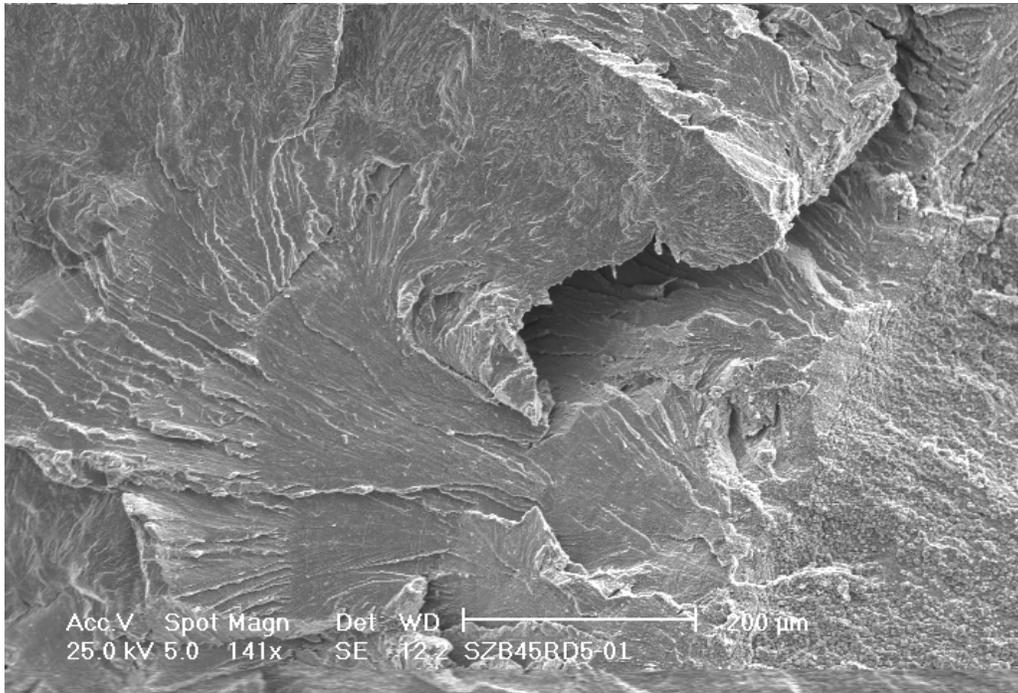


Figura. 3.15 Evidencia de la propagación transgranular de la probeta RD5 bajo condiciones de química de hidrógeno (25kV, 140X, SE, Fotomicrografía tomada en el Laboratorio de Microscopía ININ).



Figura. 3.16 Evidencia fractográfica de una propagación frágil de y tipo intergranular en la probeta identificada como RD20, ensayada en química alternativa o de hidrógeno (25kV, 400X, BSE, Fotomicrografía tomada en el Laboratorio de Microscopía ININ).

3.5 Crecimiento de grieta por desplazamiento incrementado en química de hidrógeno o condiciones reductoras en presencia de cobre.

Al no existir evidencia de la mitigación del fenómeno (las grietas siguieron propagando en el mismo orden de magnitud que las obtenidas en condiciones oxidantes), la influencia del cobre no se evaluó como tal; sin embargo, cumpliendo con la idea original de adicionar impurezas de cobre en el sistema, se decidió realizar un último ensayo identificado como RD22, que incluyó 2 ppb de impurezas de cobre, concentración que considera información real de una central nucleoelectrónica.

Bajo las condiciones reductoras del ensayo (125 ppb H₂) la probeta RD22 mostró una propagación de tipo frágil (Figura 3.17) con sitios intergranulares bien definidos (Figura 3.18), y aunque en este ensayo el registro de caída de potencial eléctrico presentó un brinco debido a un fallo en la corriente eléctrica, se estableció un cambio en la pendiente asociado al proceso de propagación de grieta después de 261 horas de ensayo (Ver Figura 3.19).

En los tres casos ensayados con hidrógeno RD5, RD20 y RD22, existió un cambio en la pendiente, así como evidencia metalográfica de la propagación frágil de grieta aun en las condiciones reductoras; por lo que es importante considerar un punto de alerta a la adición de hidrógeno, ya que el material está manifestando que el medio circundante es lo suficientemente agresivo como para promover agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo bajo las condiciones de este ensayo dinámico.

Los cambios en la pendiente de los registros de caída de potencial eléctrico también se encuentran localizados en la región plástica del ensayo, y los valores de velocidad de propagación de grieta son similares a los obtenidos en condiciones oxidantes (Ver Cuadros 3.1 y 3.2), a pesar de entender que el método dinámico es más severo que uno de carga constante, es indiscutible la problemática que tiene lugar por el hecho de manifestar que aun en condiciones reductoras la probabilidad de ocurrencia de IGSCC es alta de acuerdo a los resultados experimentales aquí mostrados.

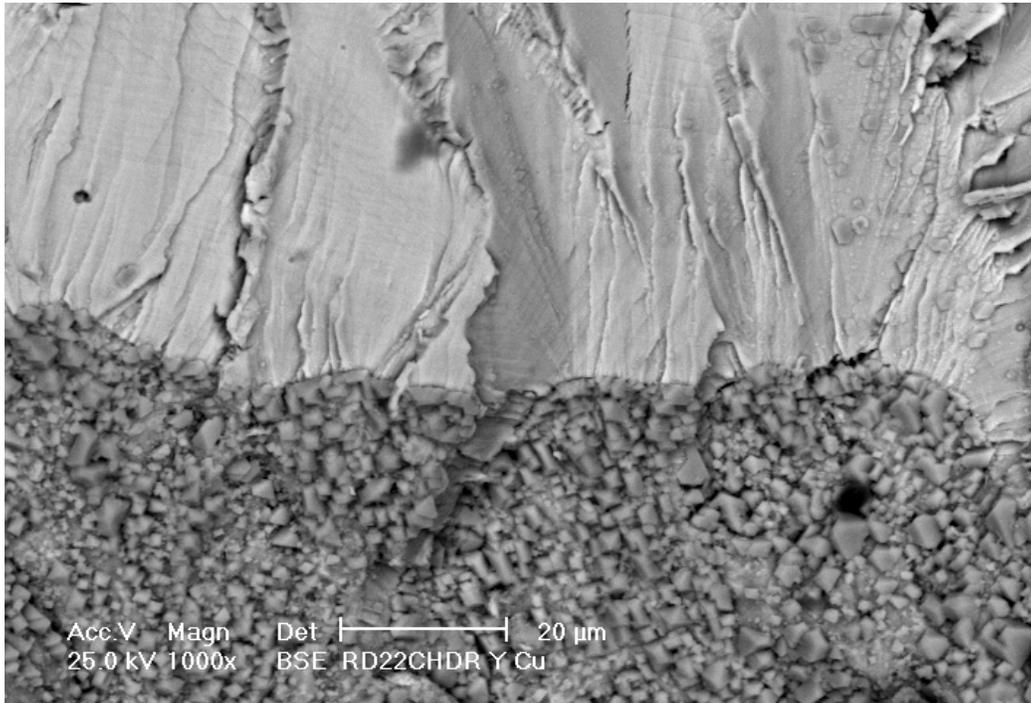


Figura 3.17 Vista general de la pregrieta por fatiga y el crecimiento transgranular en RD22 (25kV, 1000X, BSE, Fotomicrografía tomada en el Laboratorio de Microscopía ININ).

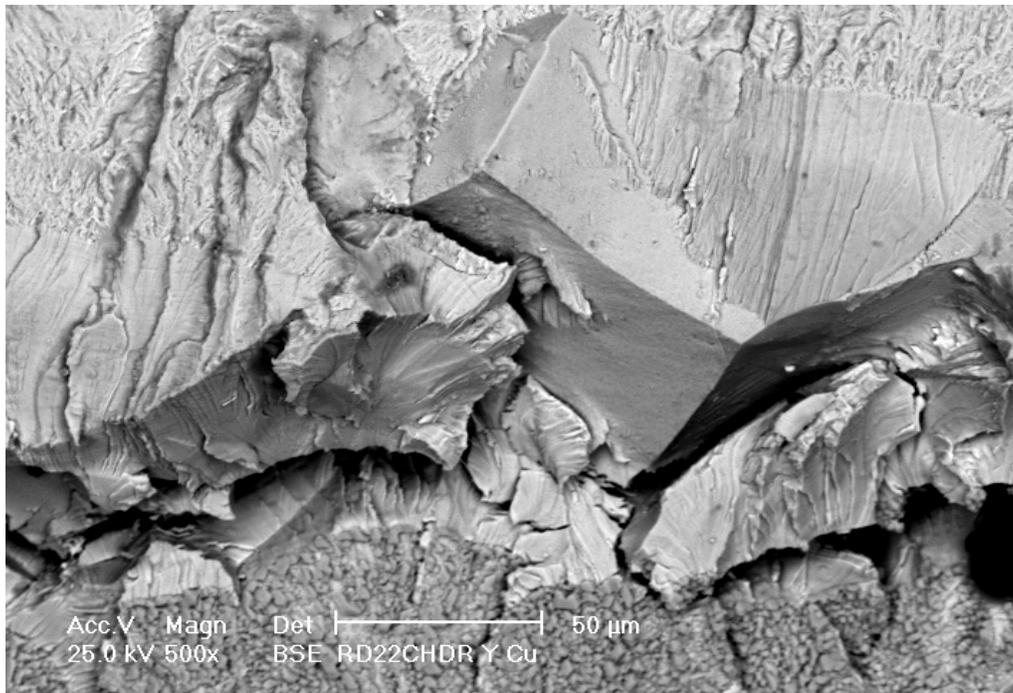


Figura 3.18 Faractografía de la muestra ensayada en condiciones reductoras de química de hidrógeno con impurezas de cobre, presentando una propagación franca intergranular. (25kV, 500X, BSE, Fotomicrografía tomada en el Laboratorio de Microscopía ININ).

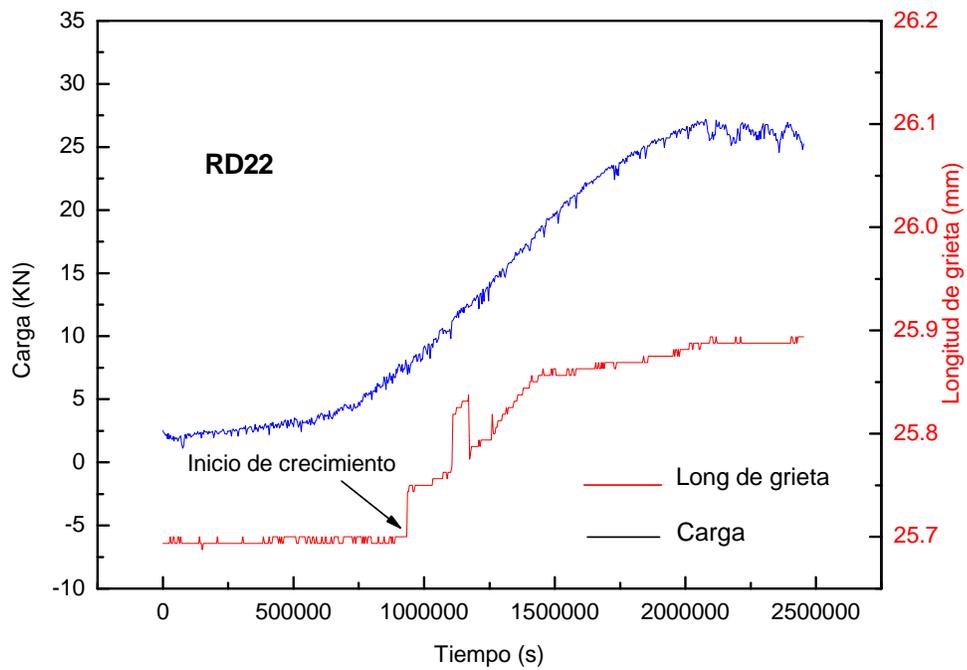


Figura 3.19 Datos del ensayo RD para la probeta RD22, probada a $3.6 \mu\text{m/hr}$ en agua desmineralizada a 288°C y 8MPa , con química de hidrógeno e impurezas de cobre ($20 \text{ ppb O}_2 + 125 \text{ ppb H}_2 + 2 \text{ ppb Cu}$).

3.6 Factores de intensidad de esfuerzos.

Los valores del factor de intensidad de esfuerzos iniciadores del crecimiento de grieta (K) son valores relativamente mayores a los K's tradicionalmente reportados para condiciones de carga constante (20 a 25 MPa√m), identificando que a mayores velocidades de desplazamiento del cabezal, mayores son los K's obtenidos, de aquí que tal como se muestra en la gráfica de la Figura 3.20, a la misma concentración de oxígeno (200 ppb), la aplicación de 3.6 μm/hr, generó K's más altos que el obtenido a 2.3 μm/hr; estos resultados concuerdan con los obtenidos por Mayville et al (1987), quienes aplicando la técnica de desplazamiento incrementado encontraron que a mayores velocidades de desplazamiento son mayores los K's encontrados. En la misma gráfica de la Figura 3.20 se observa un ligero retraso en el tiempo de inicio de crecimiento a la menor velocidad de desplazamiento del cabezal del equipo.

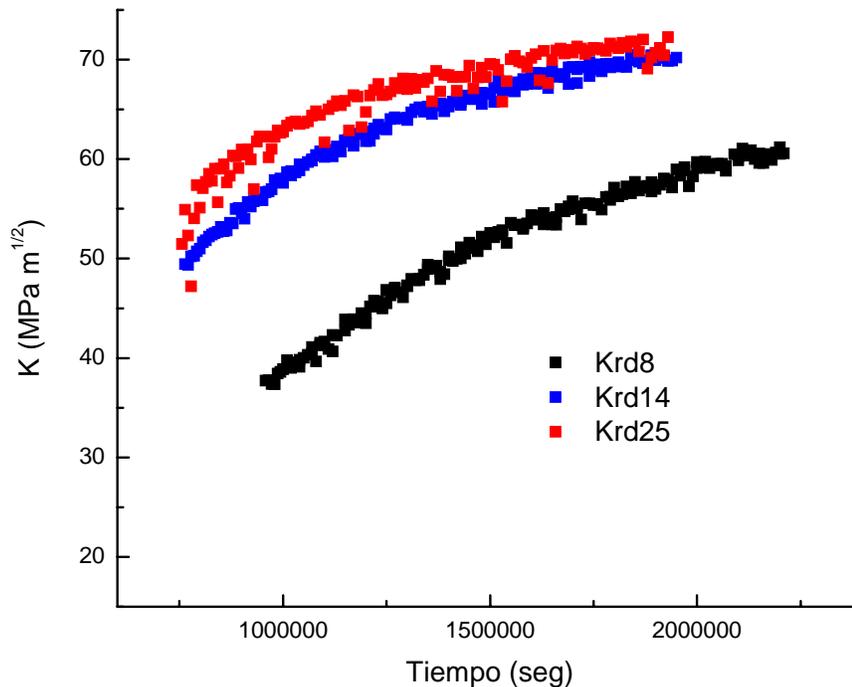


Figura 3.20 Factores de intensidad de esfuerzos obtenidos a 3.6 μm/hr de velocidad de desplazamiento del actuador (RD14 y RD25) y a 2.3 μm/hr (RD8) en los ensayos realizados a 200 ppb O₂

La gráfica de la Figura 3.21 muestra que las velocidades de propagación de grieta permanecen en el mismo orden de magnitud (10^{-7} mm/s) independientemente de la presencia de hidrógeno, lo que permite vislumbrar la complejidad de mecanismos y parámetros que se encuentran presentes en el fenómeno de agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo así como las posibles limitaciones de las técnicas de evaluación actualmente utilizadas para predicción, control y monitoreo.

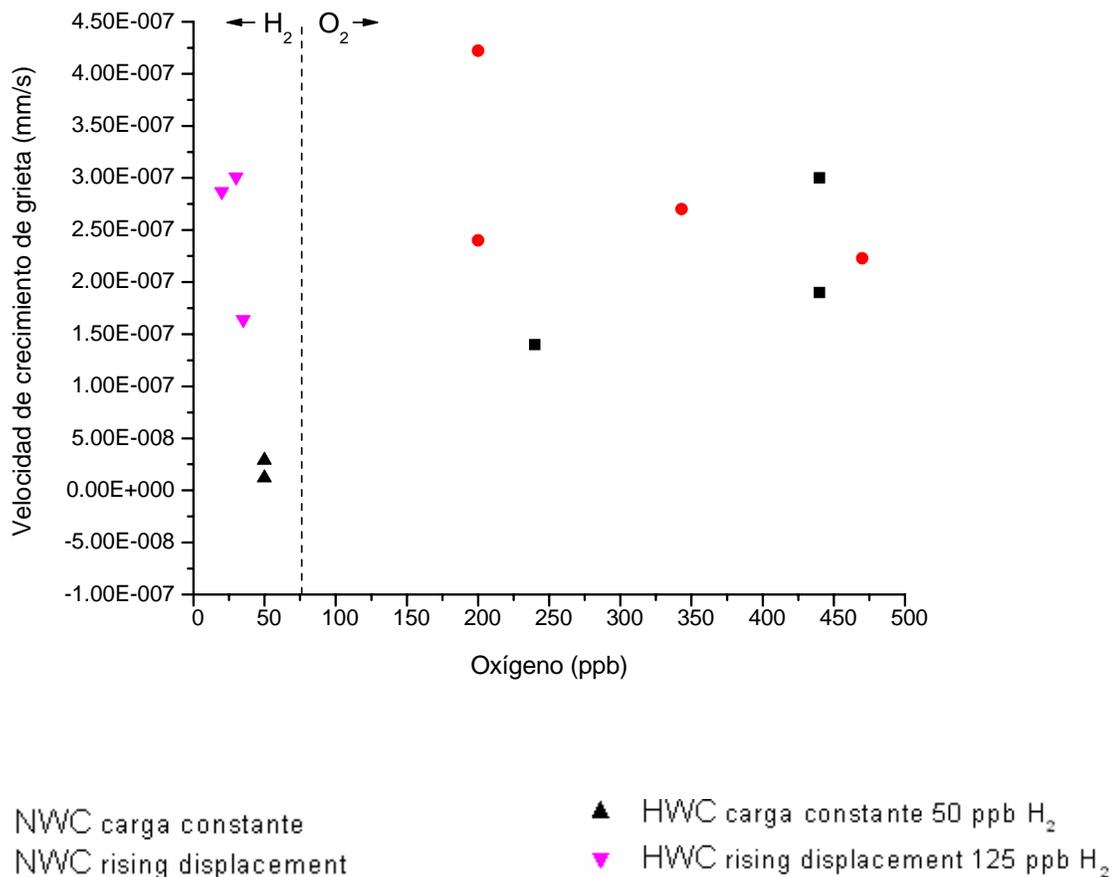


Figura 3.21 Velocidades de propagación de grietas en función de la concentración de oxígeno. Los datos de carga constante son los obtenidos por Kikuchi et al. (1997).

De hecho, Kikutchi et al. (1997) encontraron que la velocidad de crecimiento de grieta en ambientes con menos de 1 ppb de oxígeno y 150 ppb de hidrógeno es menor a 1×10^{-9} mm/s; por lo que prácticamente los autores consideran que el crecimiento de grieta no ocurre durante las 500 hrs de duración del ensayo; sin embargo, es importante recordar,

que una de las principales desventajas de los ensayos a carga constante es que no existe precisión en la delimitación del tiempo, y que el hecho de que no ocurra agrietamiento durante la ejecución del ensayo, no significa que el material esté exento de un posible agrietamiento en tiempos de exposición superiores (Beavers y Koch , 1992).

3.7 Caracterización de óxidos superficiales.

3.7.1 Óxidos conformados bajo condiciones normales u oxidantes (NWC)

Tomando en cuenta imágenes recientemente publicadas por Bets (2001, 2003) en las que una estructura de tipo bipiramidal como la mostrada en la Figura 3.22 (a) corresponde a cristales típicos de magnetita; y estructuras hexagonales como la presentada en la Figura 3.22 (b) son asociadas a la hematina; se considera que la morfología de la estructura obtenida por el análisis con microscopía electrónica de barrido revela la presencia de óxidos de magnetita conformados en la superficie estrecha de la grieta en las probetas tipo CT durante los ensayos en condiciones oxidantes (ver Figuras 3.23 y 3.24).



(a)



(b)

Figura 3.22 Morfologías de: (a) un cristal de magnetita (1.5 cm) (Betts, 2001) y (b) de un cristal de hematita (4 cm) (Betts,2003).

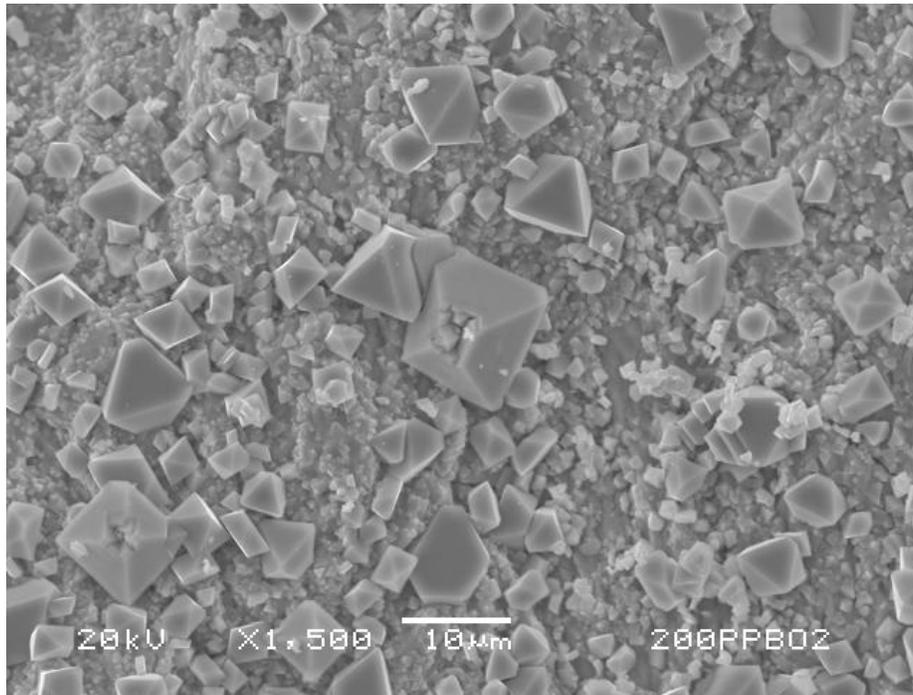


Figura 3.23 Aspecto general de los precipitados depositados en la zona anexa al crecimiento de grieta en una probeta ensayada en condiciones normales o de 200 ppb O₂ (20KV, 1500X, Laboratorio de Microscopía ININ).

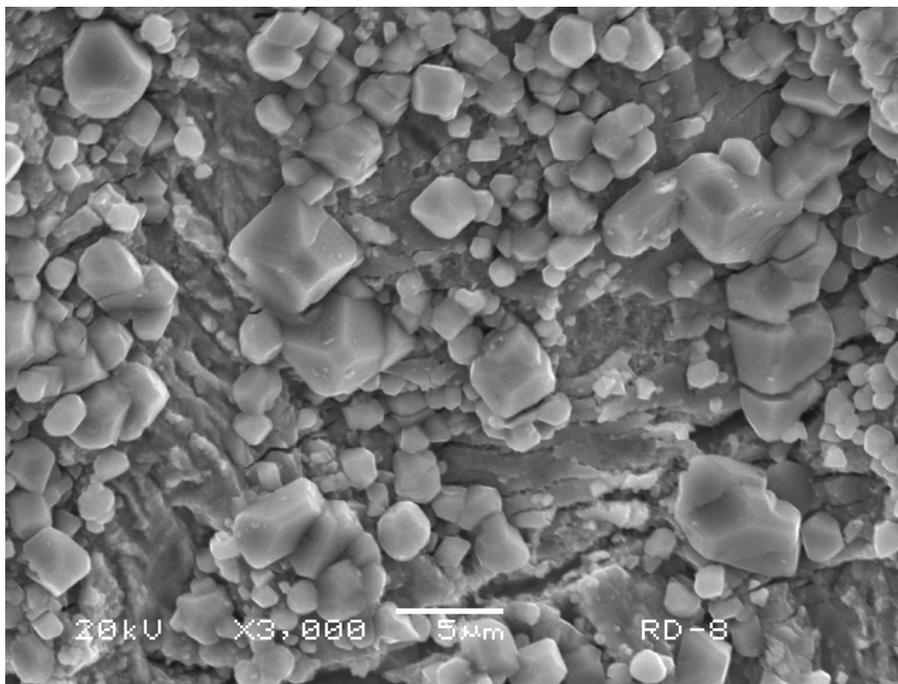


Figura 3.24 Morfología característica de los precipitados encontrados en RD8 después de realizar el ensayo de RD ((20KV, 3000X, Laboratorio de Microscopía ININ).

Es importante señalar que a diferencia de los resultados en este estudio, la literatura aplicable refiere hematita como principal componente del óxido formado en condiciones oxidantes (Kim, 1995, 1999; Kim y Andresen, 2003); sin embargo, los informes presentados por estos autores han sido generados por la exposición de secciones de placas metálicas planas, sumergidas totalmente en medios oxidantes; mientras que las evidencias experimentales aquí presentadas tanto por microscopía electrónica como por difracción de rayos X (Ver Figuras 3.23, 3.24 y 3.25), son muestra de los precipitados depositados en la superficie estrecha de las paredes de la grieta de la probeta CT durante los ensayos realizados a alta presión y temperatura; ambos análisis implican la presencia de magnetita, que es la fase estable en condiciones reductoras..

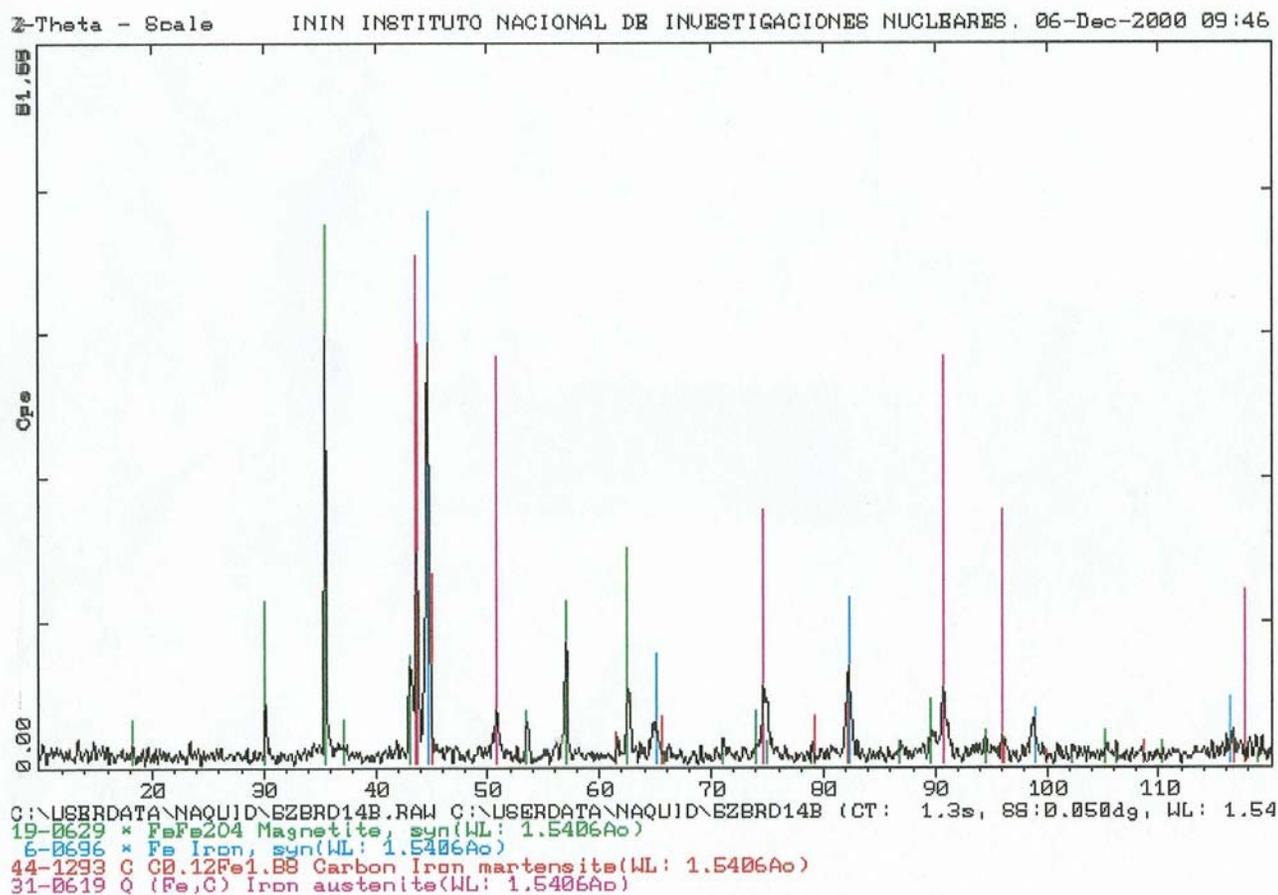


Figura 3.25 Ejemplo de los espectros de difracción de Rayos X que muestra la presencia de magnetita en los óxidos en el interior de la grieta formados durante los ensayo en condiciones normales 200 ppb O₂

Esta situación puede ser explicada considerando que la hendidura formada por la estrecha región entre las paredes de la grieta pueden restringir el acceso de oxígeno al interior de la misma, y por lo tanto las condiciones en esa zona son diferente a las del resto del sistema (Maureen et al., 1990). El establecimiento de una región empobrecida en oxígeno, implica un potencial de corrosión electroquímico menor que puede llegar a ser lo suficientemente reductor como para permitir la formación de la magnetita y/o una combinación de fases en la que prevalece la estructura estable en esta condición localizada en el interior de la grieta.

De hecho, en la imagen de la Figura 3.24 es posible observar la presencia predominante de estructuras bipiramidales, pero también hay algunas estructuras planas hexagonales. El análisis por difracción de rayos X muestra la existencia de magnetita como fase única; sin embargo, este resultado debe ser tomado con reservas, ya que aunque la hematina es una estructura cristalina bien definida cuyo difractograma no puede confundirse con magnetita; las limitaciones propias del equipo pueden dificultar la definición de su presencia por encontrarse en concentraciones inferiores a las de resolución del mismo (5%).

A este respecto los diagramas de Pourbaix o diagramas potencial-pH del sistema hierro-agua a 300 °C como el publicado por Kriksunov y Macdonald (1997), permiten identificar las zonas de estabilidad termodinámica de las fases conformadas a diferentes potenciales. En el diagrama de la Figura 3.26 se identifica una línea de extensión de equilibrio para el $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (magnetita/hematina) en la que ambas especies pueden coexistir de manera metaestable en todo un intervalo a los valores típicos de pH del agua de alimentación de un BWR (6 a 7).

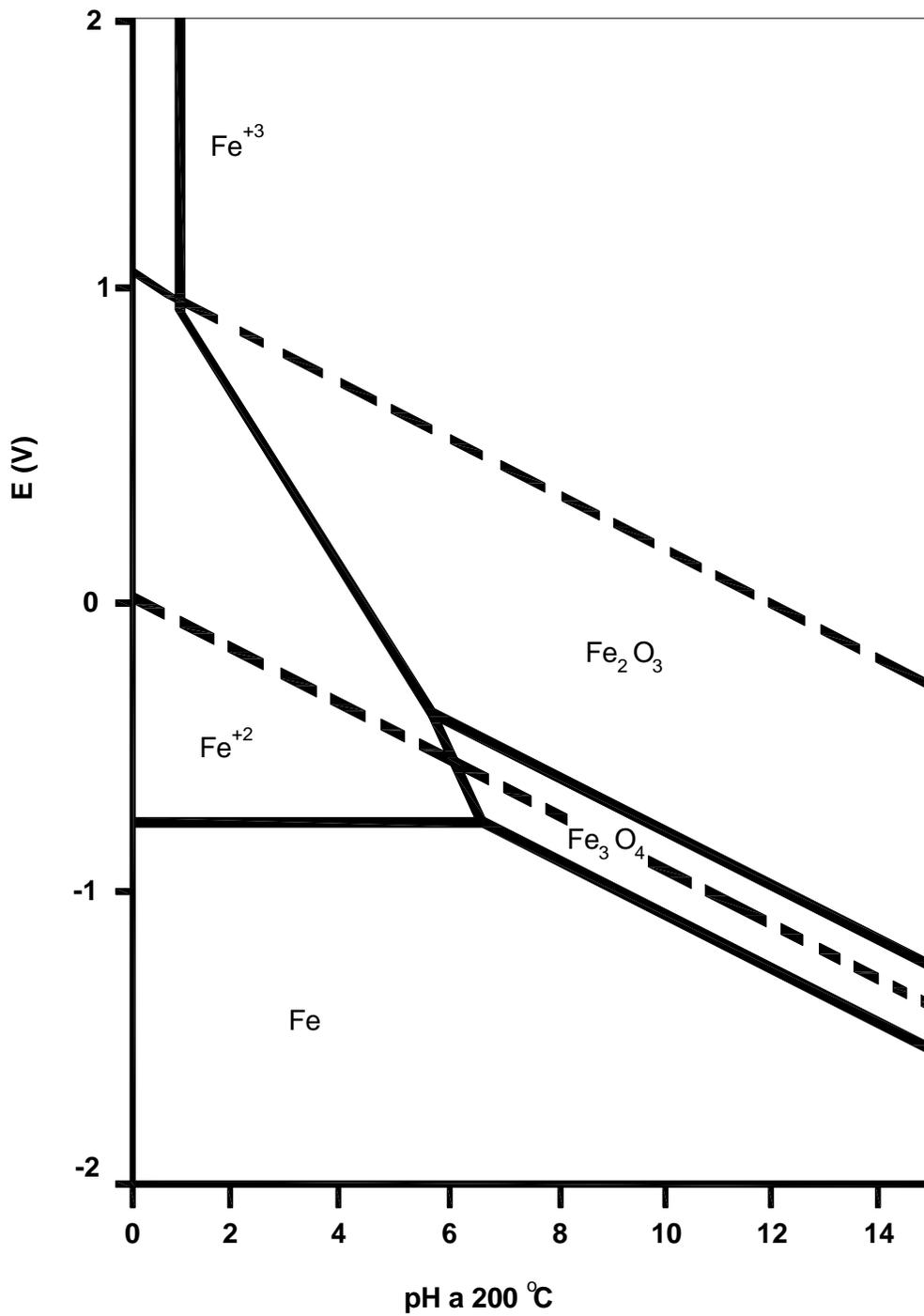


Figura 3.26 Diagrama de Pourbaix hierro-agua a 300°C obtenido por Kriksunov y Macdonald (1997).

El análisis por microscopía electrónica de barrido mostró que los depósitos generados corresponden a un óxido conformado por dos capas con diferentes tamaños de partículas, la externa con partículas relativamente grandes del orden de (10 μm) y una capa interna con partículas finas de menos de 2 μm (Ver Figuras 3.27 y 3.28).

La caracterización química de la capa de óxido en el interior de la grieta de las probetas CT, se realizó de manera puntual haciendo uso de la microsonda anexa al microscopio electrónico de barrido. Las gráficas mostradas en las Figuras 3.29 y 3.30 muestran el promedio de la composición de cromo y níquel en las partículas de la capa superior e interior.

El contenido de cromo y níquel en la capa superficial del óxido es menor que el que presenta en el interior en donde existe una mayor acumulación de estos elementos.

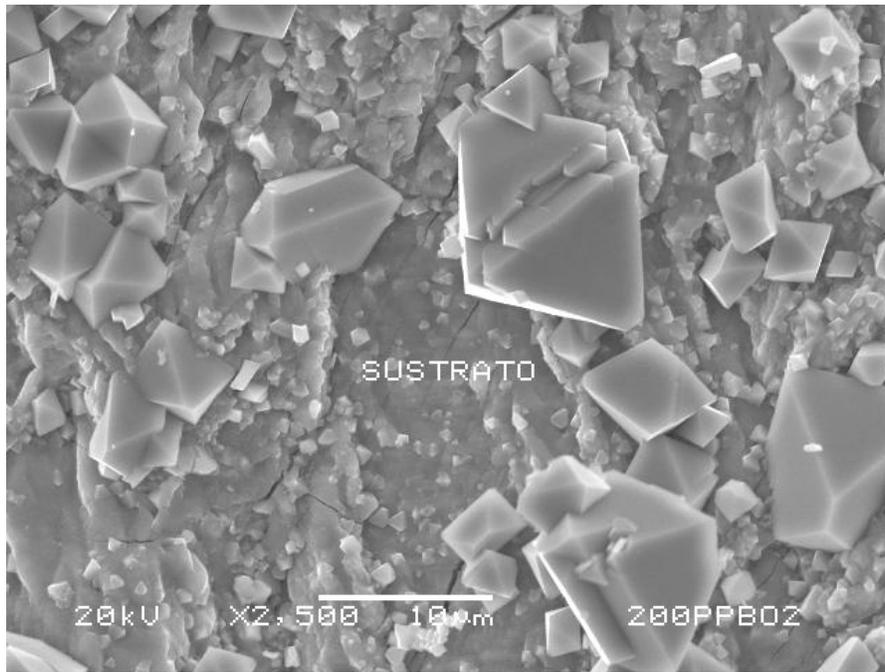


Figura 3.27 Existencia de 2 capas formadas durante un ensayo en presencia de 200 ppb O_2 (25KV, 2500X, Laboratorio de Microscopía ININ).

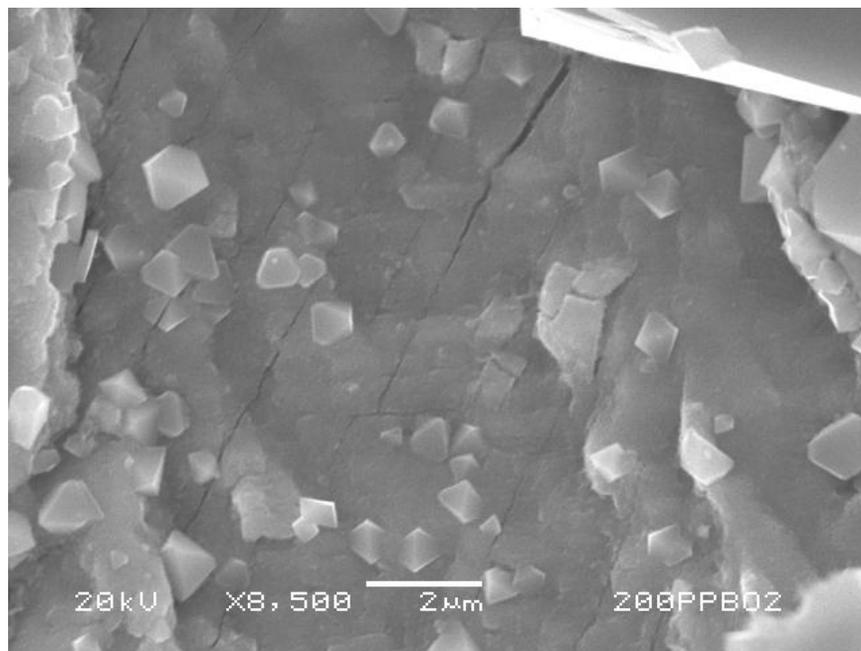


Figura 3.28 Partículas finas que conforman la capa interior del óxido (25KV, 2500X, Laboratorio de Microscopía ININ).

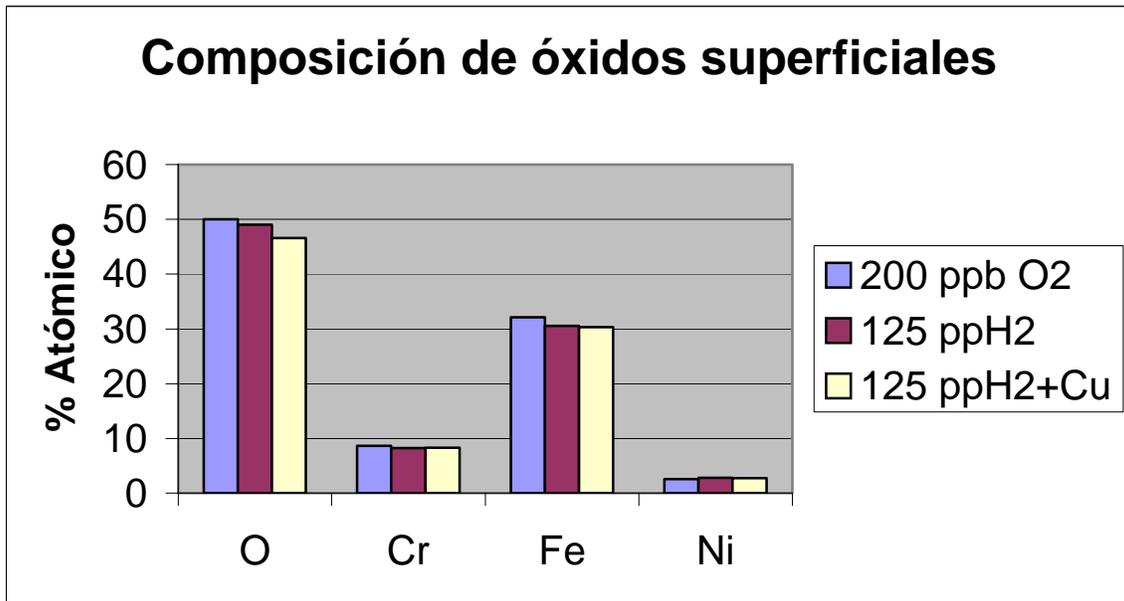


Figura 3.29 Composición química por EDS de los óxidos superficiales en la zona adyacente del crecimiento de grieta en las probetas ensayadas.

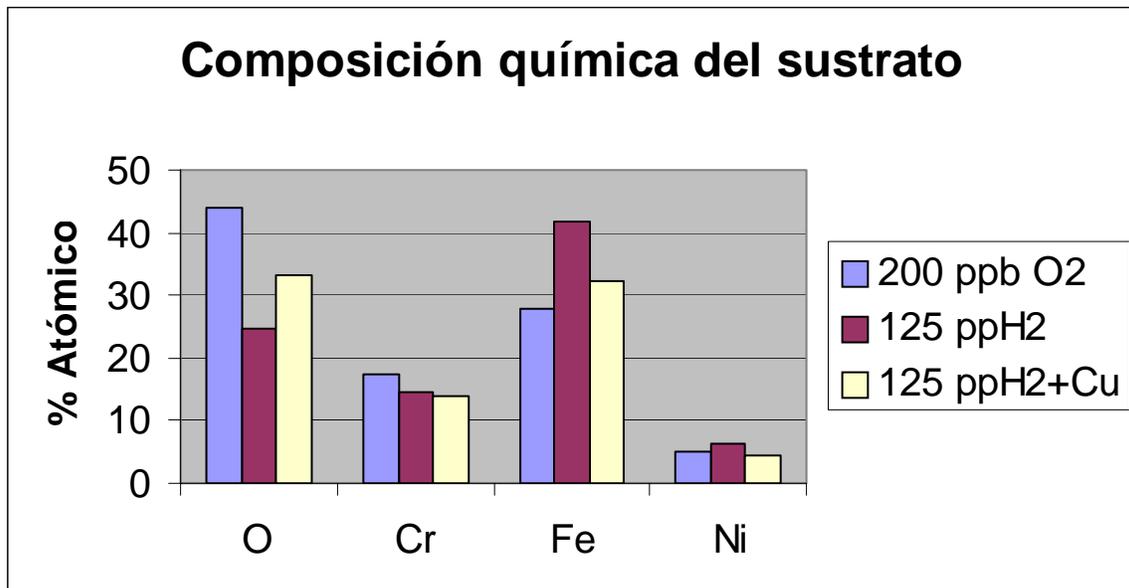


Figura 3.30 Composición química de los óxidos internos formados en los diferentes ambientes.

3.7.2 Óxidos conformados en condiciones de química de hidrógeno o reductoras (HWC)

Como puede observarse en la Figura 3.31 los óxidos presentes durante los ensayos realizados en presencia de hidrógeno, manifestaron cambios en cuanto a distribución y tamaño presentando una conformación mas compacta con partículas de hasta 5 μm de longitud. La morfología de los mismos continua siendo preferentemente asociada a los cristales bipiramidales de la magnetita, estructura que se confirma con el análisis por difracción de rayos X que arrojó un difractograma característico de magnetita (Ver Figura 3.32).

De la misma manera que en los casos ensayados en condiciones oxidantes, los óxidos analizados, son los encontrados en ambas caras de la probeta CT después de ser abierta, y corresponden a la región estrecha de la pre-grieta existente durante los ensayos a alta presión y temperatura. El óxido formado durante esta estancia en condiciones reductoras (125 ppb de H_2) está constituido por dos capas (ver Figuras 3.33 y 3.34); la externa con partículas de mayor tamaño que las partículas de la capa interna, con la composición química mostrada en las gráficas de las Figuras 3.29 y 3.30.

La acumulación del contenido de cromo y níquel es menor en la capa superficial que en la capa interna que está en contacto directo con el material metálico.

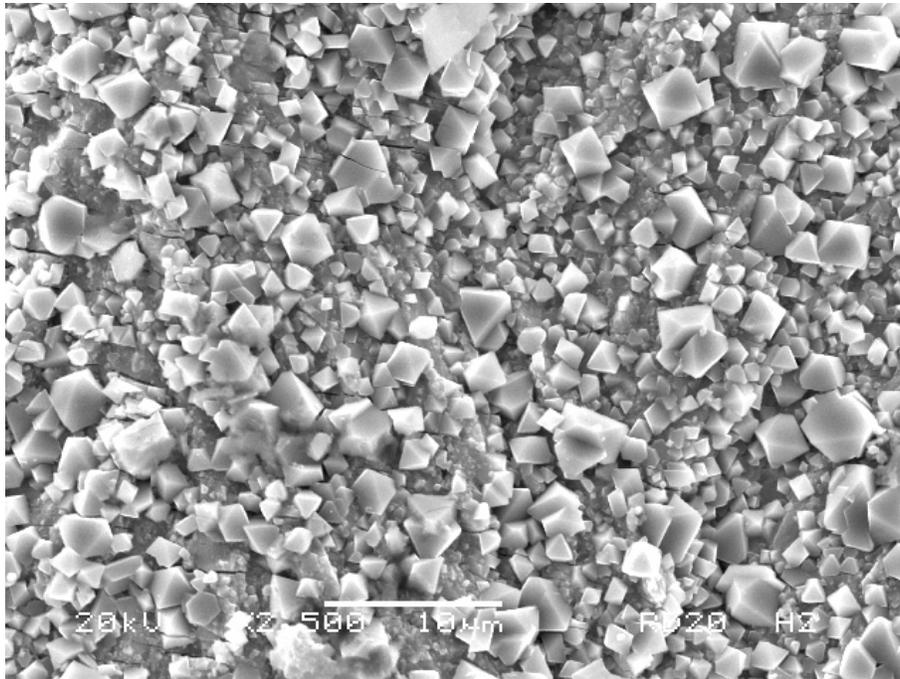


Figura 3.31 Precipitados formados durante el ensayo de RD en presencia de 125 ppb de hidrógeno (20KV, 2500X, Laboratorio de Microscopía ININ).

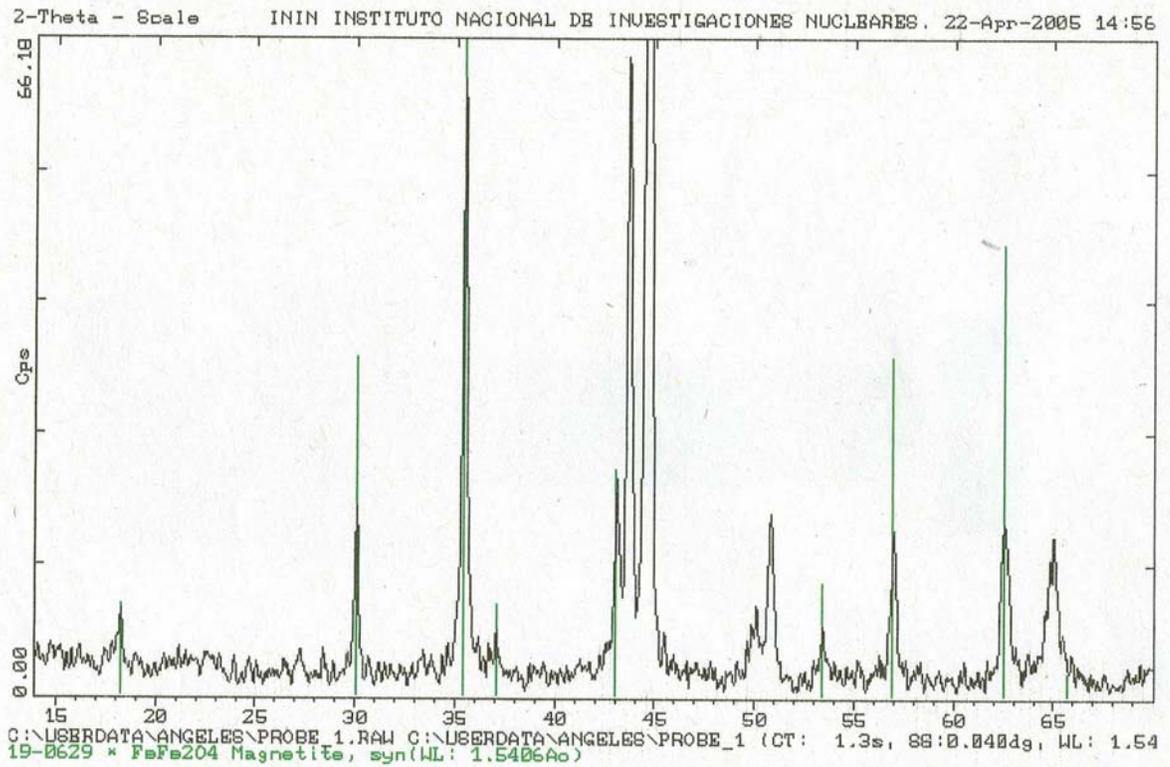


Figura 3.32 Espectro por difracción de Rayos X que muestra la caracterización de magnetita presente en muestras ensayadas en condiciones reductoras.

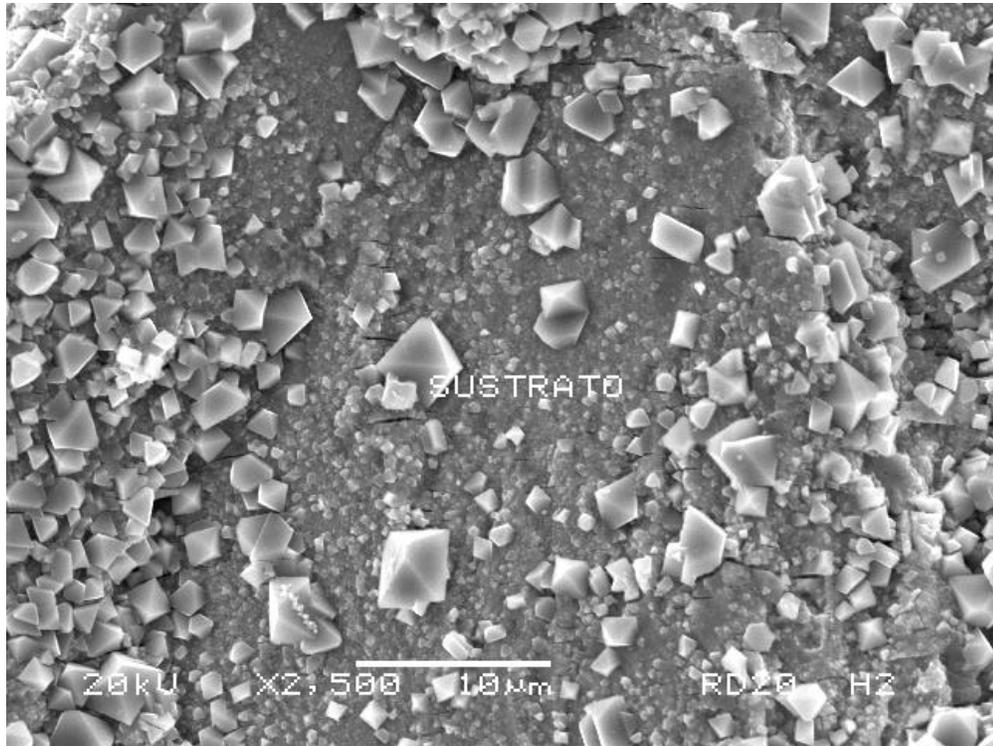


Figura 3.33 Existencia de dos capas de óxidos durante el ensayo con 125 ppb H₂ (20KV, 2500X, Laboratorio de Microscopía ININ).

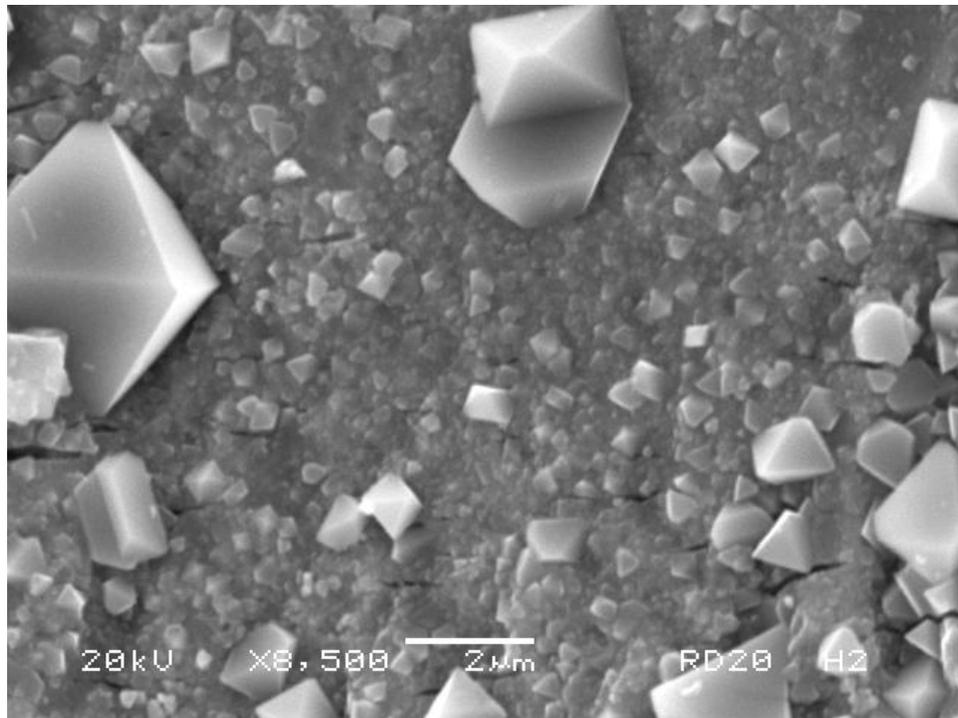


Figura 3.34 Partículas bipyramidales de hasta 5 µm en la capa superior del óxido (20KV, 8500X, Laboratorio de Microscopía ININ).

3.7.3 Óxidos conformados en química de hidrógeno o condiciones reductoras en presencia de 2 ppb de cobre

En el caso específico del ensayo de crecimiento de grieta que se realizó en presencia del cobre como oxidante adicional, las imágenes mostradas en la Figura 3.35, 3.36 y 3.37 revelan que la morfología de los cristales presentes no es tan definida como en los casos anteriores y que aun a 8000 aumentos es difícil encontrar cristales bien conformados. Sin embargo en el depósito superficial puede distinguirse dos capas diferentes: la exterior con partículas inferiores a 5 μm y una capa interior con partículas poco homogéneas conglomeradas en una superficie que se encuentra en contacto con el material metálico.

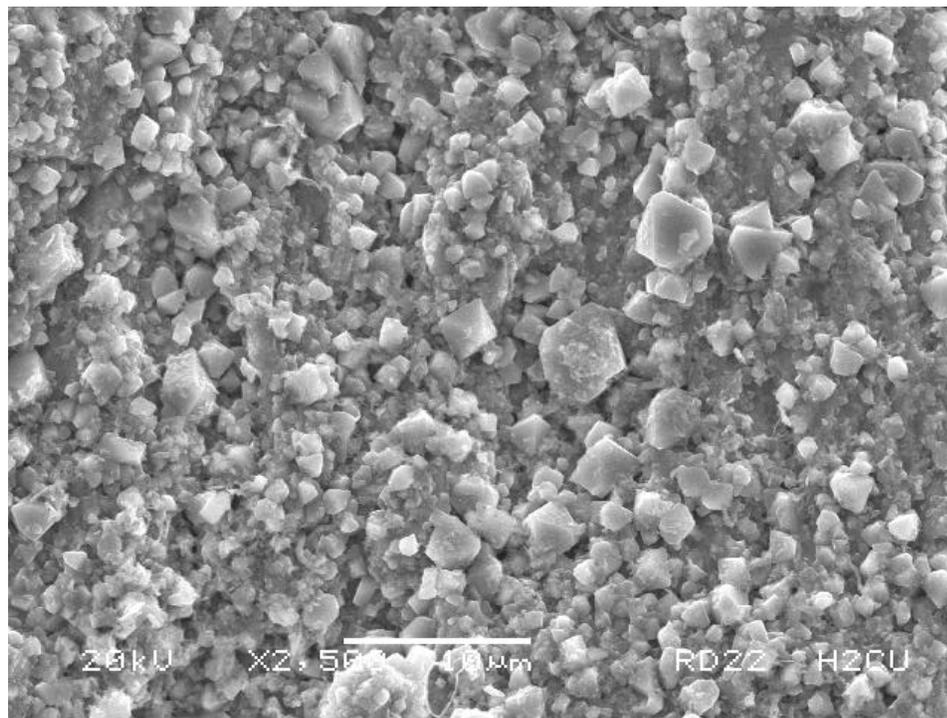


Figura 3.35 Micrografía general de los depósitos característicos de un ambiente reductor (125 ppb H_2) y ante la presencia de 2 ppb Cu. (20KV, 2500X, Laboratorio de Microscopía ININ)

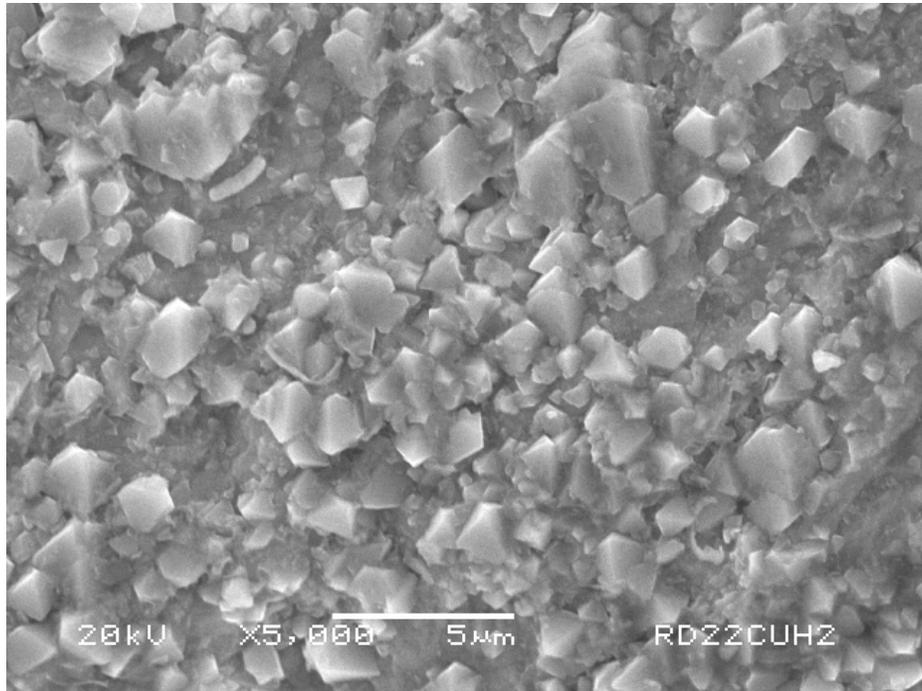


Figura 3.36 Micrografía que permite observar la morfología de los precipitados formados durante la realización de los ensayos en condiciones reductoras (125 ppb H_2) y ante la presencia de 2 ppb de Cu. (20KV, 5000X, Laboratorio de Microscopía ININ).

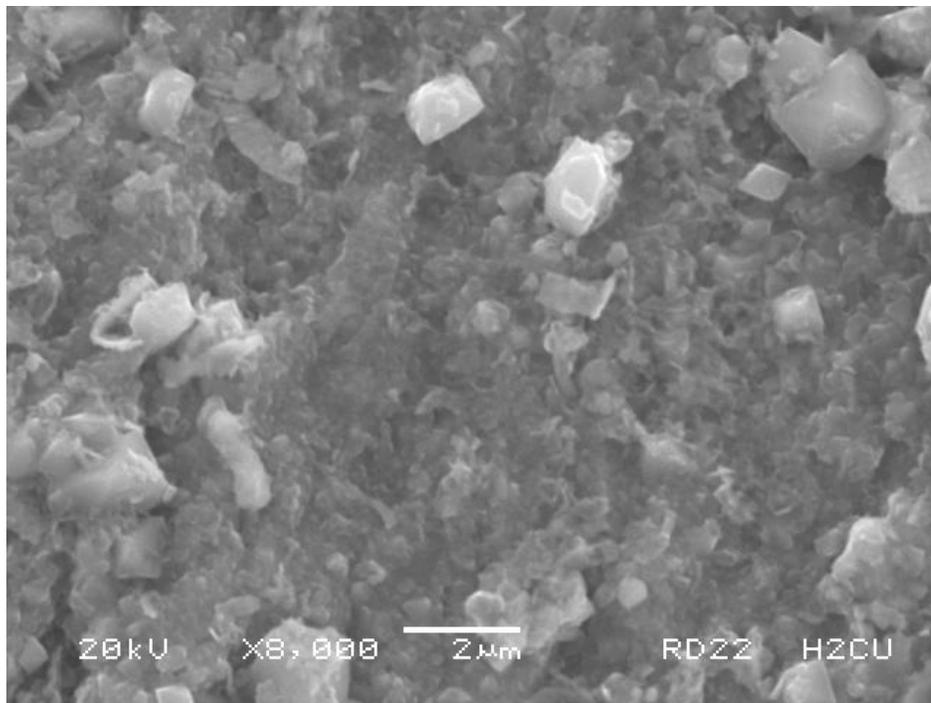


Figura 3.37 Micrografía de las capas que conforman la película de óxido bajo condiciones reductoras en presencia de cobre (20KV, 8000X, Laboratorio de Microscopía ININ).

Para el caso de este último experimento y a diferencia de los anteriormente analizados, el difractograma de Rayos X mostrado en la Figura 3.38 manifiesta la presencia de una segunda fase identificada como maghemita que de acuerdo a la literatura aplicable, corresponde a una fase inestable de la hematita que cristalográficamente no puede distinguirse de ella debido a que la distancia interplanar de la hematita y de la maghemita es muy similar. La posibilidad de la existencia de hematita en esta muestra revela el incremento local del grado de oxidación en el sistema, y al no presentarse en los casos anteriores, puede adjudicarse directamente a la presencia de ésta impureza.

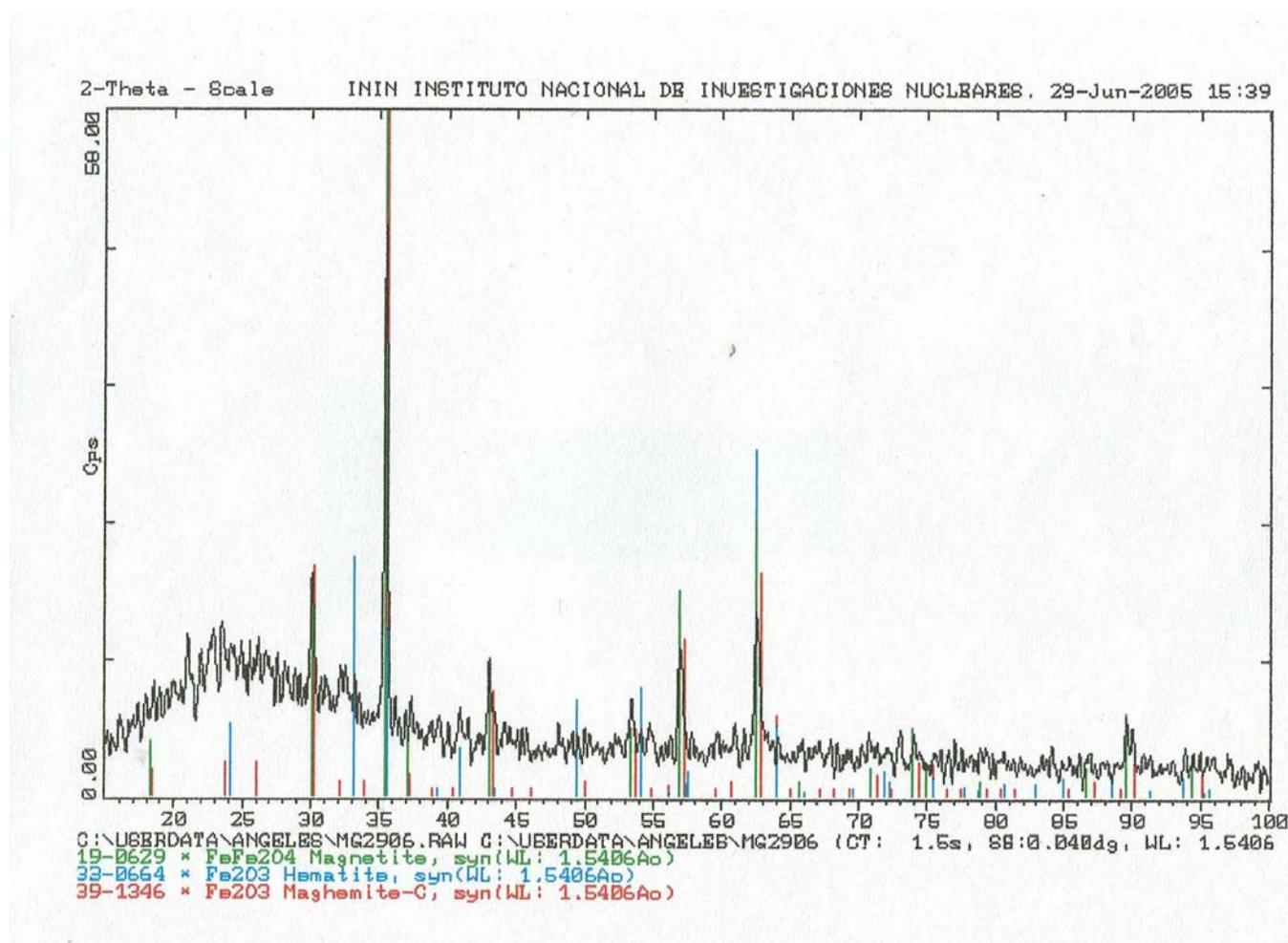


Figura 3.38 Espectro por difracción de Rayos X de la muestra la presencia de maghemita en la probeta RD22 que está ensayada en presencia de 125 ppb H_2 e impurezas de cobre.

En los gráfico de la Figura 3.29 puede observarse que la composición química de los óxidos superficiales se mantiene constante a pesar de los diferentes medios circundantes, en un promedio de Cr \approx 8%, Fe \approx 32%, Ni \approx 2.55% y O \approx 50%; situación que justifica la presencia de cristales similares en los dos ambientes (oxidante y reductor), así como el análisis por difracción de rayos X en el que se mostró la presencia de magnetita en todas los frentes de grieta ensayados. Similar a lo encontrado por otros autores (Kim, 1999), la capa fina del óxido interior se presenta enriquecida en cromo para ambos ambientes 200 ppb O₂ y 125 ppb de H₂ (Ver Figura 3.30).

CONCLUSIONES

De los resultados experimentales aquí presentados, se concluye que la técnica de Desplazamiento incrementado (RD) basada en la aplicación de los principios de mecánica de fractura, puede ser considerada como una técnica confiable para la investigación del fenómeno de corrosión bajo esfuerzo. La técnica de desplazamiento incrementado permite la determinación de las velocidades de propagación de grieta en especímenes CT ensayados bajo condiciones de temperatura y presión controladas.

El método de caída de potencial eléctrico utilizado para dar seguimiento al crecimiento de grieta, identificó mediante cambios en la pendiente del registro, modificaciones en el comportamiento de la grieta que fueron plenamente asociadas con el crecimiento y propagación de la misma, por lo que las velocidades de propagación de grietas se determinaron a partir del inicio de crecimiento, descartando el tiempo requerido para la iniciación, que en éste caso fue disminuido por el hecho de utilizar probetas preagrietadas.

De hecho, uno de los parámetros fundamentales obtenidos por esta aplicación es la determinación del inicio de crecimiento de grieta, ya que a diferencia de los métodos convencionales de carga constante, en los que la velocidad de crecimiento se calcula dividiendo la longitud total de la grieta entre el tiempo total de duración del ensayo, este método determina la velocidad considerando sólo el tiempo de crecimiento, señalado por el cambio en la pendiente del registro de caída de potencial eléctrico, despreciando el crecimiento inicial de grieta adjudicado al efecto puramente mecánico de iniciación, que es irrelevante para el análisis del fenómeno de corrosión bajo esfuerzo.

Los datos de crecimiento de grieta proporcionados por el método de caída de potencial eléctrico se confirmaron por microscopía electrónica de barrido, análisis que no sólo permitió establecer las dimensiones de las grietas obtenidas, sino también el tipo de fractura con el cual propagaron.

La evidencia experimental indica que aun en las condiciones reductoras alcanzadas, la adición de hidrógeno no elimina completamente el efecto del agrietamiento asistido, ya que como ha quedado documentado, existe la propagación de grietas frágiles trans e intergranulares durante la realización del ensayo dinámico RD a $3.6 \mu\text{m/hr}$. Estos resultados destacan la interacción perjudicial entre el medio circundante y la presencia de esfuerzos tanto residuales como aplicados, que promueven la aparición del fenómeno de corrosión bajo esfuerzo. Autores como Dietzel y Ghosal (1997), afirman que la técnica de Desplazamiento incrementado puede evidenciar problemas de agrietamiento asistido, en sistemas en los que tradicionalmente los métodos estáticos no han mostrado susceptibilidad.

Los valores de $K_{\text{iniciales}}$ obtenidos (mayores a $30 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$) son valores relativamente mas altos a los K 's tradicionalmente obtenidos para condiciones de carga constante (de 20 a $25 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$). Esta situación parece general para la aplicación de la técnica de RD, ya que algunos autores (Mayville et al., 1987) han registrado el aumento del K inicial ante la aplicación de esta metodología.

La caracterización química y morfológica realizada a los depósitos encontrados en las zonas anexas al frente de grieta, revelaron la presencia de magnetita bajo la acción tanto del medio oxidante como del reductor. De los resultados disponibles en la literatura abierta (J. Kim, 1995; 1999; Macdonald, 1992) , el óxido identificado en presencia de 200 ppb de oxígeno, es la hematita Fe_2O_3 ; sin embargo, en este trabajo esta fase no fue identificada en ninguno de los depósitos analizados. Vale la pena mencionar que los trabajos anteriormente citados, reportan sus resultados a partir de muestras planas sumergidas completamente en las condiciones experimentales por un tiempo definido ($288 \text{ }^\circ\text{C}$ en agua ultrapura); mientras que a diferencia de ellos, en este trabajo los óxidos estudiados son los formados en las zonas próximas al frente de grieta en la parte interior y estrecha de la muesca de la probeta CT.

La estrecha zona de inicio y crecimiento de grieta forma una hendidura en la que las condiciones químicas y electroquímicas difieren del resto del ambiente (Maureen et al, 1990); de tal manera que la zona de la pregrieta generada por fatiga debe constituirse como una región cuyo interior mantiene condiciones localmente distintas a las del resto del sistema. Un empobrecimiento local de oxígeno en el interior de la grieta explica la presencia de la magnetita, (fase estable en condiciones reductoras), en lugar de la hematita a pesar de las condiciones oxidantes en el resto del sistema.

La morfología de los óxidos obtenidos en presencia de hidrógeno adicionado con impurezas de cobre es poco definida, observándose principalmente un conglomerado de partículas con diferentes tamaños: fina en el interior y de mayor tamaño en el exterior. El difractograma realizado evidenció la presencia de magnetita, la composición química puntual mostró un enriquecimiento de Cr y Ni en las capas interiores.

La presencia de agrietamiento bajo condiciones reductoras es una evidencia que causará conflictos particularmente con las grandes compañías que actualmente y sin garantizar el proceso, ofertan a los propietarios de BWR esta opción de mitigación; sin embargo, es un hecho evidente que el agrietamiento aun en componentes fabricados con aleaciones resistentes al fenómeno de IGSCC como los aceros 304L está en aumento (Chung, 1999; Horn et al., 1997), y que aun personalidades como Andresen (2002) de la General Electric, han manifestado su preocupación por las nuevas evidencias operacionales de degradación de componentes aun en condiciones de relativa seguridad. De hecho, en el artículo presentado en el No. 2511 de Corrosion 2002, es él mismo quien menciona “*que los conceptos históricos relacionados con la inmunidad y la existencia de valores umbrales han tomado un camino distinto debido a las nuevas y sofisticadas técnicas de medición que están siendo empleadas*”; mostrando que aun materiales libres de sensibilización pueden presentar agrietamiento inducido por el ambiente por efecto del trabajado mecánico.

En el caso particular de esta investigación la evidencia experimental demuestra la probabilidad de existencia de grietas aun en condiciones reductoras, y confirma la modificación local del ambiente anexo a la punta de la grieta.

PERSPECTIVAS

A pesar de que el fenómeno de agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo, es un tema estudiado desde mediados del siglo pasado, las cada vez mayores exigencias de desempeño en componentes y la aparición de fallas en materiales aparentemente resistentes al fenómeno, han mostrado la complejidad del mecanismo, obligando a retomar y ampliar los análisis y estudios originales para tener una mejor visión del fenómeno..

El método de desplazamiento incrementado empleado en esta investigación, reveló la alta posibilidad de propagación de agrietamiento en aceros AISI 304L aun en condiciones reductoras o de mitigación propuesta por grandes compañías; sin embargo, la metodología de desplazamiento incrementado ha sido poco aplicada en aleaciones austeníticas, ya que su uso principal, ha sido en materiales ferríticos de reactores de agua presurizada o PWR en Europa del Este, por lo que valdría la pena continuar realizando ensayos en materiales austeníticos en condiciones controladas y establecer criterios de comparación con las metodologías de carga constante, por ejemplo: material no sensibilizado en condiciones inertes para tener un punto de referencia de “no agrietamiento”, repetir un ensayo en química de hidrógeno en material no sensibilizado y sensibilizado, efectuar ensayos de inicio de grieta en aceros austeníticos con diferentes acabados superficiales, realizar ensayos que permitan intercalar un medio oxidante con un medio reductor para evaluar el crecimiento de grieta, y establecer si el método de caída de potencial eléctrico es capaz de identificar mediante cambios en la pendiente, las probables diferencias en las velocidades de crecimiento por los cambios en la agresividad del medio.

Como ya se mencionó, los estudios de caracterización de los óxidos conformados en condiciones similares a las de operación de un BWR, se han realizado en superficies planas sumergidas completamente en el medio; mientras que la caracterización aquí realizada está basada en los óxidos formados en la región estrecha o hendidura que conforma la pregrieta de la probeta CT, de tal manera que vale la pena continuar con la identificación de los óxidos formados en el interior de la grieta, especialmente considerando que la mayoría de las teorías que explican el fenómeno de SCC, se fundamentan en el comportamiento de las

películas formadas en las paredes y en la punta de grietas. De preferencia esta caracterización puede realizarse al finalizar los ensayos mecánicos (tanto a carga constante como por desplazamiento incrementado); pero de no ser posible, podrían estudiarse especímenes que conformen una región estrecha, por ejemplo: dos placas unidas con puntos de soldadura en los extremos, que permanezcan juntas durante la exposición al medio, pero que puedan separarse fácilmente para analizar los depósitos formados entre las superficies internas de las placas.

La caracterización de los depósitos podría complementarse con microscopía electrónica de transmisión, susceptibilidad magnética o bien por espectroscopía Mossbauer.

REFERENCIAS

- Andresen L. P., Angeliu M. T., Catlin R. W., Young M. L., Horn M. R. 2000. Effect of deformation on SCC of sensitized stainless steel; Corrosion 2000, Paper No. 00203.
- Andresen P. 2002; Stress Corrosion Crack Growth Rate Behaviour of various grades of cold worked stainless steel in high temperature water". Corrosion 2002. Paper 02511.
- Aronson G. H and Ritchie R.O. 1979; Optimisation of the electrical potential technique for crack growth monitoring in compact test pieces using finite element analysis; Journal Testing of Evaluation; Vol. 7, p. 208-215.
- Beavers J.A. and Koch G.H. 1992, Limitation of the slow strain rate test for stress corrosion cracking testing, Corrosion, March.
- Bets John H; <http://www.mindat.org>; (2001, 2003)
- Beukelman D., J. Schafer, Lehman W. 1999; Fracture Mechanics Investigation Regarding Effects of Cracks on the Structural Integrity of a BWR Core Shroud; Nuclear Engineering and Design 190, 69-82.
- Birmbaum H. 1990. Environment induced cracking of metals NACE 10 p 21-29.
- Brozová A., Ruscak M. 1999, Determination of EAC Threshold in Ferritic RPV Steel by Constant Load and Rising Displacement Methods; 9° International symposium on environmental degradation of materials in nuclear systems, CA.
- Chu H.C., and Wei R.P. 1990. Stress corrosion cracking of high strength steels in aqueous environments; Corrosion Science; Vol. 46, No. 6.
- Chung, H.M., Park J. H., Ruther W., Sanecki J., Strain R. and Zaluzec N. 1999. Stress corrosion cracking of austenitic stainless steel core internal weld; Corrosion 99 Paper No. 443
- Danielson M.J. 1979. Corrosion 35, 200
- Díaz A., Hernández R., Aguilar A., Rivero H. 2002. Evaluación de la velocidad de crecimiento de grieta en acero AISI 304L bajo condiciones similares a las de operación de un reactor tipo BWR, haciendo uso de la técnica de caída de potencial eléctrico. *XIII Congreso Anual SNM / XX Reunión Anual SMSR*, Ixtapa Zihuatanejo
- Dietzel W., Schwalbe K.H. and Wu D. 1989. Application of fracture mechanics techniques to the environmentally assisted cracking of aluminium 2024. Fatigue Fract. Engng Mater. Struct. Vol. 12, No. 6, p 495-510.

- Dietzel W. and Schwalbe K.H. 1993. Application of the rising displacement test to SCC investigations. Slow strain rate testing for the evaluations of environmentally induced cracking: Research and engineering applications, ASTM STP 1210, Ed. American Society for testing and materials, Philadelphia, pp.134-148,.
- Dietzel W. and Ghosal K. 1997. Stress corrosion cracking-A new approach to test methods; Fiz-Khim. Kekh. Mater. Vol. 33 No. 4 p 107-114.
- Dietzel W. and Ghosal K. S. 1998. Effect of Displacement Rates on EAC of AISI 4340 Steel, Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures, 21, 1279-1286, Black well Science Ltd.
- Dietzel W. And Mueller-Roos J. 2001. Experience with rising load/rising displacement stress corrosion cracking testing. Materials Science, Vol. 37, No.2.
- Ford F.P. and Andresen P.L. 1988. En Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems- Water Reactors, G.J. Theus and J.R. Weeks, Ed, The Metallurgical Society, AIME, p. 798-800.
- García R., Díaz A., Rivera H. 2000. Determinación del perfil de temperaturas durante el proceso de soldadura en placas de acero inoxidable AISI 304L; Informe Técnico IE/SC/CFE-CLV/10-2000. Marzo. Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, México.
- Goran S. and Molander A. 1992. Stress corrosion cracking of prefilmed sensitized type 304 stainless steel in pure water at 250° °C; 12th Scandinavian Corrosion Congress, Eurocor'92.
- Hanninen H. and Minni E. 1982. Communications on grain boundary segregation in austenitic stainless steels. Metallurgical transactions A. Vol 13:2281-2286.
- Hackett E.M., Moran P.J., Gudas J.P. 1986. Evaluation of environmentally assisted cracking of high strength steel using elastic plastic fracture mechanics techniques. Fracture mechanics: Vol. 17th , ASTM STP 905. Albany N.Y.
- Hettiarachchi S., Diaz T., Keith W., Pathania R. 1997. The first plant demonstration of noble metal chemical addition (NMCA) for IGSCC mitigation of BWR internals Proceedings Eight International Symposium on environmentally. degradation of materials in Nuclear Power Systems-water reactors. August 10-14. Amelia Island, Florida NACE International.
- Hettiarachchi S., Cowan R., Law R.J., Miller W. D., Díaz T.P. 1999. Noble metal chemical addition for IGSCC mitigation of BWRs field successes; Corrosion 99 Paper No. 00184, Nace international..

- Hettiarachchi S., Cowan R. L., Law R.J., Díaz T.P. 2000. NobleChem technology for life extension of BWR's-field experiences. 8th International Conference of Water Chemistry of Nuclear Reactors Systems, Bournemouth, UK, Oct. 22-26.
- Hettiarachchi S. 2001. Noble metal chemical addition from concept to operating commercial power plant application. Proc. 10th Int. Symp. On Env. Degradation of Materials in Nuclear Power System Water Reactors, NACE International, August 5-9. Lake Tahoe, Nevada.
- Hoar T., Jones R. 1993. Corrosion Science, Vol 13, p 725.
- Horn M. R., Gordon M. G., Ford P. F., Cowan L. R. 1997. Experience and assessment of stress corrosion cracking in L grade stainless steel BWR internals; Nuclear Engineering and Design 174 pp.313- 325.
- Indig E. and Vermilyea D. 1971. A reference electrode for corrosion studies in aqueous solutions at temperatures to 289°C technical note corrosion NACE, Vol.27, No.7,.
- Indig E, Gordon M., Davis B. and Weber E. 1985. Evaluation of in reactor intergranular stress corrosion cracking via electrochemical measurements; Proceeding Monterey.
- Jones R. H. 1987. En Metals Handbook, Vol. 13, 9th ed.; Corrosion, American Society for Metals, p 145-189.
- Kenik E.A., Jones R.H., Bell G.E.C. 1994; Irradiation assisted stress corrosion cracking; Journal of Nuclear Materials 212-215.
- Kikuchi E., Itow M., Sakamoto H., Yacamoto M., Sudo A., Suzuki S. and Kitamura M. 1997. Intergranular stress corrosion crack growth of sensitized type 304 stainless steel in a simulated boiling water reactor environment; Corrosion- Vol.53, No.4
- Kim J. Y. 1995. Characterization of the oxide film formed on type 316 stainless steel in 288 °C water in cyclic normal and hydrogen water chemistries; Corrosion- Vol. 51, No.11
- Kim J. Y. 1999. Corrosion Engineering Section, Analysis of Oxide Film Formed on Type 304, Stainless Steel in 288 °C, Corrosion- Vol. 55, No.1..
- Kim J. Y. and Andresen P. L. 2003. Transformation kinetics of oxide formed on noble metal-treated type 304 stainless steel in 288 °C water; Corrosion- Vol. 59, No.6
- Kriksunov L. B. and Macdonald D.D. 1997. Potential pH diagrams for iron in supercritical water; Corrosion- Vol. 53, No. 8
- Lidar P. 1992. Stress corrosion crack growth rate measurements by AC and DC potential drop techniques; 12th Scandinavian Corrosion Congress & Eurocorr '92.

- Logan H. L. 1987. En Metals Handbook, Vol. 13, 9th ed.; Corrosion, American Society for Metals, p 160.
- Lucas G.E. 1993. The evolution of mechanical property change in irradiated austenitic stainless steels; Journal of Nuclear Materials 206.
- Lundgren K., Wikmark G. 1992. BWR water chemistry available options and monitoring techniques; 12th Scandinavian Corrosion Congress Eurocorr'92.
- Macdonald D., Scott A. and Wentreck P. 1981. Redox potential measurements in high temperature aqueous system; Journal Electrochemical Society.
- Maureen P-Dombrowski, Turnbull A., Balinder R. 1990. Implications of crevice chemistry for cracking of BWR recirculation inlet safe-ends; Corrosion 90.
- Mayville A. R.; Warren J. T. , Hilton D. P. 1987. The Influence of Displacement Rate on Environmentally Assisted Cracking of Precracked Ductile Steel Specimens, Transactions of the ASME, 188/Vol. 109, July.
- Metals Handbook 1992; Ninth Edition, Vol. 8; Mechanical Testing, American Society for Metals.
- Mckie A. 1979. High temperature high pressure electrochemistry in aqueous solutions, NACE, Houston.
- Molander A., Kalberg G. 1994. In situ potential measurements in the main recirculation system of the barseback 1 BWR.; International Conference on chemistry in BWR; Nice France; Abril.
- Navas M. and Gómez Briceño D. 1997. Behavior of reference electrodes in the monitoring of corrosion potential at high temperature. Nuclear Engineering and Design.
- Newman R., Sieradzki K. 1986. Film Induced Cleavage During Stress Corrosion Cracking of Ductile Metals and Alloys, NATO Advanced Research Workshop on Chemistry and Physics of Fracture.
- Novotny R., Sajdl P., Vosta J., Macák J. 2003. The Initiation and Propagation of Stress Corrosion Crack in High Temperature and High Pressure Conditions, Hydrogen effects on material behavior and corrosion deformation interactions. TMS (The minerals, Metals & Materials Society).
- Okada O., Nakata K., Kasahara S., Aoyama T. 1997. Radiation induced grain boundary Cr depletion in thermally sensitized type 304 stainless steels; Proceedings Eight international symposium on En. Degradation of materials in Nuclear Power Systems-water reactors. August 10-14. Amelia Island, Florida NACE International.

- Oppermann W. Hofstotter P., Keller H.P. 1997. Long-term installations of the DC-potential drop method in four nuclear power plants and the accuracies thereby obtained for monitoring of crack initiation and crack growth; Nuclear Engineering and Design 174 287-292.
- Parkins R.N. 1980. Predictive approaches to stress corrosion cracking failure;; Corrosion Science, Vol. 20, pp 147 a 166.
- Parkins R N. 1992. Current understanding of stress corrosion cracking. Journal of materials
- Pein K., Molander A. 1992. Corrosion potential measurements in BWR`s; 12th Scandinavian Corrosion congress, Eurocorr 92
- Quiao L., Chu W., Mao X. 1996. Critical hydrogen concentration for hydrogen induced cracking of type 321 ss; Corrosion Science Vol. 52, No. 4, April 1996; pp 275-279.
- Sánchez J., Coello R. 1995. Tendencias actuales en la química de circuitos primarios BWR; Revista de la SNE junio.
- Shah B., Sinha B., Rastogi P. 1990. Effect of prior cold work on low temperature sensitisation susceptibility of austenitic stainless steel AISI 304; Materials Science and Technology, February Vol. 6 p.157.
- Solomon H. 1984. Transgranular , granulated and intergranular stress corrosion cracking in AISI 304 ss; Corrosion Science, Vol. 40, No. 9.
- Staehele R. 1970. En Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking, R.W. Staehle, A. J. Forty and D. Van Rooyen, Ed., National Association of Corrosion Engineers, Houston.
- Tedmon C.S., Jr; Veermilyea D.A. and Rosolowski J.H. 1971. Intergranular corrosion of austenitic stainless steel. Journal Electrochemical Society; Vol 118, No.2.
- Turnbull A., Ballinger R., Psaila Dombrowski M. 1990. Implications of crevice chemistry for cracking of BWR recirculation inlet safe-end. Corrosion 90.
- Turnbull A. 1992. Test methods for environment assisted cracking; British Corrosion Journal, Vol.27 No.4.
- Williams J., Mager T., Spellward P., Koyama M., Suzuki I., Mimaki H. 1997. Microstructural effect in austenitic stainless steel materials irradiated in a pressurized water reactor” Proceedings Eight international symposium on En. Degradation of materials in Nuclear Power Systems-water reactors. August 10-14. Amelia Island, Florida NACE International.

Zhang J., Dong P., Brust F., Shack W., Mayfield M. and Mc Neil M. 2000. Modeling of weld residual stresses in core shroud structures; Nuclear Engineering and Design 195 171-187.

GLOSARIO DE TÉRMINOS

Activación (corrosión). El cambio de una superficie pasiva de un metal a un estado de actividad química.

Activación (radiactividad). Proceso de inducir radioactividad. Comúnmente usado para referir la inducción de radioactividad en moderadores, refrigerantes y corazas estructurales e ingenieriles, causado por radiación con neutrones.

Actividad. La cantidad A por una cantidad de radionúclido en un estado de energía dado en un tiempo dado:

$$A(t)=dN/dt$$

Donde dN es el valor de el número de transformaciones nucleares espontáneas de un dado estado de energía en un intervalo de tiempo dt .

Activo. La dirección negativa de un potencial de electrodo. También usado para describir corrosión, y está asociado al intervalo de potencial cuando un potencial de electrodo es mas negativo.

Agrietamiento intergranular. Grietas o fracturas que ocurren entre los granos o cristales en un agregado policristalino. También llamado agrietamiento intercrystalino.

Agrietamiento transgranular. Agrietamiento o fractura que ocurre a través o de un lado a otro de un grano o crista.

Corrosión. La reacción química o electroquímica entre un material, usualmente un metal y su ambiente que produce un deterioro del material y sus propiedades.

Corrosión fatiga. Proceso en el cual un metal fractura prematuramente bajo la condición simultánea de corrosión y repetidos ciclos de carga a niveles bajos de esfuerzo, o de menos ciclos que deben ser requeridos en ausencia del ambiente corrosivo.

Corrosión intergranular. Corrosión que ocurre preferentemente en límites de grano, usualmente con un ligero o imperceptible ataque en los granos adyacentes.

Corrosión intergranular bajo esfuerzo (IGSCC). Agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo, en el cual la grieta ocurre a lo largo de los límites de grano.

Crud. Impurezas metálicas en forma iónica, coloidal y óxidos insolubles (generalmente desechos o productos de oxidación).

Deformación. El cambio de unidad en el tamaño o forma de un cuerpo debido a una fuerza.

Dosis. Una medida de la energía depositada por radiación en un blanco. Dimensiones de energía dividida por la masa.

Esfuerzos. Intensidad de la distribución de fuerzas internas o fuerzas que se resisten a un cambio en el volumen o forma de un material que está o ha sido sujeto a fuerzas externas. El esfuerzo es expresado en fuerza por unidad de área y está calculado en base a las dimensiones originales de la sección transversal del espécimen.

Factor de Intensidad de Esfuerzos. Un factor escalador denotado usualmente por K , y usado en la mecánica lineal elástica; describe la intensificación de los esfuerzos aplicados en la punta de una grieta de tamaño y forma conocida. En el arranque de una propagación rápida en cualquier estructura que contenga una grieta, el factor es llamado factor crítico de intensidad de esfuerzos o de tenacidad a la fractura.

Fatiga. Fenómeno que permite a una fractura sometida a fluctuaciones de esfuerzos que tienen un valor máximo menor que la resistencia a la tensión del material. Las fracturas por fatiga son progresivas y crecen bajo la acción de las fluctuaciones de esfuerzo.

Fractura dúctil. Fractura caracterizada por desgarre del metal acompañada de una apreciable deformación plástica, y un a apreciable consumo de energía.

Fractura frágil. Separación de un sólido acompañada de una pequeña o ninguna deformación plástica. Típicamente la fractura frágil ocurre por una rápida propagación de grieta con menos energía que la empleada para una fractura dúctil.

Fractura intergranular. Fractura frágil de un metal en el cual la fractura está entre los granos o cristales que forman el metal.

Fractura transgranular. Fractura a través o de un lado a otro de los granos de un metal.

Fragilización neutrónica. Fragilización causada por el resultado del bombardeo con neutrones, usualmente en metales que han sido expuestos a flujo neutrónico en el núcleo de un reactor.

Fragilización por corrosión. Severa pérdida de la ductilidad de un metal, como resultado de un ataque corrosivo.

Fragilización por hidrógeno. Proceso en el cual disminuye la tenacidad o ductilidad del metal, debido a la presencia de hidrógeno atómico.

Material radioactivo. Material designado por un organismo regulador como sujeto a un control regulatorio debido a su reactividad.

Metal activo. Un metal que se está corroyendo.

Pasivación. (1) Una reducción de la velocidad de reacción anódica de un electrodo que se está corroyendo. (2) El proceso de corrosión metálica por el cual el metal llega a ser pasivo. (3) El cambio de una superficie químicamente activa de un metal, a un estado de mucho menor reactividad.

Potencial de corrosión (E_{corr}). El potencial de una superficie corroyéndose en un electrolito, relativo al electrodo de referencia.

Potencial de electrodo normal. Es el potencial reversible para un proceso de electrodo en el cual todos los productos y reacciones están en una actividad unitaria en una escala en la cual el potencial para la media celda de hidrógeno normal es cero.

Productos de activación. Un radionúclido producido por activación. Frecuentemente usados para referir y distinguir productos de fisión.

Radioactividad. Fenómeno en el cual sufre espontáneas y azarosas desintegraciones, usualmente acompañadas por emisión de radiación.

Radiólisis. Cambio en la composición química de un material inducido por radiación.

Sensibilización. En aceros inoxidable austeníticos, la precipitación de carburos de cromo, usualmente en límites de grano, cuando estos son sometidos a temperaturas entre 550 a 850 °C, permitiendo un empobrecimiento de cromo y entonces susceptibilidad a ataque preferencial por corrosión en un medio.

Técnica de Velocidad de Deformación Lenta (SSRT). Técnica que evalúa la susceptibilidad a la corrosión bajo esfuerzo. Involucra jalar el espécimen a falla en tensión uniaxial a una velocidad de deformación lenta y controlada mientras el espécimen está en el ambiente de prueba y se examina el espécimen para evidencia de agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo.

Trabajado en frío. Deformación plástica del metal bajo condiciones de temperatura y velocidad de deformación que induce endurecimiento por deformación. Usualmente pero no necesariamente conducida a temperatura ambiente.

Transgranular. A través o de un lado al otro de los granos o cristales.

Velocidad de crecimiento de grieta por fatiga, da/dN . La velocidad de extensión de grieta causada por una carga de fatiga con amplitud constante, expresada en términos de extensión de grieta por ciclo de aplicación de carga.

Velocidad de deformación. La proporción del tiempo de deformación para una prueba de tensión. La deformación es medida directamente en la longitud de la garganta del espécimen. Debido a que la deformación es adimensional, la unidad de velocidad de deformación es el recíproco del tiempo.

Vida media. El tiempo que toma una cantidad especificada de material (radionúclido), en un lugar específico para decrecer a la mitad como resultado de cualquier proceso específico que siga patrones exponenciales de decaimiento radioactivo.

Vida media efectiva. El tiempo que toma la actividad de un radionúclido en un lugar específico para alcanzar la mitad de actividad como resultado de un proceso relevante.

Película. Una delgada y no necesariamente visible capa de material

Cuadro A.1.
Abreviaturas y Acrónimos

Forma Abreviada	Descripción
ACPC	Caída de Potencial Corriente Alterna
Ag/AgCl	Plata/Cloruro de Plata
BSE	Electrones retrodispersados
BWR	Reactores de Agua en Ebullición
CT	Especímenes de Tensión Compactas
CTOD	Desplazamiento por Apertura de Punta de Grieta
Cu/CuO ₂	Cobre/Óxido de Cobre
DCPD	Caída de Potencial Corriente Directa
DRX	Difracción de Rayos X
ECP	Potencial Electroquímico de Corrosión
EDS	Espectroscopia por Dispersión de energía de Rayos X
EPS	Especificación de Soldadura
Fe ₃ O ₄	Magnetita
Fe ₂ O ₃	Hematita
FH	Fragilización por Hidrógeno
FLM	Fragilización por Metal Líquido
HAZ	Zona Afectada por el Calor
HWC	Química de Hidrógeno
MPa	Mega Pascales
MEX-01	Sistema de Recirculación MEX-01
MEX-02	Sistema de Recirculación MEX-02
MEX-03	Sistema de Recirculación MEX-03
mV	Milivolts
MEB	Microscopía Electrónica de Barrido
IASCC	Agrietamiento Asistido por Corrosión e Irradiación
IGSCC	Corrosión Intergranular Bajo Esfuerzo
K	Factor de Intensidad de Esfuerzos
μS/cm	Microsiemens por centímetro
μm	Micrometro
NWC	Condición de Química de Agua Normal
OCH	Química Optimizada de Hidrógeno
OIEA	Organización Internacional de Energía Atómica
ppm	Partes por millón
ppb	Partes por billón
RD	Desplazamiento Incrementado
RDT	Ensayo de Desplazamiento Incrementado

Forma Abreviada	Descripción
RDCPD	Caída de Potencial por Corriente Directa Reversa
SE	Electrodos Secundarios
SCC	Corrosión Bajo Esfuerzo
SSRT	Ensayo de Velocidad de Propagación Lenta
SMAW	Soldadura Eléctrica al Arco con Electrodo Revestido
SHE	Electrodo Estándar de Hidrógeno