CENTRO DE INVESTIGACION EN MATERIALES AVANZADOS S.C.

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

"INFLUENCIA DE LOS TRATAMIENTOS TERMICOS EN LA CORROSION ASISTIDA POR ESFUERZO EN LOS ACEROS INOXIDABLES 17-4PH Y 17-7PH"

TESIS QUE PRESENTA:

ADAN BORUNDA TERRAZAS

PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIA DE MATERIALES

EGRESADO DEL PROGRAMA DE MAESTRIA EN CIENCIA DE MATERIALES CON EL ACUERDO DE RECONOCIMIENTO DE VALIDEZ OFICIAL DE ESTUDIOS 964031

CHIHUAHUA, CHIH., MARZO DEL 2000.

CENTRO DE INVESTIGACION EN MATERIALES AVANZADOS, S.C.
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

"INFLUENCIA DE LOS TRATAMIENTOS TERMICOS EN LA CORROSION ASISTIDA POR ESFUERZO EN LOS ACEROS INOXIDABLES 17-4PH Y 17-7PH"

TESIS DE MAESTRIA

QUE PRESENTA:

ING. ADAN BORUNDA TERRAZAS

PARA OBTENER EL TITULO DE:

MAESTRIA EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES

DIRECTORA DE TESIS:

DRA. CITLALLI GAONA TIBURCIO

CHIHUAHUA, CHIH., MARZO DEL 2000

Agradecimientos

Agradecer al Centro de Investigación en Materiales, S.C. en especial a nuestro Director Dr. David Ríos Jara, por la oportunidad brindada para la realización de mi Maestría.

Al Dr. Alberto Martínez Villafañe, Jefe de la División De Deterioro de Materiales, por la confianza y oportunidad brindada durante esta nueva etapa de crecimiento de mi vida.

A mi asesora y Directora de Tesis, Dra. Citlalli Gaona Tiburcio, por todo el apoyo brindado en la realización de mi Maestría, reiterándole mi eterno agradecimiento.

Al Dr. Facundo Almeraya Calderón, por todo su apoyo brindado en el transcurso de este nuevo logro de mi vida, agradeciéndole infinitamente sus atinadas aportaciones.

Al Lic. Federico Stockton, Jefe del Departamento de Posgrado, por su incondicional apoyo brindado para la realización de mi Maestría.

A la Maestra en Ciencias Hilda Esparza C., por su tiempo brindado en el Microscopio Electrónico de Barrido.

A los Miembros del Comité de Sinodales, por su valiosa contribución y tiempo dedicado para la culminación de esta Tesis.

Dr. Alberto Martínez Villafañe	Presidente
Dr. José G. Chacón Nava	Secretario
M. C. Felipe Arturo Reyes V.	Vocal
Dr. Facundo M. Almeraya Calderón	Suplente

Agradeciendo, al M.C. Victor Orozco Carmona, Ing. Carlos Barrios Durstewist y a la Ing. Rosa Elba Núñez J., y a todas aquellas personas que de una u otra forma contribuyeron para la realización de esta Tesis.

Al proyecto Conacyt 25568-A por el apoyo económico, para la elaboración de esta tesis de maestría.

La satisfacción del logro de esta meta, quiero dedicarla con todo mi amor y cariño a mi Esposa e Hija, C.P. Diana Leticia Corral Díaz y Diana María Borunda Corral, por toda su comprensión y apoyo mostrado en el crecimiento de esta nueva etapa de mi vida.

De igual forma a mis Padres, José Borunda Frías y María de la Luz Terrazas de Borunda, por su amor y comprensión, haciéndolo extensivo a mis Hermanos.

Adán B. T.

INDICE

	Páginas
INTRODUCCIÓN	1
CAPITULO I CORROSIÓN ASISTIDA POR ESFUERZO	7
Medios en los que se ha observado la CAE	12
Cinética de la CAE	15
Movilidad de superficie	17
Disolución anódica	22
Metales pasivados	26
Dependencia de la velocidad de propagación de la grieta con el potencial	28
Comportamiento electroquímico	29
Factores que influyen en el agrietamiento por corrosión asistida por esfuerzo	33
Prueba de deformación a velocidad de extensión constante (CERT)	38
Ruido electroquímico	40
CAPITULO II ACEROS INOXIDABLES ENDURECIBLES POR PRECIPITACIÓN	44
Clasificación de los aceros PH	46
Propiedades de los aceros inoxidables PH	49
Tratamientos térmicos	53
Recocido	55
Normalizado	55
Temple	55
Revenido	57
Tratamientos termoquímicos de los aceros	57
Tratamientos térmicos de los aceros inoxidables	58
CAPITULO III METODOLOGIA EXPERIMENTAL	63
Equipo	63
Máquina CERT	64
Equipo Electroquímico	65

Soluciones de Prueba 66
Material 67
Tratamientos térmicos aplicados 68
Procedimiento de ensayo 70

CAPITULO IV RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS 74
Microestructuras 74
Dureza 78
Ruido electroquímico y ensayo CERT 79
Curvas esfuerzo-deformación y fractografías 81
Resultados ensayo CERT 116

CAPITULO V CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES 119

Bibliografía 121

INTRODUCCIÓN

El estudio y conocimiento apropiado de las propiedades de los materiales, conduce a un conocimiento más preciso de los principios científicos y de la ingeniería práctica, necesarios para la selección de los materiales adecuados para la tecnología moderna.

La Corrosión Asistida por Esfuerzo (CAE), (fig. 1) es un área que actualmente recibe gran atención por parte de la investigación científica y tecnológica, como una herramienta para el análisis, diseño y evaluación de componentes mecánicos y estructurales. En particular el uso de componentes metálicos siempre ha estado sujeto al riesgo de ser susceptibles al agrietamiento y propagación de la grietas en grandes estructuras metálicas, lo que trae consigo considerables pérdidas materiales, económicas y humanas. Es común también que se tarde un período largo de tiempo en aparecer una falla estructural, pero una sola falla puede significar una gran catástrofe, como puede ser el caso de los accidentes aeronáuticos, las explosiones de grandes ductos de gases o combustibles líquidos, o en las fallas de reactores nucleares.

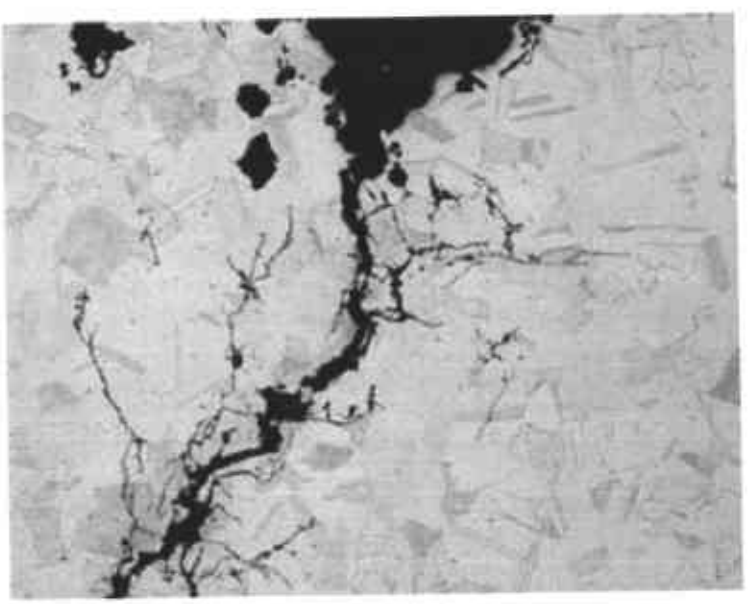


Figura 1. Microestructura de un acero que presentó CAE

Las pérdidas por estas fallas usualmente no se limitan a los daños causados a las estructuras y a la pérdida de vidas humanas y propiedades circunvecinas, con frecuencia hay grandes pérdidas por la demora de la producción, y daños al ambiente. En resumen sería imposible cuantificar la magnitud de las pérdidas causadas por las pérdidas asociadas al fenómeno de la Corrosión Asistida por Esfuerzo en los diversos componentes.

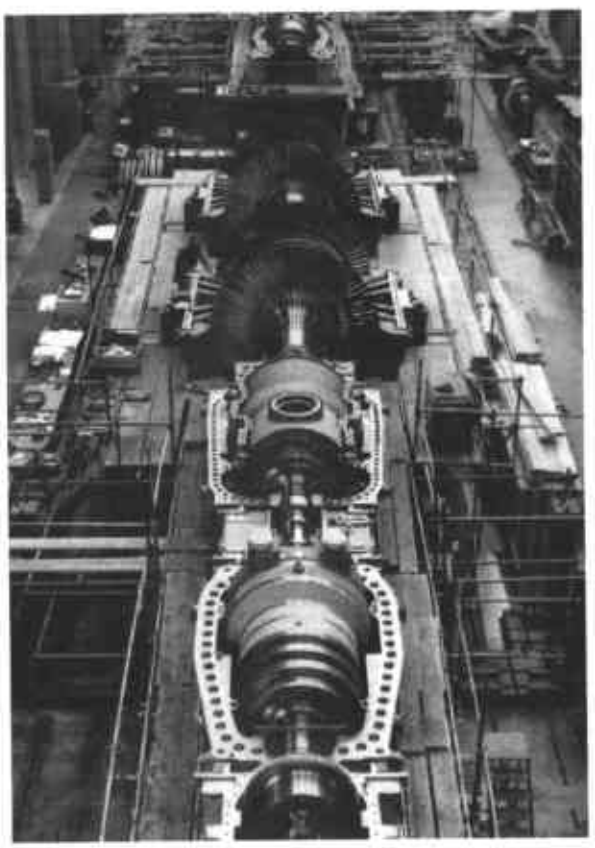


Figura 2. La industria eléctrica (turbinas de vapor) es altamente susceptible de sufrir fallas por CAE.

Dada la gran variedad de combinaciones Ambiente-Material-Propiedades que pueden existir, no hay un mecanismo único para la determinación de la susceptibilidad al agrietamiento o de propagación de grietas, para la Corrosión Asistida por Esfuerzo, lo que hace muy difícil su modelación, y si además se incluyen otras variables como presión, temperatura, pH y modificaciones en su

estructura, por ejemplo a través de los tratamientos térmicos, se vuelve cada vez más complicado el entendimiento de su fenomenología.

El hecho de que un material metálico sea sensible a la Corrosión Asistida por Esfuerzo en ciertos medios y condiciones, ha llevado a tratar de identificar los medios específicos en los cuales cada material es susceptible.

En la CAE, los esfuerzos mecánicos pueden acelerar las fallas del material, química y microestructuralmente, lo que puede alterar el ataque por corrosión así como influenciar la deformación y el agrietamiento.

Figura 3. Turbina de vapor en una central termoeléctrica.

En medios sensitivos de fractura, los procesos de corrosión y los esfuerzos mecánicos interactúan en una variedad de formas que permiten el agrietamiento de los metales (y otros materiales). Es evidente que esto es un campo de la corrosión donde la composición química de las aleaciones y la microestructura pueden ejercer una influencia en dos distintas formas:

1. Modificando directamente la funcionalidad y la severidad del ataque corrosivo o

2. **Influenciando directamente la deformación plástica y el agrietamiento.**

Las pruebas que puedan ser aplicadas para proponer mecanismos, deben ser capaces de explicar cómo los tratamientos térmicos, los procesamientos y la microestructura afectan la resistencia de una aleación al agrietamiento. Pocas teorías han alcanzado una etapa de desarrollo donde esto sea posible.

Los ensayos de laboratorio son importantes en el entendimiento del comportamiento de metales y aleaciones en varios ambientes corrosivos. La mayoría de las teorías científicas en corrosión han sido desarrolladas a través de estudios de laboratorio. Los ensayos de laboratorio han contribuido significativamente al enriquecimiento de los datos de corrosión que permiten a los ingenieros hacer selección de materiales para la industria de procesos.

Sin embargo debe reconocerse que un ensayo de laboratorio no puede simular exactamente el ambiente operativo y las condiciones del sistema. Otro aspecto a considerar es la corta duración del ensayo comparado con las condiciones reales para las cuales fue diseñado el equipo.

Las extrapolaciones son necesarias para hacer predicciones del comportamiento de los materiales. Un problema importante con la extrapolación es la impredecibilidad de las fallas por corrosión. En muchos casos, los metales y aleaciones dependen de la formación de películas protectoras (mayormente películas de óxidos), para resistir el ataque por corrosión. Se sabe que la película protectora puede romperse eventualmente, permitiendo la falla por corrosión, por ello no es posible predecir las fallas prematuras por corrosión. Entonces los ensayos de laboratorio son realizados bajo condiciones aceleradas (altas temperaturas y/o ambientes más corrosivos), para incrementar el nivel de confiabilidad en la aleación seleccionada. Los ensayos acelerados son usados frecuentemente para evaluar las aleaciones inicialmente y seleccionar las candidatas viables para ensayos de larga duración

y/o de campo. Debe tenerse cuidado extremo en los resultados de ensayos de corta duración y/o acelerados usados para la extrapolación de vida de los materiales.

El problema de explicar el por qué una falla debida a un proceso de CAE procede a lo largo de un frente angosto, conservando una geometría característica, ha dado pie al surgimiento de muchas teorías y modelos dirigidos a lograr un entendimiento detallado del proceso. Las teorías que han sido sugeridas van desde consideraciones puramente de mecánica de fractura hasta argumentos relacionados exclusivamente con disoluciones químicas.

Durante las últimas décadas, muchas investigaciones han propuesto explicaciones del fenómeno de CAE, basadas en la premisa de que la deformación plástica en la punta de la grieta, aumenta la velocidad de corrosión localizada. Uno de los primeros mecanismos fue propuesto por Logan [27] quien sugirió un modelo de ruptura de película, en donde los esfuerzos destruían la capa pasiva en regiones muy estrechas, normales a los esfuerzos aplicados sobre la superficie metálica. Este material desprovisto de película pasivante se convierte en ánodo con respecto a las áreas catódicas con las películas. Se pensaba que estas áreas eran muy pequeñas en comparación con las áreas catódicas, de aquí que se produjera un ataque electroquímico rápido en los ánodos.

El objetivo fundamental de esta investigación es, en esencia, realizar un estudio de la influencia que presentan algunos tratamientos térmicos sobre el desempeño de los aceros inoxidables endurecibles por precipitación, específicamente el 17-4 PH y el 17-7 PH, en la corrosión asistida por esfuerzo , aplicando para ello una combinación de pruebas como: ruido electroquímico y pruebas CERT, (Constant Extensión Rate Test).

En él capitulo II, se introducen conceptos elementales de la corrosión asistida por esfuerzo, y una breve reseña de los mecanismos involucrados en el comportamiento de esta

fenomenología. Se incluyen temas como cinética, química, y comportamiento electroquímico.

En el capitulo II, se trata el tema de las propiedades y características de la familia de aceros inoxidables endurecibles por precipitación. Se incluye un breve resumen histórico de su desarrollo dentro del campo tecnológico, su clasificación y algunas de las principales características de los aceros 17-4 PH y 17-7 PH, tales como propiedades y aplicaciones. También se presenta información a cerca de los tratamientos térmicos, mencionando brevemente los diferentes tópicos que encierra el esquema global de los mismos.

En el capitulo de desarrollo experimental, se describe el equipo de laboratorio empleado para la realización de las pruebas, resaltando algunas de las características importantes del mismo. Asímismo, se describe la metodología llevada a cabo en todo el proceso de la experimentación, y una breve descripción de las técnicas de deformación a velocidad de extensión constante y ruido electroquímico.

En el capitulo de resultados y análisis de resultados, se presentan los gráficos obtenidos de las pruebas CERT (curvas esfuerzo-deformación y ruido electroquímico (series de tiempo de corriente y potencial), tablas de resultados, fractografías de los especimenes ensayados, y microestructuras obtenidas en los diferentes tratamientos térmicos aplicados. Se realiza una revisión en conjunto de los resultados obtenidos, presentado el análisis correlacional obtenido de ambas técnicas.

Finalmente, el capitulo V, se encuentran las conclusiones y recomendaciones a que se llegó después del análisis integral de los resultados del planteamiento establecido para la realización de la investigación.

CAPITULO I
CORROSION ASISTIDA POR ESFUERZO

La corrosión asistida por esfuerzo (CAE), es una forma de fractura dinámica que ocurre por la interacción sinergística de un ambiente corrosivo, un material susceptible y un esfuerzo que provocan la iniciación, crecimiento y propagación de una grieta.

Fig. 1.1 Areas del conocimiento que intervienen en el proceso de CAE.

En la CAE se pueden distinguir dos formas generales de agrietamiento:

1. **Controlado por el ambiente, con predominancia de mecanismos de disolución del metal en la punta de la grieta, con presencia de gruesas capas de productos de corrosión sobre la superficie de fractura, y evidencias de picaduras y ataque selectivo en la superficie de fractura.**

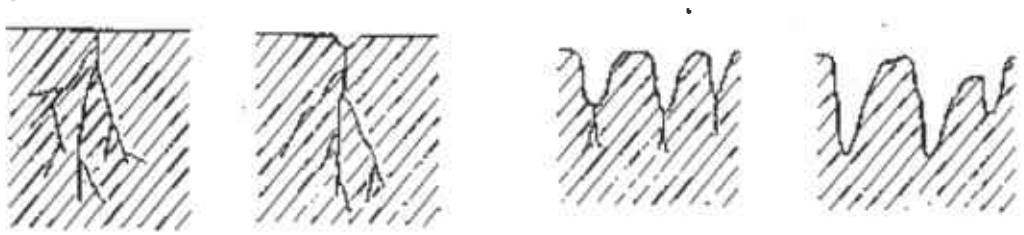
2. **Controlado por esfuerzos, con predominancia de formas frágiles de la fractura, como son facetas y patrones de río y existencia de películas delgadas de productos de corrosión [1].**

El fenómeno de la CAE, se manifiesta como una falla mecánica por agrietamiento o fisuración bajo circunstancias en donde, en la sola

presencia de corrosión o esfuerzo en sí, ninguna falla hubiera sido esperada. Las aleaciones normalmente dúctiles, tales como los latones, aceros ferríticos y austeníticos pueden mostrar una conducta frágil aparente, mientras que materiales menos dúctiles, tales como aleaciones de aluminio de alta resistencia o aceros martensíticos, fallan a niveles de esfuerzo muy por debajo de la mitad de su valor crítico normal. El fenómeno es ampliamente diferente en sus mecanismos básicos, lo que tiene en común es el agrietamiento: las grietas se inician y propagan hasta producir la falla bajo la influencia de alguna clase de proceso corrosivo.

Un metal que falla por CAE usualmente se apega a la ductilidad de ese material y a groso modo, la combinación de circunstancias que causan que un metal normalmente dúctil se comporte de esta manera son la presencia de un medio, un esfuerzo de tensión de suficiente magnitud, un requisito metalúrgico específico en términos de la composición y estructura, y un intervalo de potencial electroquímico.

Mientras que el fenómeno de corrosión asistida por esfuerzo se manifiesta como una forma localizada de corrosión, es claro que su ocurrencia requiere un balance crítico entre una conducta activa y una pasiva, ya que una superficie generalmente activa sufrirá corrosión uniforme o picaduras, mientras que para una superficie completamente pasiva no exhibirá ningún ataque (figura 2).



Pasivo Picadura Activo Muy activo

Fig. 1.2 Tipos de agrietamiento

De la misma manera, la geometría de una grieta requiere que las reacciones que ocurren en la punta de la grieta procedan a una velocidad considerablemente mas rápida que cualquier proceso de disolución, tomando lugar en las superficies expuestas del metal, incluyendo las paredes de la grieta.

Es de esperarse entonces que en términos generales, la CAE ocurra en aquellas condiciones de potencial donde las transiciones activo-pasivo son observadas. Es sabido desde hace mucho tiempo, que es posible controlar electrolíticamente la CAE de aceros dulces en soluciones de nitrato, previniendo el proceso de agrietamiento por medio de protección catódica y estimulada por el contrario con el movimiento del potencial en un intervalo restringido de potenciales anódicos.

Los efectos de esta sinergia entre un fenómeno electroquímico y uno mecánico pueden ser muy nocivos cuando solo se consideran fallas a una operación industrial dada, pero esto puede tornarse catastrófico cuando se involucran las pérdidas de vida por fallas en componentes críticos en los sectores de construcción civil, transportes, aéreo y marítimo, y de la operación de plantas industriales de riesgo considerables (Flixborough, Seresso, Bopas, etc.). Muchas otras pérdidas económicas ocurridas no se adscriben a esta fenomenología: las conocidas fugas en tubos de condensadores y serpentines de intercambiadores y calefactores, así como las de tanques, son típicas de la misma [2] .

Desde el Simposio sobre CAE, 1994 [3], se reconoció la CAE en aceros austeníticos inoxidables como un problema serio en las industrias química, petroquímica y de procesos, reportándose 129 casos tan solo en 1960 [4], concernientes a estos aceros.

Este fenómeno es obviamente más insidioso que la reducción uniforme de sección transversal debida a corrosión general hasta el momento en que la estructura no puede soportar más la carga aplicada. Esta forma macroscópica podrá parecer grave, pero al menos es fácilmente observable.

El agrietamiento por CAE es un fenómeno asociado con la combinación de esfuerzos tensiles estáticos nominales, medio agresivo y en algunos sistemas con la condición metalúrgica, la cual hace que el componente falle debido a la iniciación y propagación de grietas.

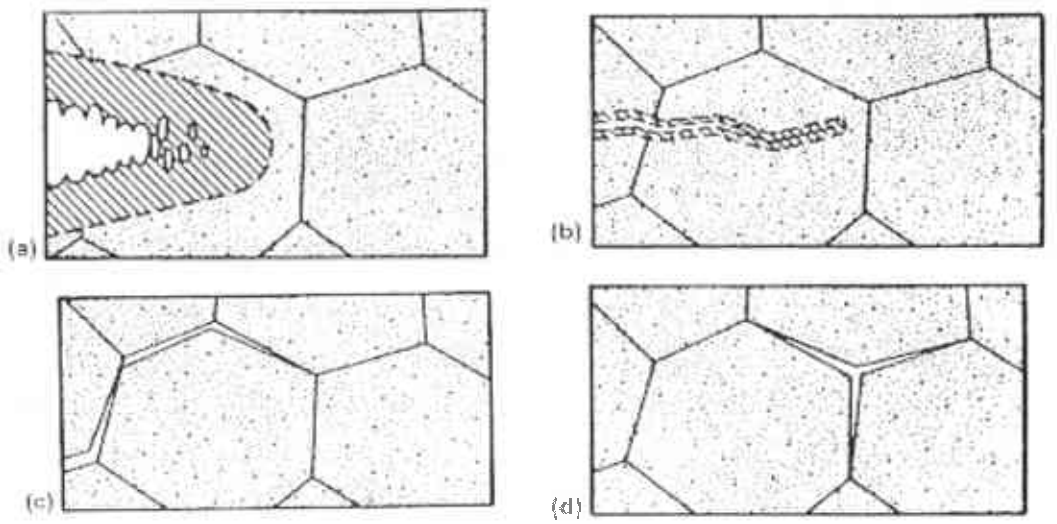


Fig. 1.3 Modos de falla: a) transgranular dúctil, b) transgranular por clivaje, c) intergranular, d) intergranular generada internamente.

El agrietamiento por corrosión puede ser transgranular en algunos metales, intergranular en otros y combinado en un tercer grupo (figura 3). Las soluciones sólidas homogéneas son materiales susceptibles a agrietamiento por CAE.

En la condición de servicio, los esfuerzos residuales en la aleación que se han conservado del trabajo en frío o del tratamiento térmico, se sumarán a los esfuerzos aplicados. Bajo estas condiciones, una estructura que está sujeta solamente a esfuerzos tensiles nominales aplicados, puede contener regiones microscópicas sujetas a esfuerzos superpuestos suficientemente altos, y será susceptible al agrietamiento en un medio corrosivo.

Los aceros inoxidables que han sido sensibilizados son susceptibles al agrietamiento por corrosión bajo tensión en un amplio rango de temperaturas y en muchos medios acuosos [5]. La velocidad de propagación de las grietas en estos materiales se considera de 0.1 a 0.4 cm/hora [6], lo cual es lento si se compara con las velocidades de propagación para la fractura frágil que alcanzaría hasta 1/3 de la velocidad del sonido en el metal.

Se ha observado que en las aleaciones con estructura cúbica centrada en las cara (FCC), el agrietamiento por CAE corresponde a una fractura frágil transgranular o intergranular, es decir que ocurre con una muy pequeña elongación del material, con las grietas originándose en los planos de deslizamiento.

Aún cuando no se ha indicado claramente y sin dudas el papel de los diversos corrosivos específicos para los aceros inoxidables austeníticos, se considera que deben estar presentes en el medio tanto los cloruros como el oxígeno para que haya agrietamiento por corrosión asistida por esfuerzo. A este respecto, se han reportado fallas por CAE en componentes expuestos a ambientes donde la concentración de Cl^- es de 5N y pH=0.3. , o en ambientes marinos donde la temperatura es de 25 °C a 32 °C, con humedad de 70 a 80 % y una concentración de NaCl de 8 a 45 mg/m^2.

Una condición necesaria para CAE es la existencia de un esfuerzo tensil en la superficie del metal. Los esfuerzos residuales influyen en la magnitud del esfuerzo necesario para iniciar CAE, ya que si hay un componente tensil que no es relajado, la estructura fallará efectivamente por sobrecarga tensil [7]. Los esfuerzos a los cuales falla un material son de aproximadamente el 96% de su correspondiente esfuerzo de cedencia (0.2%).

Para que tenga lugar la corrosión asistida por esfuerzo ha de existir, en el material metálico, una susceptibilidad a la corrosión selectiva a lo largo de caminos más o menos continuos, como por ejemplo en bordes de grano. Esta susceptibilidad está presente cuando la estructura microscópica es heterogénea y la fase que forma los caminos es anódica en el medio corrosivo. Debe existir una tensión

suficiente y que ésta actúe en una dirección tendente a separar el metal. Esto producirá una concentración de tensión en el fondo de la muesca así formada. Si la tensión aumenta se desarrollarán las grietas, destruyendo cualquier película protectora y exponiendo nuevo material anódico al medio corrosivo (figura 4).

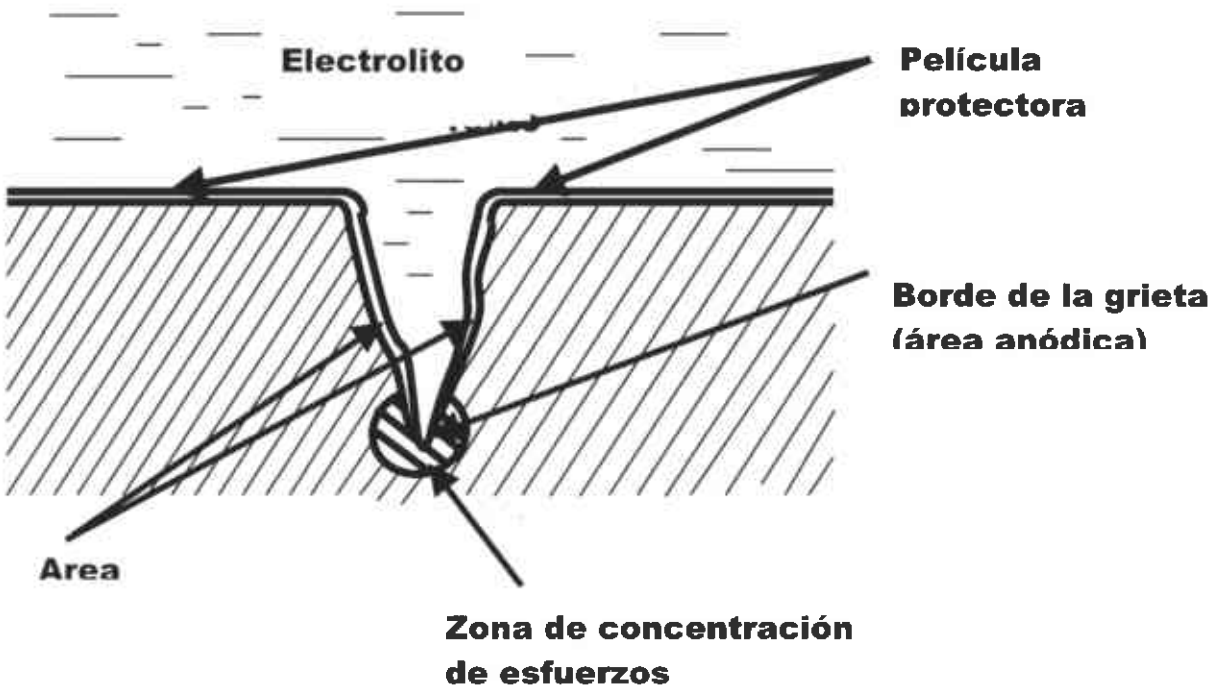


Fig. 1.4 Progreso de una grieta en corrosión asistida por esfuerzo.

Medios en los que se ha observado CAE

La corrosión asistida por esfuerzo se da en un gran número de metales y aleaciones, habiendo ciertos medios en los que los materiales metálicos son particularmente propensos a este fenómeno corrosivo.

El hecho de que un material metálico sea sensible a la CAE en ciertos medios y condiciones, ha llevado a tratar de identificar un determinado medio específico para cada material.

En la tabla 1.1 se presentan algunos de los medios en los que se ha identificado ocurre CAE en los diversos materiales.

MATERIAL	MEDIOS EN QUE SE PRODUCE LA CAE
Aceros al carbono	Soluciones alcalinas, Nitratos, Amoniaco, Líquido Anhidro, Soluciones de cloruro Férrico, Mezclas de Cloruro Magnésico y Fluoruro Sódico, Acido Sulfhídrico, Soluciones de HCN, Solución de $NaOH.Na_2SiO_3$.
Aceros Inoxidables	$MgCl_2$ y $BaCl_2$, $NaCl$-H_2O_2, Soluciones de Cloruros, Cloruros Orgánicos Húmedos, Vapor de agua con cloruros, Soluciones de Sulfhídrico y Acidos Politiónicos.
Aceros de Alto Límite Elástico	Solución de cloruro de sodio, atmósferas salinas o industriales y Acido Sulfúrico.
Aleaciones Al-Zn	Aire Húmedo y agua de mar.
Aleaciones de Ti	Solución de $NaOH.H_2S$, Cloruro Sódico, Yoduros, Oxidos de Nitrógeno, Acido Nítrico fumante, Gases: Hidrógeno, Cl, Br, HCl, Vapores de Metanol y Aire Húmedo.
Aleaciones de Cu	Soluciones o vapores de Amoniaco, Aminas, Sulfuroso Húmedo, Solución de Nitrato de cobre.
Aleaciones de Aluminio	$NaCl$-H_2O_2, Solución de Cloruro de Sodio.
Aleaciones de Oro	$Fe\ Cl_3$, Sal, Solución de Acido Acético.
Aleaciones de Plomo	Solución de Acetato de Plomo.
Aleación de Mg	Solución de $NaCl$-K_2CrO_4, Atmósferas rurales y costeras, agua destilada
Inconel	Solución de Sosa Cáustica.
Monel	Sosa Cáustica Fundida, Acido Hidrofluorhídrico, e Hidrofluosílico.
Aceros de Baja Resistencia Ferríticos	$HCN + SnCl_2 + AsCl_2 + CHCl_3$, mezclas, Na_3PO_4, HNO_3 etilonamina + H_2S + CO_2, $Fe(AlO_2)_3$ + Alúmina + CaO, H_2SO_4 fumante, $FeCl_3$, NH_4NO_3, NH_3 + CO_2 + H_2S + HCN mezclas, H_2O-CO-CO_2 mezclas o CO_3 sol.
Níquel	Sosa Cáustica Fundida.

Tabla 1.1. Medios en los que se ha observado CAE.

La Federación Europea de la Corrosión [36], se ha inclinado a llevar a cabo algunos ensayos comparativos, empleando los medios reportados en la tabla 2:

Aleación	Medio de ensayo
Acero de alta resistencia	Solución de NaCl 3.5%, temperatura ambiente
Acero inoxidable	Solución $MgCl_2$, temperatura de ebullición 154° C.
Aluminio	Solución NaCl 3.5%, temperatura ambiente
Latón	Solución de Mattsson a pH = 7.3, temperatura ambiente.
Titanio	Solución NaCl 3.5%, temperatura ambiente

Tabla 1.2. Medios de ensayo más empleados.

Si se usan soluciones patrón, el método más útil de evaluación es llevar a cabo una serie de ensayos en soluciones de cloruros de diferente concentración o una solución dada de cloruros, conteniendo concentraciones variables de una aditivo estabilizante de la película.

Las condiciones agresivas que producen corrosión bajo esfuerzo son específicas y hay que tener siempre presentes los siguientes puntos:

- **No existe un corroyente universal.**
- **La designación de una aleación como "inmune" se aplica solo a los tipos específicamente ensayados.**

Así los aceros suaves ensayados en soluciones acuosas concentradas y calientes se agrietan en nitratos y en álcalis, pero no en cloruros, sulfatos o percloratos. Los aceros inoxidables 18/8 comerciales, tipos 304 y 347 se agrietan en soluciones oxigenadas a 74 °C, incluso a concentraciones tan bajas como ppm en ión Cl^- cuando la solución es neutra, pero no es susceptible cuando el pH sube a 8.8 por adición de hidróxido sódico o cromato potásico. Las aleaciones Mg-5Al se

agrietan en agua destilada aereada , pero no cuando se excluye el oxígeno.

Existen dos teorías principales para explicar el proceso de CAE, las teorías electroquímicas que se basan en el hecho de que la presencia de esfuerzos tensiles aceleran el proceso de corrosión localizada en los sitios de grietas; y las teorías cuasi-mecánicas que adicionan una fractura mecánica a la corrosión.

La cinética de la CAE

La descripción más común de la cinética, es el tiempo de iniciación de la fractura, o el tiempo para desarrollar una grieta visible en la superficie, lo que no deja de ser una descripción imperfecta. La iniciación de la grieta ocurre en puntos al azar de la superficie bajo esfuerzo, y al menos en algunos casos parece ser un proceso de inicio de picado, y entre mayor sea el esfuerzo, mayor será la nucleación de grietas. La velocidad de penetración, es función de numerosas variables de la aleación y del medio.

Si el proceso de iniciación del agrietamiento es activado térmicamente, la velocidad "v" del proceso puede describirse de la siguiente forma:

$$v = v_O \exp\left(\frac{-E_a(\sigma_a, T)}{RT}\right)$$

E_a = Energía de activación aparente
V_o = Constante de proporcionalidad
T = Temperatura
R = Constante de los gases

Algunos valores de E_a son:

T °C	σ Mpa	Ea KJ/mol
70 – 90	125 - 715	17
60 – 70	200 - 250	86

Los altos valores de Ea en aceros inoxidables, aparentemente indican un proceso de disolución de bandas de deslizamiento debido al esfuerzo. La iniciación de la grieta es una serie de procesos de deslizamiento de planos cristalográficos y un proceso de disolución en las bandas de deslizamiento.

La literatura sugiere que la iniciación del agrietamiento está afectada por procesos con energías de activación que se incluyen en dos rangos, baja y alta ($\leq$ 17 y $\leq$ 86 KJ), sin embargo se demuestra una dependencia clara de la velocidad de iniciación con los esfuerzos aplicados.

La velocidad de propagación ha sido expresada comúnmente como la velocidad de penetración, la cual es función de numerosas variables y del medio.

Eckel [8] demostró que el proceso de penetración obedece una Ley Logarítmica:

$$\mathrm{Ln}\,(t / t_o) = D/M$$

t = **Tiempo total de exposición**
t_o= **Tiempo necesario para la iniciación del proceso de agrietamiento**
D = **Máxima profundidad de penetración**
M= **Constante. Es la pendiente de la gráfica D vs Log t**

Maskell y West [9], relacionan el tiempo de falla con el esfuerzo aplicado por medio de la expresión:

$$\mathrm{Log}\,(t / t_o) = -A\,(\sigma / \sigma_y)$$

t = **tiempo de falla**
t_o = **tiempo de falla cuando** $\sigma = 0$
A = **Constante**
σ = **Esfuerzo aplicado**
σ_y = **0.3 % del esfuerzo de cedencia.**

La ubicación de los sitios de inicio de ataque son desde luego, submicroscópicos y probablemente son determinados por diferencias locales en la composición del metal, espesor y continuidad de la capa pasiva y concentración del medio corrosivo [10].

Movilidad de superficie

Este mecanismo esta basado en la suposición de que un medio induzca propagación de grietas, esto se debe a la captura de vacancias en la estructura con concentración de esfuerzos en la punta de la grieta [17].

Se muestra que el papel del medio no es únicamente el cambio de la misma difusividad en la superficie en los metales o aleaciones. Además también provee a la superficie del metal las vacancias consumidas por el proceso de propagación de grietas.

Se asume que la concentración de esfuerzos en la punta de la grieta genera una región muy localizada deficiente de vacancias, la captura de vacancias por la punta de la grieta permite el proceso de propagación de la misma, estos sistemas recientemente estudiados indican que el contaminante de la superficie actúa no únicamente para incrementar la movilidad superficial, sino que también proveen las vacancias requeridas para los procesos de la CAE.

Existen tres propiedades importantes en los procesos de la CAE:

1. **Uno de los más importantes es el aspecto de la velocidad de crecimiento de grieta, esto es, la relación entre la longitud de la grieta y la abertura de la grieta, en el que, el agrietamiento inducido por el medio es siempre alto, este valor se sabe que es cerca de 100 y cuando menos de 1000, tal que en una relación alta, mientras la grieta sé está propagando, los lados de la grieta no muestran ninguna corrosión, ni tampoco una deformación plástica significante.**

2. **Otra propiedad importante del material agrietado y sometido a esfuerzos es la siguiente: cuando la grieta se observa por la parte interna del material, existe una concentración de esfuerzos inducidos por la presencia de la grieta. Cuando la grieta se observa por el lado del medio, se puede apreciar que las paredes de la grieta no muestran prácticamente ningún tipo de esfuerzos, mientras que se encuentra una muy alta concentración en la punta de la grieta. De la zona principal donde se muestra la distribución de esfuerzos, el medio se encuentra en contacto con el material que es altamente heterogéneo. El metal está prácticamente libre de esfuerzos, con una muy alta concentración de esfuerzos localizados en la punta de la grieta. Con la llegada de los sistemas computacionales al modelaje de este tipo de fenomenologías (agrietamientos), estas hetereogeneidades se han visto reducidas a distancias muy cortas, llegando prácticamente a algunas distancias interatómicas.**

3. **El tercer parámetro son los valores de los esfuerzos de tensión en la punta de la grieta. En materiales frágiles, los esfuerzos mostrarán un incremento agudo en la punta de la grieta, a pesar del bajo valor remanente ideal de resistencia. En el caso de materiales dúctiles, contrario a lo anterior, los esfuerzos en la punta de la grieta, se incrementarán hasta alcanzar el valor de esfuerzo de cedencia, permitiendo una zona plástica en el frente de la grieta, el tamaño de zona plástica en el frente de la grieta está en función del esfuerzo aplicado y de la geometría de la muestra.**

Se cree que el aspecto ambiental de la CAE, incluye el picado cuando los extremos locales de un comportamiento activo y pasivo aparentemente coexisten en la misma superficie.

Los estudios de superficie de la CAE del acero inoxidable en cloruros sugiere que el agrietamiento puede formarse fácilmente en la ausencia de un picado visible a temperaturas superiores a los 80°C. En el intervalo de 60 a 80°C, la CAE es desarrollada en la base de las picaduras, que sirven tanto como concentradores de esfuerzos como de depósitos para pH bajo y condiciones ambientales con altos

cloruros que favorecen el agrietamiento. Abajo de 60°C, el picado fue el modo primario de ataque, aunque pequeñas grietas fueron notadas en la base de algunas picaduras en la metalografía.

Por lo tanto, parece que tanto la CAE como el picado son dos modos de ataque localizado en superficies bajo condiciones de pasividad superficial inestable. El modo predominante de ataque dependerá de la cinética de crecimiento de la grieta, de la intensidad de los esfuerzos y de la temperatura.

Los procesos de la CAE se llevan a cabo a temperaturas por debajo de 0.5Tm, donde Tm es la temperatura de fusión absoluta del metal o aleación considerada, puede ser ignorada alguna difusión volumétrica. Tomando en cuenta, que se observan muy bajas reducciones en el área de los metales corrosivos bajo esfuerzos, también se postuló que únicamente los esfuerzos elásticos tensiles eran relevantes.
Existe una alta concentración de esfuerzos en la punta de la grieta, el esfuerzo tensil se sabe que reduce la energía libre de deformación de las vacancias.

$$\Delta F^{\circ}_{1} = \Delta F^{0} - \sigma a^{3}$$

donde:

σ = Esfuerzo tensil
a = Tamaño atómico

esta relación se originó de una bien conocida ecuación termodinámica:

$$(\delta F_f / \delta P) = V_f$$

donde:

F_f = energía libre para la formación de vacancias
P = Presión
V_f = Volumen de deformación de vacancias (aproximadamente igual a a^3).

Excepto para estás indicaciones, no existen otras evidencias en las que existan formas de aplicar a P. Estas ecuaciones dan la

concentración de equilibrio de vacancias en la región estresada (sometida a esfuerzos).

$$C = C^0 \exp(\sigma a^3/kT)$$

C^0 = Concentración de vacancias en el estado estándar del cuerpo del metal libre de esfuerzos.
T = Temperatura en K
K = Constante de Boltzman

De acuerdo a Hirth y Nix [11], existe un tiempo de relajación τ, necesario para restablecer un equilibrio en la concentración de vacancias:

$$\tau \cong \lambda^2 / D$$

donde:
D = Difusividad de las vacancias

λ = Distancia más cercana al origen de la vacancia o sumidero

Si la temperatura es más baja que 0.5Tm, el valor de D es muy bajo y consecuentemente el tiempo de relajación es muy grande. El mecanismo de movilidad de superficie asume que debido a la acción del medio, únicamente la primer capa del metal es susceptible a un movimiento considerable, cada vez que la estructura esté estresada, en la punta de la grieta capturará una vacancia, y la grieta se propagará en una distancia atómica, y habrá una disminución de vacancias creadas en la superficie.

La difusión de estas vacancias a través de la superficie será el control en la velocidad del proceso, concluyendo con la siguiente ecuación para la velocidad de propagación de grietas (v.p.g.):

$$v.p.g = (D_s / L)[\exp(\sigma a^3/kT)-1]$$

donde:
D_s = Coeficiente de Difusión intrínseco de la superficie
L = Distancia de difusión de las vacancias

σ = Esfuerzo de superficie elástico en la punta de la grieta
a = Tamaño atómico
K = Constante de Boltzman
T = Temperatura K

En la figura 1.5 se describe el proceso de propagación de grietas para un mecanismo de movilidad superficial, en presencia de un contaminante iónico.

Contrariamente a lo que se pudo haber esperado del trabajo en difusividad superficial, la máxima velocidad de propagación de la grieta no se encontró cuando una simple monocapa del contaminante se formaba, sin hasta después que una capa continua de pocas micras de espesor se formaba. Lo otro es que para que la grieta propagase, una zona activa de vacancias debería estar presente.

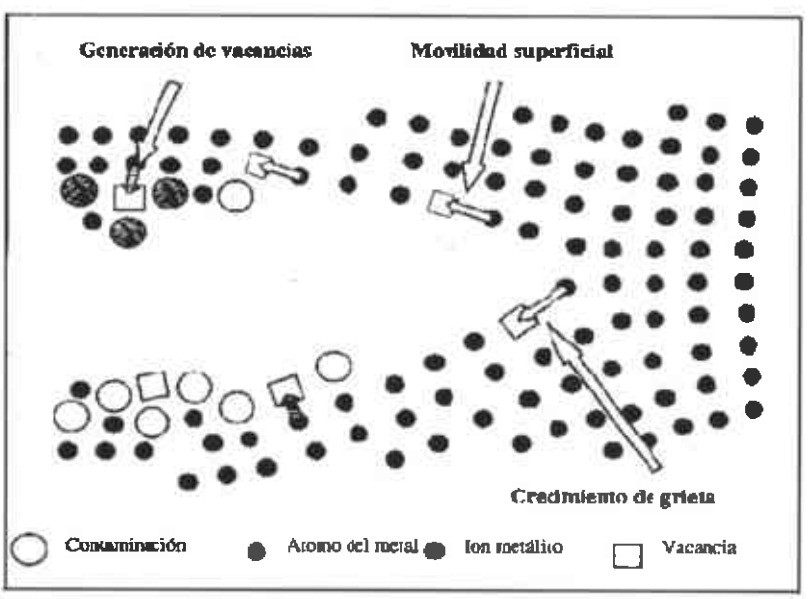


Fig. 1.5 Propagación de grieta por movilidad superficial, en presencia de un contaminante iónico.

Gjostein [12], puntualizó que la movilidad superficial causada por los átomos puede estar activa en temperaturas limitadas a la del punto de

fusión, mientras que un mecanismo basado en vacancias predominará en temperaturas más bajas.

Disolución anódica

Desde que se han empezado ha tomar en cuenta los procesos en la punta de la grieta, dado que son los responsables para el agrietamiento inducido por el medio, uno de los primeros acercamientos al estudio del problema, fue mirar como afectan los esfuerzos al desarrollo electroquímico del metal.

Se tienen dos casos extremos de extremos:

1. **Esfuerzos Bajos, en el cual únicamente se induce deformaciones elásticas y,**
2. **Esfuerzos Altos, que por otro lado, permiten cambios permanentes en la forma del material.**

Las deformaciones elásticas tienen un pequeño efecto en el desarrollo electroquímico de los metales. En el caso particular de los potenciales de electrodo de equilibrio, la literatura de la corrosión asistida por esfuerzo descarta estos efectos, así como pequeños valores que puedan ser relevantes, más sin embargo, estudios recientes indican que estos valores, pueden ser importantes.

Hoar y Hines [13] sugirieron un mecanismo de la CAE mediante el cuál la disolución anódica del metal en la punta de la grieta era intenso, debido a la deformación localizada, en lo cual el desarrollo electroquímico viene a ser de gran interés.

A través del tiempo se pensaba que los aceros inoxidables expuestos a soluciones agresivas no podían formar películas. Posteriormente los trabajos de Staehle y Wilde [14] mostraron la presencia de películas bajo estas condiciones experimentales, por lo tanto, la ruptura de la película tenía que ser tomada en cuenta como punto de información en los análisis de estos experimentos.

En vista de esta aplicabilidad a algún mecanismo basado en disolución anódica, se considera primero el efecto de la deformación plástica en un metal libre de película. Despic [15] encontró que cuando la cedencia comienza, hay un incremento elevado en la densidad de corriente.

En el análisis de sus resultados experimentales se concluyeron los siguientes hechos:

- **Cuando comienza la deformación plástica, ocurre un desplazamiento en la red cristalina, apareciendo pequeñas áreas, planos de deslizamiento en la superficie, formando escalones de deslizamiento expuestos a la solución.**

- **Otro punto tomado en consideración es el incremento en la rugosidad de la superficie de electrodo (zona de prueba), que permite disminuir la contribución a la densidad de corriente del metal deformado.**

- **Una tercera contribución fue el incremento en la actividad de la solución en los bordes de los escalones de deslizamiento.**

Por lo tanto, debido a lo anterior, los modelos de la CAE basados en la disolución anódica de un metal deformado sin película, pueden ser despreciados.

De acuerdo a las mediciones de Despic, no se esperarán agrietamientos en las aleaciones fcc, por lo tanto no se tendrán altos indicios de planos producidos durante la deformación. Por lo tanto, el incremento de la corriente encontrada para los metales fcc es pequeño y, el frente metal-solución en la punta de la grieta, si está deformada, se propagará con una velocidad ligeramente más alta que en las paredes de la grieta. De todas formas, no se deberá esperar altas velocidades de propagación, sin embargo, en aleaciones fcc,

como los aceros inoxidables austeníticos, o los de cobre-α, se sabe que son susceptibles a la CAE, usualmente con velocidades de grietas más altas que aquellas para las aleaciones bcc, como los aceros Ferríticos, concluyendo que la CAE no es debida a la disolución anódica electroquímica de los metales sin película deformados.

Actualmente la mayoría de los mecanismos de disolución para la CAE involucran metales pasivados, y los esfuerzos inducen un proceso de ruptura de la película, sin embargo un mecanismo que asume una disolución activa en la punta de la grieta, es el que propusieron Doig y Flewitt [16].

En este modelo se asume que la punta de la grieta está anódicamente activa como un resultado de la continua deformación dinámica plástica, en la cual se expone la superficie del metal sin película al medio localizado (en una zona puntual o local), los iones del metal Me^{n+} son producidos a una velocidad controlada por las condiciones locales electroquímicas y difunden de la punta de la grieta, y una corriente catódica fluirá de las paredes de la grieta para complementar la corriente anódica en la punta de la grieta. El estado estable se alcanza cuando el potencial de electrodo en la punta de la grieta produce una corriente anódica que es balanceada por la corriente catódica en la superficie de la grieta.

Como conclusión Flewitt y Doig predijeron que la velocidad de crecimiento de grieta estará relacionada con las propiedades electroquímicas en la superficie y en la punta de la grieta, la conductividad de la solución, la intensidad de esfuerzos aplicados y las propiedades mecánicas del material en estudio.

Hablando de las deformaciones plásticas en los metales despasivados (libres de capa), no existen procesos electroquímicos actualmente conocidos, esto puede explicar que los esfuerzos son los que aceleran a la disolución anódica. Existen otras limitaciones a ser consideradas en todos lo mecanismos basados en la disolución anódica, centrados en la descripción de los niveles atómicos de los procesos que se están llevando a cabo en la punta aguda de la grieta.

Una descripción simple de la disolución anódica de un metal, asume que los átomos del metal abandonan la estructura cristalina en la mayoría de los sitios expuestos, tales como sitios de falla o defecto.

Los procesos de disolución, se dan por difusión superficial de átomos, tal como un atomo, seguido por ionización, incrementando la disolución, o por ionización directa y disolución de los sitios anódicos. Se acepta generalmente que los procesos que requieren un sobrepotencial más bajo son los de disolución de un adatom (etapa B), o como los de un átomo en un sitio de defecto (etapa A), la disolución de un átomo de terraza (etapa C), puede ser al menos favorecida, y pueden requerir de sobrepotenciales más altos.

Si en la punta de la grieta se está llevando a cabo una disolución activa (figura 1.6), se considera que las mismas etapas deben estar presentes, pero una nueva (etapa D) tiene que ser incluida, esto involucra la disolución de un átomo de la estructura en la punta de la grieta. La etapa D, es únicamente la que permite la propagación de la grieta, y consecuentemente es la única importante para los mecanismos de disolución anódica de la CAE.

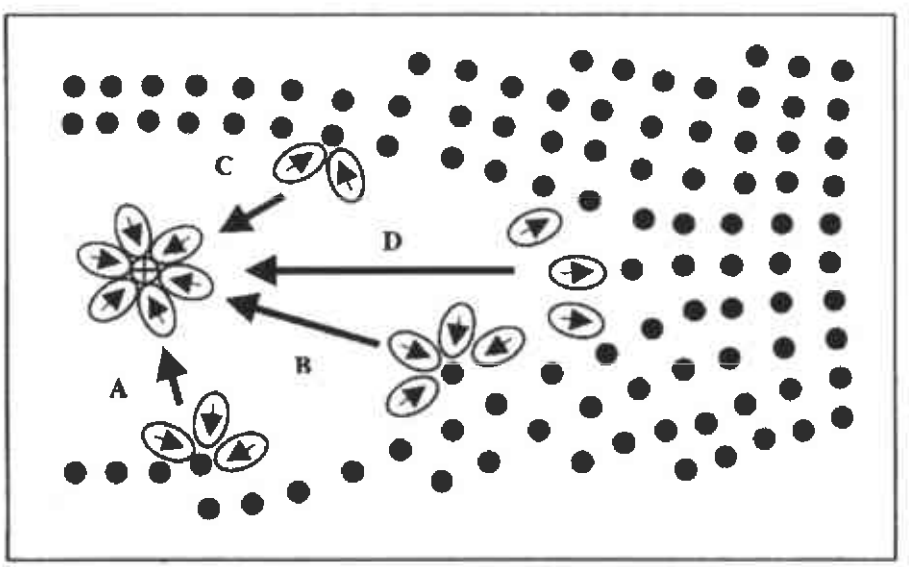


Fig. 1.6 Proceso electroquímico de un metal en disolución. En el cual se aprecia que la etapa D es la responsable de la propagación de la grieta en la CAE.

Mas sin embargo, en cuanto al conocimiento presente que se tiene, este es el proceso menos favorecido y puede sugerirse que la presencia de un esfuerzo en la punta de la grieta puede favorecer la etapa D más que a las otras tres. No obstante no hay evidencias experimentales que den un soporte a tal afirmación.

Otro punto que debe ser tomado en consideración es la gran similitud encontrada en las fractografías producidas por CAE, fragilización por hidrógeno, fragilización por metal líquido, etc.

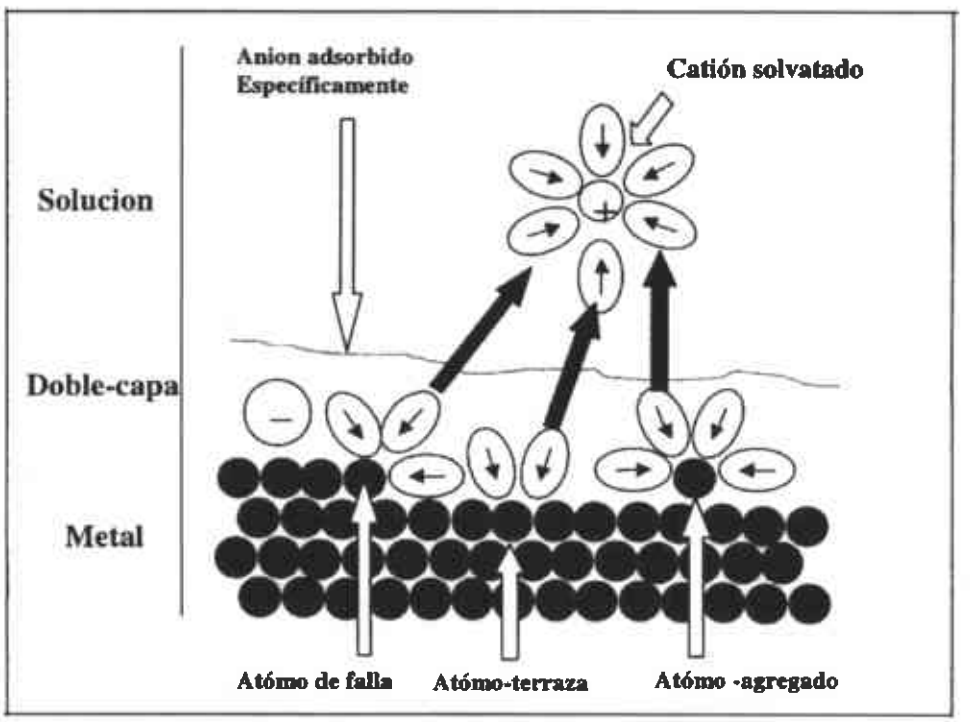


Fig. 1.6 Esquema de descripción simplificado de los procesos de disolución para un metal puro.

Metales pasivados

Un aspecto más general de los mecanismos electroquímicos para la CAE, es el asumir que el punto crítico está relacionado a la disolución anódica por planos de deslizamiento de un metal pasivado con esfuerzos.

La *velocidad de repasivación* es asumida como un parámetro crítico, una velocidad de repasivación muy rápida debe estar relacionada a los estados de pasividad estables, una velocidad lenta de repasivación puede permitir una corrosión generalizada o corrosión por picaduras, y esto se deberá tener en una velocidad de repasivación intermedia típica de los procesos de la CAE.

Carranza y Galvele [17], encontraron que la velocidad de repasivación de un metal puede estar caracterizada por una ecuación del tipo:

$$I = A\, t^{b}$$

Donde:

i = densidad de corriente en el metal expuesto recientemente
t = tiempo después de la exposición
A y b = constantes

Carranza y Galvele, encontraron en los sistemas estudiados que no había velocidades de repasivación típicas intermedias, y reportaron que valores de b = -1, correspondían a sistemas pasivos y valores de b = -0.5, para los sistemas mostrando ambos, CAE o picaduras.

Si la película de la superficie es delgada, se encontrarán bajas velocidades de propagación y si por el contrario la película es gruesa y débilmente protectora, entonces algunos mecanismos electroquímicos deben ser tomados en cuenta para ubicación del ataque.

Es bien conocido de la literatura de la CAE el agrietamiento que aparece externamente en las regiones pasivas, una explicación de este comportamiento se encontró en los mecanismos del crecimiento de películas pasivas.

En mediciones en alta temperatura como concluyó Hauffe [18], existe una clara diferencia entre el mecanismo de crecimiento de óxidos como el FeO o el Fe_3O_4 y del otro componente típico de películas de óxido, el proceso de crecimiento se lleva a cabo por un movimiento

superficial de iones de fierro, en el otro caso, el crecimiento para el Fe_2O_3 se lleva acabo por un movimiento interno de los iones oxígeno.

Concluyendo que la migración de los aniones oxígeno o vacancias de iones de óxido están esencialmente para pasivar el crecimiento de la película, cuando el crecimiento de la película involucra un movimiento interno de iones oxígeno, como se muestra en la figura 1.7, el origen de las vacancias que operan en los ejemplos anteriores, son ambos restringidos o ausentes para la velocidad de formación de la película pasiva, consecuentemente de acuerdo al mecanismo de movilidad superficial de la CAE, el suministro exterior de vacancias del metal en la CAE no deberá ser esperado en la región pasiva.

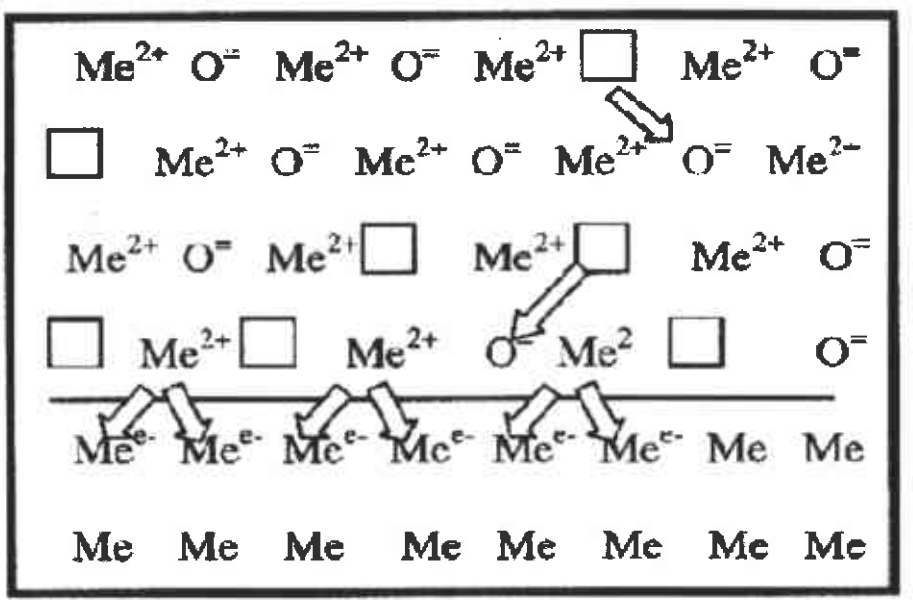


Fig. 1.7 Mecanismo de crecimiento de una película pasiva, involucrando movimientos internos de iones oxígeno [19].

Dependencia de la velocidad de propagación de la grieta con el potencial

La velocidad de propagación de las grietas de las aleaciones en diferentes medios es una función del potencial de electrodo, tal dependencia es común en la CAE.

Graft [20] describiendo a la CAE en aleaciones de plata-cadmio en soluciones acuosas con un 10 % de $FeCl_3$, asumió que las aleaciones de plata corroídas estaban cubiertas con una capa metálica de plata que actuaba como cátodo e inducía una disolución anódica en la punta de la grieta. Concluyó que la dependencia del potencial de los procesos de repasivación y los que relacionan a la CAE tienen una relación muy próxima, por otro lado, esto ha mostrado que para que la CAE comience el potencial de electrodo tiene que estar cerca del potencial electroquímico para la formación de los componentes de superficie responsables de la alta movilidad superficial.

Comportamiento electroquímico

El agrietamiento por corrosión asistida por esfuerzo se considera también un proceso electroquímico. Al menos en aceros de bajo carbono, inoxidables y aleaciones de aluminio, la CAE puede ser acelerada por la aplicación de una corriente anódica, requiriendo previamente de un camino químicamente reactivo en el metal anódico, el cual puede ser inter o transcristalino, o por el contrario puede ser detenida por una corriente catódica [21], con lo que se descarta la acción mecánica como responsable única.

En la mayoría de los mecanismos de agrietamiento de corrosión asistida por esfuerzo, el proceso químico o electroquímico participa en la iniciación y propagación de la grieta. Según Keating [22], la grieta se pone en funcionamiento (o se dispara) por un proceso químico o electroquímico y progresa en forma mecánica hasta que sea detenida por un límite de grano orientado en forma desfavorable o inclusión. Después la grieta se desplaza lentamente mediante el proceso químico hasta que la concentración de esfuerzos es tal que se inicie un nuevo proceso mecánico [22].

El material sujeto a un esfuerzo tensil e inmerso en un corrosivo específico, podrá tener en su superficie un ánodo pequeño localizado en el borde de grano; las zonas intergranulares adyacentes, mucho mayores, actuarán como un área catódica de mayores dimensiones.

Conforme avanza el ataque, los concentradores de esfuerzos destruyen la capa protectora en límites de grano, el material expuesto está en una condición altamente anódica respecto al material protegido. La segregación de especies causará el empobrecimiento del área adyacente y por la tanto puede ocurrir la ruptura de la capa protectora, siendo factible el ataque intercristalino [23]. La heterogeneidad química, fallas de apilamiento, dislocaciones, etc., determinan donde ocurrirá la ruptura por deslizamiento. En cualquier caso, será posible la disolución electroquímica rápida en la región anódica. En el agrietamiento intercristalino el ataque procederá sobre los límites de grano que son aproximadamente normales al esfuerzo aplicado.

Los sistemas de deslizamiento activos mecánicamente también los son en sentido electroquímico, ya que propician la ruptura de las capas pasivas en la punta de la grieta, generando así trayectorias anódicas. Cuando el deslizamiento efectuado en estos sistemas emerge a la superficie de la aleación, la película pasiva es destruida localmente: en las regiones que han sido deslizadas una respecto de la otra, la película no podrá resolver la cortante debido a la poca deformabilidad y características de adherencia.

El rompimiento de la capa pasiva es seguido por una reacción química local capaz de evitar la recuperación de la misma, aumentado un ritmo sostenido de disolución anódica. De lo que se infiere que si el único activo fuese el deslizamiento, la capa se repararía. Por esto se han observado, frecuentemente, picaduras alargadas asociadas a líneas de deslizamiento.

Si existen zonas empobrecidas en aleantes o, si como resultado de un esfuerzo aplicado, hay difusión de algún elemento al límite de grano, éstas se comportan como regiones anódicas respecto al resto de la matriz y al límite de grano, y por tanto ocurre corrosión intercristalina. En el caso de aceros inoxidables sensitizados, la diferencia de potencial entre el metal libre de la capa pasiva y el metal protegido, es mucho mayor que la diferencia entre los límites de grano y el interior del grano.

La capa baja en aleante no es capaz de contener ni con mucho una gran cantidad de dislocaciones como el límite mismo del compuesto intermetálico. El deslizamiento se lleva a cabo por la ruptura de la capa protectora en la punta de la grieta. Esto expone una región libre del aleante, la cual es aún más anódica que el precipitado en el límite de grano. Estas áreas anódicas son muy pequeñas con respecto a las áreas catódicas, por lo que ocurrirá un ataque electroquímico muy rápido: es ahí donde se inician las grietas.

Scully [24] ha desarrollado un modelo que explica el crecimiento de grietas en el cual el material en la punta de la grieta se encuentra continuamente activo, pero la corriente varía de una manera continua. Él postula que el requisito electroquímico principal para un mecanismo de agrietamiento controlado por disolución anódica, es un retraso crítico en el tiempo de repasivación, durante el cual cierta carga coulómbica fluye.

Para aceros inoxidables austeníticos en soluciones de $MgCl_2$ a 160 °C, se han llegado a medir velocidades de agrietamiento tan altas como 0.96 mm/h; esto requeriría una densidad de corriente máxima de aproximadamente 8 mA/cm^2. Bajo condiciones experimentales con deformaciones rápidas del acero y un flujo rápido de la solución, Hoar [25] y su grupo han demostrado la ocurrencia de densidades de corriente de este orden. La explicación consiste en que el agrietamiento en este sistema ocurre por un mecanismo controlado por disolución.

Concluyeron que la disolución anódica del acero inoxidable 18-8 asistida por cedencia plástica era un mecanismo conjunto mecano-químico y no el resultado de acciones consecutivas de procesos mecánicos y químicos por separado.

Parkins [26] observó que la transición activo-pasivo que debe de ocurrir sobre los lados de una grieta que se propaga, no es solo dependiente de la composición de la solución y de la composición del metal, sino también sobre del grado de esfuerzo al cual el metal se expone por deformaciones plásticas resultantes del esfuerzo. Se

sugiere que no es el esfuerzo en sí lo que es importante, sino más bien la deformación o la velocidad de fluencia que es producida. Las condiciones de la punta de la grieta para una falla de CAE deben de involucrar un balance entre el crecimiento de película y la exposición de metal por deformación.

Una implicación importante del efecto de la velocidad de deformación con respecto a los resultados obtenidos en ensayos bajo cargas o esfuerzos constantes, es que las grietas continuarán propagándose solo si su velocidad de avance es suficiente para mantener (por el incremento del esfuerzo asociado) una velocidad de deformación en la punta de la grieta mayor que la velocidad mínima requerida para el proceso de agrietamiento. Es de esperarse entonces que aquellas grietas que estén sujetas a esfuerzos por debajo del valor crítico o umbral, detendrán su propagación. Parkins concluye que el esfuerzo crítico determinado por ensayos de carga constante o de deformación constante, no es el esfuerzo por abajo del cual el agrietamiento no ocurre, sino que es aquel al cual el agotamiento de la fluencia que viene posterior a la carga inicial, ocurre mas rápidamente que la fluencia que se incrementa debido a la extensión de la grieta.

La velocidad de deformación en la punta de la grieta y la velocidad de repasivación se encuentran en un estado crítico y permanente de desbalance. Los parámetros mecánicos y metalúrgicos que controlan la velocidad de deformación, se abaten con el relajamiento de esfuerzos después de un incremente en el crecimiento de la grieta.

La disminución en la velocidad de deformación dependerá del esfuerzo aplicado al espécimen y del exponente de trabajo en frío de la aleación. La velocidad de disolución disminuye logarítmicamente con la disminución en la velocidad de deformación. El requisito esencial es que pase suficiente carga coulómbica antes de que la velocidad de deformación caiga a ε, la cual es la velocidad de deformación en la punta de la grieta en donde ocurre la repasivación.

Factores que influyen en el agrietamiento por corrosión asistida por esfuerzo.

Seis parámetros comprenden los factores controlantes de este tipo de falla: esfuerzos, composición química y microestructura de la aleación, medio corrosivo, potencial electroquímico y temperatura.

Esfuerzos

Un esfuerzo tensil es requerido para que se dé este tipo de falla, y la severidad del agrietamiento se incrementa con la intensidad de los esfuerzos. La elevada severidad es evidenciada por una gran frecuencia de fallas y cortos tiempos de aparición de las mismas. Un esfuerzo umbral para CAE existe dependiendo del sistema aleación - ambiente. En esos casos, un esfuerzo tensil menor que el esfuerzo umbral no causará agrietamiento.

El esfuerzo neto en la superficie metálica en contacto con el ambiente corrosivo es el parámetro controlante. Ese esfuerzo neto es la suma de los esfuerzos originados por distintas fuentes. En adición a las cargas y presiones operantes, las fuentes de esfuerzos son expansión térmica diferencial, esfuerzos residuales del proceso de fabricación y esfuerzos residuales de operaciones de servicio. Además, cargas cíclicas y estados de esfuerzos complejos son encontrados en la mayoría de las estructuras ingenieriles, y como resultado, han sido observados esfuerzos tensiles suficientes para causar agrietamiento en servicios en los que los esfuerzos de operación nominales están muy por abajo del esfuerzo umbral.

Cuando se ocasiona agrietamiento, este puede ocurrir a niveles de esfuerzo, en general, menores al de cedencia del material. Es decir la

concentración local de esfuerzos causa deformación plástica. El recocido en aceros inoxidables usualmente implica temple, y los esfuerzos de temple son suficientes para causar agrietamiento [27].

Composición química y microestructura de la aleación

El nivel de carbono necesario para inducir susceptibilidad es pequeño (0.025% wt), pero se encuentra cerca del limite de solubilidad en la fase ferrita a temperatura ambiente. El agrietamiento usualmente ocurre a través de los límites de grano, y esto da lugar a una pregunta, si la segregación de carbón en los límites de grano o la precipitación de carburos finos en los límites de grano son la causa principal.

Las condiciones del medio y del potencial donde se origina el agrietamiento, se presentan cerca de la línea de pasividad en los aceros, tal que la cedencia en la punta de la grieta permanece activa, mientras que el desorden en las paredes de la grieta viene a ser pasivo. La pasivación en las paredes de las grietas es responsable para preservar la forma de la geometría de la grieta y de observar su velocidad de crecimiento correlacionándo así con la velocidad de disolución anódica para un metal sin película en el mismo medio. A pesar de que la composición de los límites de grano es significativamente diferente del volumen del material, esta diferencia no da un componente esencial del modelo de propagación de grietas.

El hierro libre-carbono, el cual no es susceptible al agrietamiento, muestra ampliamente una electroquímica similar, en esta instancia el papel del carbón es inducir sensibilidad e iniciar el agrietamiento intergranular. Bajo condiciones de prueba apropiadas, puede ocurrir una transición a agrietamiento transgranular.

Es muy importante identificar en los aceros, cómo depende la susceptibilidad al agrietamiento en la corrosión asistida por esfuerzo de su composición química, de su historial térmico y de su microestructura.

En medios cáusticos, con la adición de Ni, Cr, o Ti, se disminuye la susceptibilidad, mientras que el incremento en Al y Si condujo a un incremento (Si y Mo especialmente extendiendo el intervalo de potencial para el agrietamiento). En nitrato todos los elementos son benéficos, pero en bicarbonato/carbonato, únicamente Ti, Mo, Cr y Ni mostraron algún claro beneficio (las variaciones con contenidos de Si y Al no fueron relevantes). Los resultados en medios cáusticos y de nitratos también mostraron efectos beneficiosos por el incremento del contenido de C y Mn.

Se concluyó que estos elementos pueden influenciar la distribución del carbón, particularmente aquellos que son propensos a formar carburos. En otros estudios se examinó el comportamiento de los tratamientos térmicos en la corrosión asistida por esfuerzo en los aceros con diferentes contenidos de carbono. Las grietas que se obtienen por las condiciones temple, siguen a priori los limites de la austenita y el efecto de este tratamiento se benefició por los contenidos bajos de carbón, todavía nocivos para contenidos cerca del 0.1%. El templado incrementó la susceptibilidad para los aceros bajo carbono, pero se incrementó para más altos niveles.

Se ha sugerido que los diferentes tratamientos térmicos modifican los patrones de segregación en los limites de grano de la austenita y los límites listonados de martensita. El fósforo y el cobre presentan los más grandes riesgos en los aceros comerciales.

La influencia de los elementos individuales en la CAE intergranular pudo deducirse por el establecimiento de la tendencia de los elementos a segregarse en los límites de grano, y junto con esto a la habilidad de los elementos, cuando segregados traen cerca de los límites de grano un ataque selectivo. La corrosión intergranular se atribuyó a una celda galvánica entre el cuerpo de la aleación y el enriquecimiento de la segregación en los límites de grano.

Un recurso para controlar la CAE, si la segregación se presenta en forma considerable, es el uso de adicionantes deliberados en los aceros para modificar el desarrollo de la segregación (el Ni aumenta la

segregación del Sb, y el Ni y el Cr juntos incrementan la segregación del P, Sn y Sb), así, adecuadas concentraciones pueden ser capaces de eliminar algunos problemas de la CAE. El carbón se pensaba que afectaba los procesos de segregación a través de la interacción con los co-segregantes.

Otro caso de la CAE, que ha sido estudiado extensamente es el agrietamiento en los rotores de las turbinas de vapor en vapor húmedo, en los discos de las turbinas ocasionando fallas catastróficas. Galvele [28], ha sugerido que la CAE en los aceros de los rotores de turbina puede ser comprendida en términos del mecanismo de "movilidad superficial".

Este modelo, propone que altos esfuerzos en la punta de la grieta en corrosión asistida por esfuerzo incrementan el equilibrio de la concentración de vacancias, proveyendo una fuerza direccional para la difusión de vacancias a través de la superficie del metal hacia la punta de la grieta.

Ambos factores afectan la susceptibilidad del material a la CAE. La lista de ambientes que producen agrietamiento por corrosión es diferente para cada clasificación de aleaciones. Por lo anterior, cuando ocurre este fenómeno corrosivo, un método de control común y muy sencillo, es sustituir el material por otro que no sea susceptible a este tipo de ataque.

Un acero inoxidable sensibilizado tiene carburos de cromo precipitados en los límites de grano, y esta microestructura permite que se de la CAE en soluciones que no agrietarían ni un acero inoxidable recocido. La reactividad y resistencia mecánica de la aleación va a ser diferente dependiendo de la estructura que posea, por ello son de vital importancia los tratamientos térmicos que se le puedan realizar a la misma, con el propósito de mejorar su comportamiento corrosivo.

Medio corrosivo

Como se ha mencionado anteriormente, es muy específica la ocurrencia de la CAE de acuerdo con la combinación metal - medio, y esto se debe a que existen especies críticas para cada material, tales como cloruros, amoniaco, sosa cáustica e hidrógeno, entre muchas

otras. De acuerdo con lo anterior, este tipo de corrosión podría ser controlado eliminando esas especies del ambiente de trabajo de las aleaciones, lo cual no siempre es factible, o también agregando inhibidores específicos que no ocasionen mayores problemas.

Todas las sustancias que participan en el ciclo entero de operación, deben ser consideradas en los análisis químicos, para así poder evitar y/o controlar el problema en cada una de las etapas. A veces concentraciones muy pequeñas de especies contaminantes son suficientes para desembocar en grandes catástrofes, y en algunas ocasiones las mismas reacciones que ocurren durante los procesos pueden producir esas especies, y autocontaminarse.

Potencial electroquímico

La corrosión asistida por esfuerzo también ocurre en intervalos limitados de potencial, a potenciales más oxidantes o reductores que el especificado, el fenómeno no se presentará. El intervalo de interés es dependiente una vez más tanto de la aleación como del medio corrosivo en el que se encuentre.

El potencial puede ser alterado cambiando la composición química del medio o, en algunas soluciones, a través de la polarización del metal mediante una acción galvánica o a través de corrientes impresas. Tanto la polarización anódica como la catódica pueden emplearse para controlar este problema, simplemente manteniendo el potencial lejos del intervalo crítico.

Temperatura

En general, la corrosión bajo tensión es más severa conforme se incrementa la temperatura. A mayores temperaturas la CAE ocurre sobre un amplio rango de composiciones en la solución, y ocurre más rápidamente. Sin embargo existen algunas excepciones a esta generalización: cuando el medio cambia su naturaleza (como cuando soluciones de sal en superficies de acero inoxidable son completamente deshidratadas por evaporación del agua), y cuando la solubilidad de oxígeno decrece fuertemente a elevadas temperatura

Prueba de deformación a velocidad de extensión constante (CERT)

Esta prueba se realiza a velocidades sumamente lentas típicamente de 10^{-6} a 10^{-12} cm/seg., con las cuales se permite que tanto la parte mecánica como la electroquímica actúen brindando condiciones reales de corrosión y esfuerzo. La prueba se evalúa comparando las propiedades mecánicas del material en un medio inerte y en el medio de prueba, y la susceptibilidad se establece de la pérdida o degradación de las mismas. La prueba CERT, permite también establecer el tiempo de inicio de agrietamiento y determinar los cambios de potencial de corrosión con el tiempo.

Para evaluar la susceptibilidad del material a corrosión asistida por esfuerzo, además del porciento de reducción en área (% R.A.), se utilizó un parámetro de susceptibilidad a CAE. Este se determinó calculando el cambio relativo de reducción en área (% de reducción de área en el ambiente inerte y % de reducción de área en el ambiente corrosivo).

De los más comunes y robustos métodos utilizados en los ensayos es el llamado ensayo de tensión a carga constante, en el que se hace uso de una carga tensil constante que actúa como fuerza directriz. Típicamente un espécimen de tensión es empleado y es cargado para varios niveles de esfuerzos. Una diferencia importante existe entre estos ensayos y los de tensión, una carga constante es usualmente aplicada empleando un peso fijo.

El ensayo a velocidad de extensión constante (CERT, Constant extension rate test), es una modificación del antiguo ensayo a carga constante. En este caso la carga constante ha sido reemplazada por una extensión lenta del espécimen hasta llegar a la falla.

Las ventajas de este ensayo es que proporciona resultados en un tiempo mucho más corto de lo que se acostumbraba, el ensayo ahora dura de 4 a 7 días en la mayoría de los casos, dependiendo de la velocidad de deformación. Este ensayo reduce el tiempo de incubación para el establecimiento del agrietamiento en los materiales susceptibles, a través de la aplicación de una deformación plástica dinámica. La deformación plástica causa una ruptura acelerada de las películas superficiales sobreviniendo el periodo inicial de incubación que puede resultar en una duración aceptable del ensayo. En muchos casos, la deformación plástica puede agregar complicaciones a la interpretación de los resultados, porque muchos materiales no son propensos a este grado de deformación en condiciones de servicio.

La mayor ventaja de estos ensayos es que permiten la evaluación del efecto de las variables metalúrgicas como composición de la aleación, tratamiento térmico y procesamiento del material, y/o parámetros ambientales como aereación, concentración, inhibición, etc., en un tiempo relativamente corto de ensayo. A una velocidad de $4X10^{-6}$ s^{-1}, la velocidad del ensayo es cerca de 1% de la deformación por hora, y la falla de la mayoría de los materiales ocurrirá en uno o dos días. En algunos casos, menores velocidades son requeridas. Adicionalmente, a veces mayores periodos de exposición previos al ensayo pueden ser necesarios si la formación de películas de corrosión es un paso critico en el proceso de agrietamiento.

La evaluación de la susceptibilidad a la CAE, es normalmente obtenida a través de la comparación de los resultados de los ensayos realizados en un ambiente corrosivo, con los correspondientes datos obtenidos en un ambiente inerte. En muchos casos esos ensayos son conducidos en aire. La examinación directa del espécimen y la documentación del modo de fractura son importantes para la interpretación total de los resultados.

Los resultados incluyen el tiempo de falla, la elongación total, reducción de área, resistencia ultima y carga a la fractura, datos que son usualmente presentados en términos de sus relaciones con un valor correspondiente al ensayo en medio inerte. Relaciones en el intervalo de 0.8 – 1.0 normalmente denotan alta resistencia, y valores menores, como <0.5, muestran alta susceptibilidad.

Debido a que el agrietamiento asistido por el medio implica la acción simultánea y sinergística de un medio corrosivo y un esfuerzo aplicado o residual, se propone evaluar la susceptibilidad al agrietamiento asistido por el medio tanto con el ensayo de deformación como con la aplicación de técnicas electroquímicas.

Ruido Electroquímico

La técnica de ruido electroquímico, ha encontrado una amplia aplicación para los estudios de corrosión debido a la información que proporciona en los procesos de corrosión, no únicamente para la velocidad de corrosión, sino también para el tipo de corrosión, especialmente para el estudio de las picaduras. Esto se ha aplicado suficientemente al estudio de la pasivación, corrosión uniforme y corrosión por picaduras, más sin embargo el uso del ruido electroquímico para el estudio de la corrosión asistida por esfuerzo ha sido muy limitado.

En la práctica el potencial de corrosión libre es una señal fluctuante, y el análisis de esas fluctuaciones da un parámetro que es función de la

velocidad de corrosión y del comportamiento de las mismas, permitiendo hacer una diferencia entre corrosión general y las reacciones localizadas como el picado.

Ruido electroquímico, se le denomina a las fluctuaciones aleatorias del potencial o de la corriente de un material sujeto a corrosión [33]. La señal de ruido electroquímico es de baja frecuencia y se requiere de instrumentación digital muy sensible para registrar correctamente la información obtenida. Una de las ventajas de este método es que no se altera el estado del sistema en estudio ya que no se aplica ninguna perturbación externa para realizar las mediciones.

Las fluctuaciones del potencial se explican en términos de un sistema en proceso de corrosión. En un material pasivo el potencial se mantiene más o menos constante (figura 1.9), cualquier inicio de corrosión localizada ocasionará variaciones intermitentes del potencial, caída lineal seguida de una recuperación exponencial (figura 1.10). Conforme el medio sea más agresivo y el sistema entre en un proceso de corrosión localizada severa, los transitorios serán más frecuentes (figura 1.11).

La técnica de ruido electroquímico es sensible a las fluctuaciones de potencial causadas por fenómenos de repasivación -rompimiento, y es ideal para una evaluación rápida de la susceptibilidad de un material a la corrosión por picaduras antes de que aparezca el primer indicio de que se esté formando alguna.

Con este método no se altera el estado del sistema en estudio, ya que no se aplica ninguna perturbación externa para realizar las mediciones.

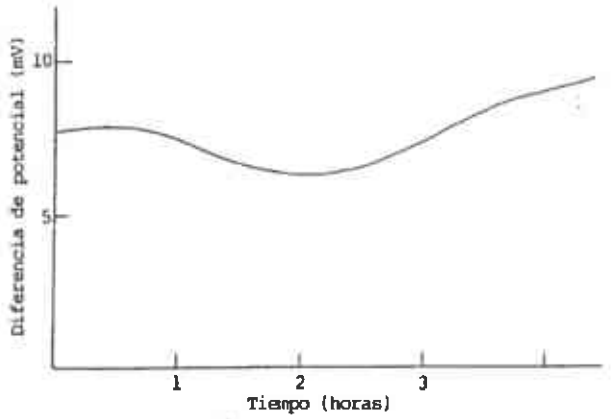


Fig. 1.9 Curva de ruido en potencial típica de un material pasivado.

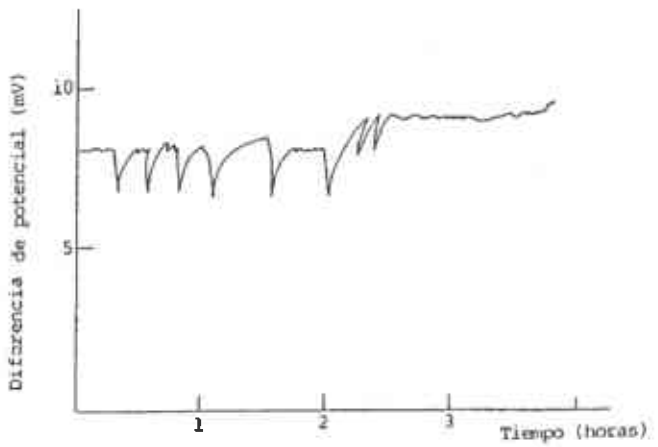


Fig. 1.10 Fluctuaciones del potencial de un sistema con ataque localizado.

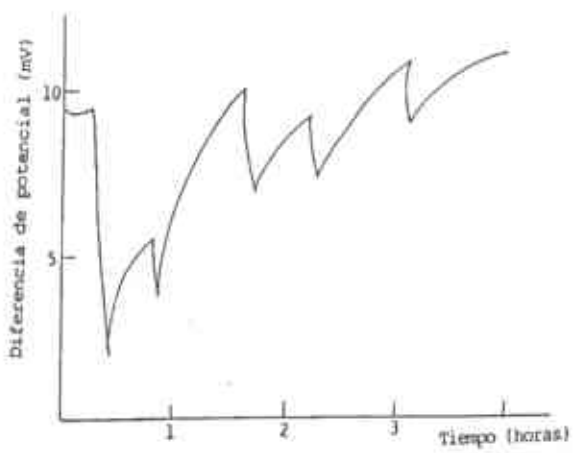


Fig. 1.11 Fluctuaciones del potencial de un sistema en corrosión severa.

Hladky y colaboradores[34] publicaron en 1982 los resultados de las mejoras realizadas en la técnica de medición e interpretación de datos. Clasificando al ruido electroquímico como distintas respuestas durante el análisis de los datos:

- **Ruido Blanco. Originado por cambios de baja frecuencia en el medio ambiente, se observan como fluctuaciones lentas del potencial de corrosión.**

- **Ruido Shot. Origina cambios de consecuencias, su cantidad de ruido presente, en una banda dada de baja amplitud, es constante sobre un intervalo de frecuencias.**

- **Ruido de baja frecuencia. 1/f ó rosa, relacionado con procesos superficiales del electrodo, caracterizado por su gran heterogeneidad.**

Haciendo una clasificación en cuanto a la morfología del fenómeno de corrosión, de acuerdo a las observaciones realizadas por algunos investigadores, se tiene que existe[35]:

- **Corrosión ligera o pasivación. Caracterizado por bajas frecuencias y altas amplitudes. Procesos controlados por difusión.**

- **Corrosión localizada o picado. Caracterizado por altas frecuencias y altas amplitudes. Procesos transitorios de rompimiento-repasivación.**

- **Corrosión generalizada. Altas frecuencias y bajas amplitudes. Procesos de transferencia de carga.**

Las fluctuaciones del potencial de corrosión, obtenidas en la prueba potenciostática, evidencian el inicio de una picadura; la amperimetría

CAPITULO II

ACEROS INOXIDABLES ENDURECIBLES POR PRECIPITACIÓN

Estos aceros, denominados PH por las siglas en inglés *Precipitation Hardening*, forman un grupo que se puede considerar una ampliación de los clásicos aceros inoxidables martensíticos de 13%Cr y de los aceros inoxidables austeníticos de 18%Cr – 8%Ni que se descubrieron durante la primera guerra mundial. Estos antiguos y clásicos aceros inoxidables se han utilizado y siguen empleándose desde su descubrimiento, con éxito creciente en numerosos campos industriales y en otras aplicaciones de carácter más general, como arquitectura, medicina, cirugía, usos domésticos, etc.

Estos aceros comenzaron a desarrollarse hacia el año 1945 y por su empleo y utilización pueden considerarse en cierto modo como una ampliación de las dos antiguas familias de aceros antes citadas.

Son los tipos cromo - níquel que contiene otros elementos de aleación como cobre o aluminio. Esos otros elementos resultan en la formación de precipitados durante el procesado. Pueden ser endurecibles a altas resistencias por tratamientos de solución y envejecimiento.

Esta familia de aleaciones inoxidables utiliza un tratamiento térmico para precipitar intencionalmente las fases, lo cual causa un endurecimiento de la aleación. La precipitación de fases es generada a través de una adición de uno o más aleantes como niobio, titanio, cobre, molibdeno o aluminio. La metalurgia es tal que el material puede ser tratado por solución. Todos los elementos aleantes están en solución sólida y el material esta en su estado recocido o suave. En esta condición el material puede ser maquinado, formado y soldado en la configuración deseada. Después de la fabricación, la pieza es expuesta a un elevado ciclo de temperatura (envejecimiento), el cual precipita las fases deseadas para causar un incremento en las propiedades mecánicas.

El endurecimiento por precipitación permite obtener elevadas resistencias mecánicas a través de tratamientos térmicos (a relativamente baja temperatura), posteriores al proceso de conformado o fabricación.

Durante el endurecimiento se forman partículas que precipitan a partir de una solución sólida sobresaturada. Estas partículas inducen la deformación de la matriz y ocasionan con ello el endurecimiento de la red cristalina, y la máxima resistencia se obtiene con la conglomeración de precipitados en la matriz durante el fenómeno llamado envejecimiento.

Estos materiales incrementan su resistencia con la formación de intermetálicos finos, carburos y fosfuros, pues impiden el movimiento de las dislocaciones durante la deformación del material.

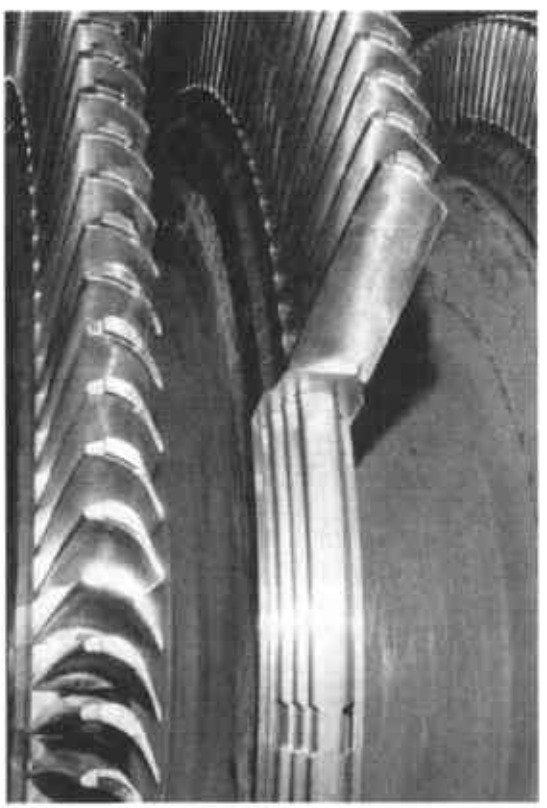


Fig. 2.1 Aceros inoxidables endurecidos por precipitación, empleados en alabes de turbinas de vapor.

Clasificación de los aceros PH.

Los aceros inoxidables endurecibles por precipitación, son divididos en tres tipos de aleaciones: martensíticas, austeníticas y semiasuteníticas. En la figura 2.1 se puede observar la relación entre ellas, y sus análisis químicos y propiedades mecánicas se encuentran en la tabla siguiente.

La mayoría de estos aceros son incorporados en la clasificación AISI de alta temperatura y alta resistencia, y son designados por un numero de tres dígitos en la serie 600).

Estas aleaciones ofrecen unas altas propiedades mecánicas, pero no tanto como los aceros de baja aleación martensíticos, esto combinado con una muy útil resistencia a la corrosión. Los aceros PH grado martensítico y semiasutenítico son resistentes al agrietamiento por cloruros.

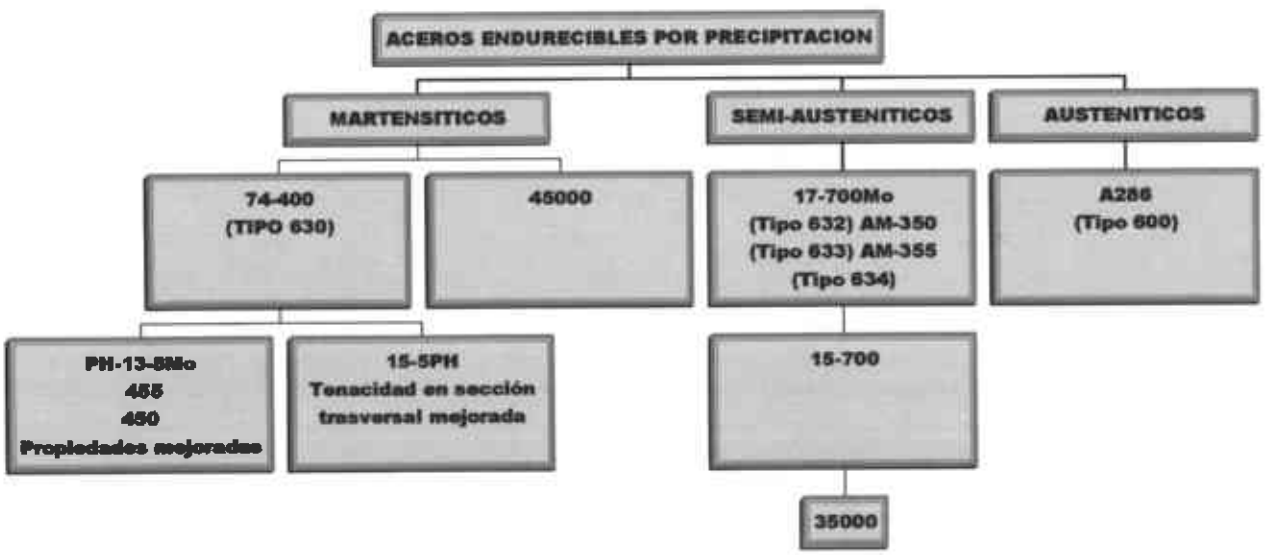


Fig. 2.2 Clasificación de los aceros inoxidables endurecidos por precipitación

En los austeníticos se ha aumentado en todos los casos el contenido de fósforo desde 0.020% aproximadamente, hasta 0.20 – 0.30%, y además a algunos de ellos, al 17-14Cu-Mo PH se ha adicionado Cu y Mo (3 y 2.5%), y pequeñas cantidades de niobio y titanio. En estos aceros el contenido de níquel es suficientemente elevado como para asegurar la existencia de austenita estable a temperatura ambiente, y la precipitación de los compuestos intermetálicos es desencadenada por el calentamiento de la austenita a temperaturas alrededor de los 750°C.

En casi todos los aceros martensíticos se ha disminuido el contenido de níquel hasta 4% aunque en algún caso todavía se llega a emplear 7 y 8% de Ni. En este grupo se aumenta el fósforo a 0.10 – 0.20%. Al 17-4PH se añade 3.2%Cu y un poco de niobio, y al 17-7Ti PH (W) se añade Ti = 0.7% y Al = 0.2%. El primer acero comercialmente disponible de esta clase, fue el inoxidable W (635), puesto en el mercado en 1946, seguido por el 17-4PH (630). Estos dos aceros tienen una estructura similar básicamente martensítica (cordones de ferrita, generalmente menor al 10%, en una matriz martensítica) de bajo carbono (cerca del 0.05%C). La dureza de la martensita templada de estos aceros es mucho menor que la de un acero martensítico 410 debido a la sustancialmente menor cantidad de carbono que además se encuentra como un carburo de titanio en el W y de colombio en el 17-4PH. Por esta razón, estos aceros son verdaderamente trabajables en esta condición y son usualmente maquinados en este estado. El tratamiento de envejecimiento es realizado a relativamente bajas temperaturas (480 a 590C), por lo cual no aparece ninguna distorsión.

ACERO	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	Otros
17-4PH	0.04	0.40	0.50	16.50	4.25	...	0.25 Cb 3.60 Cu

Tabla 2.1 Composición nominal del acero inoxidable 17-4 PH, % en peso.

Como resultado de las investigaciones que se hicieron durante la segunda guerra mundial, se diseño un nuevo grupo de aceros inoxidables con características de endurecimiento por precipitación. La primera de estas clases no estándar de aceros inoxidables, 17-7 PH, estuvieron disponibles desde 1948.

Estos aceros se tratan generalmente con un recocido en acería y se surten en esa condición. Después de formados, se envejecen para alcanzar el valor en dureza y resistencia deseados. Estos aceros pueden tener también elementos como cobre y aluminio, que tienden a formar precipitados coherentes.

Acero	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	Otros
17-7 PH	0.07	0.70	0.40	17.0	7.00	...	1.15 Al

Tabla 2.2 Composición nominal del acero inoxidable 17-7 PH, % peso.

En los aceros semiausteníticos se observa que al 17-7Al PH se añade 1.15%Al. En los AM 350 y AM 355, se añade 2.5% Mo y 0.10%N. A los aceros 15-7Mo PH y 17-8Mo PH además de 1.15%Al, se añade 2.2%Mo. En los semiausteníticos se emplean bajos contenidos de fósforo generalmente inferiores a 0.020%.

La diferencia entre los aceros semiausteníticos y los anteriores es que el templado a temperatura ambiente, produce una estructura austenítica. Entonces, la martensita es eventualmente formada por uno de dos procesos:

1. **Incluye el enfriamiento del acero a temperaturas subcero, a las cuales la martensita se forma.**

2. **Incluye tratamientos térmicos de acondicionamiento que remueven el carbono de la solución en forma de carburos de cromo. Como resultado la temperatura M_s es alcanzada a temperatura ambiente o mayor. Para un tratamiento de acondicionamiento a 760°C la temperatura M_s es alcanzada entre 65 y 95°C, y la austenita**

transforma a martensita en el enfriamiento a temperatura ambiente. El tratamiento de acondicionamiento a 930-955°C requiere un enfriamiento cercano a -75°C para completar la transformación a martensita.

Los aceros endurecibles por precipitación martensíticos y austeníticos son directamente endurecidos por tratamiento térmico. Los semiausteníticos son provistos en un estado de austenita inestable, la cual es una condición trabajable que puede ser transformada a martensita antes del envejecimiento.

Propiedades de los aceros inoxidables PH

Además de su gran resistencia a la corrosión a temperatura ambiente y a elevadas temperaturas, las principales propiedades de este nuevo grupo de aceros son:

- **Muy alta resistencia a la tracción en caliente. Estos aceros tienen por ejemplo, a 450°C resistencias a la tracción del orden de 50 a 120 Kg/mm^2 en ensayos con duraciones variables de 100 a 1000 horas, y también tiene muy elevada resistencia a la fluencia a altas temperaturas. Estas propiedades permiten emplear con éxito estos aceros para la fabricación de alabes de turbinas y para otras piezas de motores de aviación y otras aplicaciones en las que los materiales deben trabajar a altas temperaturas.**

- **Elevada dureza, resistencia mecánica y límite de elasticidad a la temperatura ambiente. A 20°C la resistencia a la tracción de estos aceros, varía de 100 a 200 Kg/mm^2 aproximadamente, y algunos de ellos presentan en determinados estados de tratamiento, gran ductilidad, con unos valores de alargamientos y resiliencias muy elevados. Para conseguir estas propiedades, algunas de las cuales parecen estar en franca contradicción, ha sido necesario elegir composiciones muy precisas con tolerancias y límites muy estrechos, estudiadas y seleccionadas cuidadosamente en cada caso. Fue preciso combinar adecuadamente el contenido de los**

elementos que favorecen la estabilidad de la austenita como son el C, N, Ni, Manganeso y Cu con el contenido de los elementos que favorecen la estabilidad de la ferrita como son el Cr, Si, Al, Mo, Ti y Nb.

Como se acaba de indicar, con los nuevos aceros inoxidables no sólo se consiguen excelentes propiedades a elevadas temperaturas, sino que a la temperatura ambiente se pueden alcanzar resistencias variables de 100 a 200 Kg/mm^2 con buena tenacidad, siendo algunas de las características que se alcanzan francamente muy elevadas y muy superiores a las que normalmente se consiguen con los antiguos aceros inoxidables.

Las propiedades de los aceros PH martensíticos a temperatura ambiente y subcero son:

- El uso de los aceros grado PH puede permitir lograr una más alta resistencia a la cedencia que en los grados martensíticos convencionales. Al cambiar la temperatura de envejecimiento, las propiedades mecánicas pueden variarse y un intercambio entre resistencia y tenacidad puede ser establecida.

- La menor temperatura de envejecimiento resulta en la mayor resistencia y dureza, pero menor tenacidad. La más alta temperatura de envejecimiento baja la resistencia y provee tenacidad.

- Como tienen mayor contenido de cromo que los martensíticos estándar, su resistencia a la corrosión es superior.

- A causa de la ductilidad del material después del tratamiento de solubilización y templado, y por el subsiguiente endurecimiento en el envejecimiento, su fabricación (formado, maquinado) es facilitada.

Con los aceros semiausteníticos, al final, después del último tratamiento de endurecimiento por precipitación, se alcanzan muy elevadas resistencias y en unas etapas intermedias del proceso de

trabajado, tienen estructura austenítica a la temperatura ambiente. Con una ductilidad y alargamientos muy elevados, lo que permite la fácil laminación y conformación en frío del material. Esta combinación de propiedades es de un interés industrial extraordinario.

Los aceros inoxidables semi-austeníticos son fabricados y envejecidos entre 455 y 565°C para lograr las resistencias requeridas.

Los aceros inoxidables austeníticos endurecibles por precipitación debido a las más altas temperaturas de envejecido, pueden ser usados a temperaturas más altas que los otros grupos. La resistencia a la corrosión de estos aceros es inferior que la de los aceros inoxidables regulares austeníticos [29].

Los aceros inoxidables martensíticos endurecibles por precipitación, son el grupo mas ampliamente usado. La aleación básica es del tipo 630 (S17400), o 17-4PH. Un desarrollo del 17-4PH es el 15-5PH (S15500). Esta aleación es menos propensa a la formación de ferrita delta, lo cual es indeseable debido a que reduce la tenacidad transversal.

La resistencia a la corrosión del 17-4PH es regular, así que son más bien usados cuando es esencial una alta resistencia y dureza en un ambiente mediano o moderadamente corrosivo. La resistencia a la corrosión de los aceros inoxidables martensíticos endurecibles por precipitación es ligeramente mejor que la de los aceros regulares inoxidables martensíticos. Este material tiene poco Ni, pero contiene otros elementos de aleación que formarán finos precipitados de un compuesto intermetálico durante el envejecimiento o el revenido.

La aleación 17-4 PH no debe ponerse en servicio en ninguna aplicación bajo condiciones de tratamiento térmico de solución, porque su ductilidad puede ser relativamente baja y su resistencia a la formación de fisuras por esfuerzos corrosivos es deficiente. Además del incremento en resistencia y ductilidad, el envejecimiento también mejora tanto la tenacidad como la resistencia a los esfuerzos por corrosión.

En las tablas siguientes se presenta un condensado de las propiedades mecánicas más representativas de los aceros 17-4PH y 17-7PH.

ACERO	CONDICION	RESISTENCIA TENSIL LB/PG²	0.2% DE RESISTENCIA A LA CEDENCIA LB/PG²	ELONGACION EN 2 PG %	DUREZA ROCKWELL
17-7 PH	Recocido de solución	130,000	40,000	35	B 85
	TH 565 ºC♣	200,000	185,000	9	C 43
	RH 510 ºC♦	235,000	220,000	6	C 48
	CH 510 ºC♠	265,000	260,000	2	...

♣ Recocido de solución, recalentado a 760 ºC durante 90 min, enfriado en aire hasta la temperatura ambiente, y luego recalentado a 565 ºC por 90 min.

♦ Recocido de solución, recalentado a 955 ºC por 10 min, enfriado en aire, luego mantenido a -38 ºC, durante 8 hr, y seguido de un recalentamiento a 510 ºC por 1 hr.

♠Laminado en frío 60% y luego recalentado a 510ºC durante una hora.

Tabla 2.3 Propiedades mecánicas del acero 17-7PH forjado.

Las propiedades mecánicas del 17-7PH están en función del tratamiento térmico dado.

ACERO	CONDICION	RESISTENCIA TENSIL LB/PG²	0.2% DE RESISTENCIA A LA CEDENCIA LB/PG²	ELONGACION EN 2 PG %	RA %	DUREZA ROCKWELL
17-4 PH	Recocido de solución	150,000	110,000	10	45	C33
	H 480 ºC *f*	200,000	178,000	12	48	C44
	H 550 ºC *f*	170,000	165,000	15	56	C 38
	H 580 ºC *f*	165,000	150,000	16	58	C 36
	H 620 ºC *f*	145,000	125,000	19	60	C 33

f Recocido de solución, y luego recalentado a la temperatura indicada

Tabla 2.4. Propiedades mecánicas del acero 17-4PH forjado.

Las resistencias a la tracción que a la temperatura ambiente se llegan a alcanzar con estos aceros son: los austeníticos quedan con resistencias próximas a 100 Kg/mm^2. Los martensíticos con unos 150 Kg/mm^2. Los semiausteníticos con variables de 150 a 200 Kg/mm^2, y en algunos casos excepcionales empleando procesos de estirado en frío se llega a alcanzar algo superior a los 200 Kg/mm^2.

El envejecimiento permite compaginar una buena ductilidad con una alta resistencia y buena tenacidad, desafortunadamente el endurecimiento por precipitación de la aleación favorece la disminución de la resistencia a la corrosión y aumenta la susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno.

Se usan muchos de estos aceros inoxidables en aplicaciones de alta resistencia crítica donde la resistencia a la propagación de la fractura es de importancia extrema. Son elaborados por técnicas de fusión secundarias, tal como refusión electroretardada o en refusión de arco al vacío, para desarrollar una microestructura más limpia que tiene más grande resistencia a la fragilización a la fractura.

Los alabes de turbinas de vapor están hechas de aceros inoxidables AISI 403, 410 y 422 forjados (con contenidos de 12% Cr), y de acero inoxidable endurecido por precipitación como el 17-4PH.

TRATAMIENTOS TERMICOS

Por tratamiento térmico, se entiende el conjunto de operaciones de calentamiento, permanencia y enfriamiento de las aleaciones de metales en estado sólido con el fin de cambiar su estructura y conseguir las propiedades físicas y mecánicas necesarias.

Se tratan térmicamente no sólo las piezas semiacabadas (bloques, lingotes, planchas, etc.), con objeto de disminuir su dureza, mejorar la maquinabilidad y preparar su estructura para el tratamiento térmico

definitivo posterior, también las piezas terminadas y herramientas, con el fin de proporcionarles las propiedades definitivas exigidas.

A consecuencia del tratamiento térmico se puede variar en amplios límites las propiedades de las aleaciones, tales como la dureza, el alargamiento, la resiliencia y la resistencia a la fractura.

La elevación de las propiedades mecánicas de los metales por medio del tratamiento térmico permite aumentar las tensiones admisibles y reducir el tamaño y peso de la pieza conservando o incluso aumentando su resistencia mecánica, seguridad y estabilidad de servicio [30].

Los principales factores que determinan el régimen de tratamiento térmico son la temperatura y el tiempo; por lo tanto cualquier régimen de tratamiento térmico se puede representar gráficamente en función de la temperatura y el tiempo, fig 2.3.

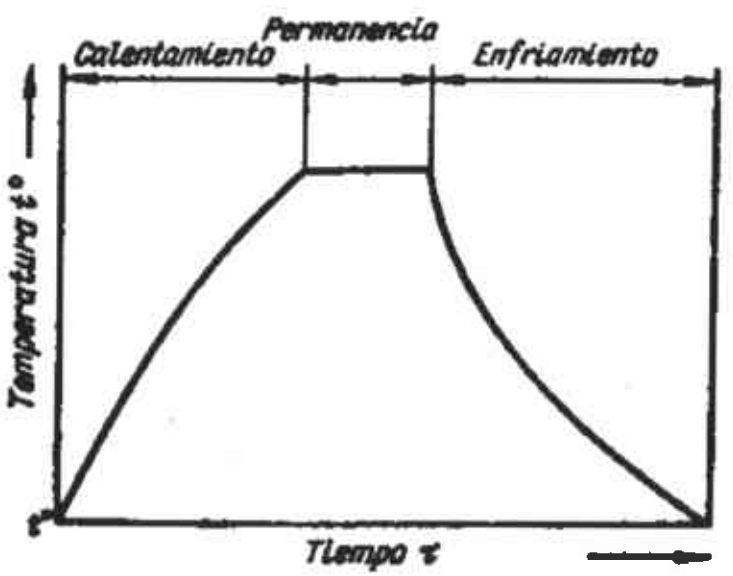


Figura 2.3. Esquema de tratamiento térmico del acero

RECOCIDO

El recocido de los aceros es un tipo de tratamiento térmico, que consiste en el calentamiento del metal hasta una determinada temperatura, permanencia a esta temperatura, y posterior enfriamiento lento. El fin del recocido de los aceros es la obtención de una estructura equilibrada, la eliminación de las propiedades mecánicas y tecnológicas.

Existen diferentes tipos de recocido:

a) completo
b) incompleto
c) isotérmico
d) recocido para obtener perlita globular
e) de difusión
f) de recristalización

NORMALIZADO

Se denomina normalizado de los aceros al calentamiento por encima de la línea *GSE (diagrama Hierro-Carburo de Hierro)* en 30-50^{0}C|, permanencia a esta temperatura, lo mismo que durante el recocido, y enfriamiento posterior al aire. El normalizado refina los granos de perlita, deshace la red de cementita en los aceros hipereutectoides y eleva las propiedades mecánicas de los aceros.

En la construcción de maquinaria moderna el normalizado está más extendido que el recocido, ya que es de mayor rendimiento y da resultados mejores que el recocido.

TEMPLE

El objetivo del temple es el de obtener una alta dureza o solidez en la pieza. Al templar la austenita obtenida a consecuencia del calentamiento del acero hasta la temperatura de temple, se sobrenfría

hasta la temperatura necesaria y se transforma en martensita, troostita o sorbita.

En este caso, el calentamiento del acero se efectúa lo mismo que durante el recocido, de acuerdo con un régimen dado.

Es deseable que el medio de enfriamiento para el temple enfríe con rapidez en la zona de temperaturas donde la austenita tiene poca estabilidad (600-550^{0}C), y con lentitud en las zonas de temperaturas de la transformación martensítica (330-200^0) para que no se originen tensiones.

Para templar las piezas hechas de acero al carbono, con alta velocidad crítica de temple, se utiliza corrientemente agua.

En la practica se aplican varios procedimientos de temple, según la composición del acero, la forma de la pieza y la dureza que se necesita.

Con relación a la temperatura de calentamiento, el temple se divide en completo e incompleto. El *temple completo* se aplica para obtener, con el calentamiento del acero por encima de *GSE*, el estado monofásico, de austenita, y transformarla luego en estructura de martensita. El temple incompleto se aplica para obtener el acero por encima de la línea *PSK*, pero inferior a la línea *GSE*. Como consecuencia del enfriamiento a la velocidad crítica de temple, en los aceros hipoeutectoides, la martensita con inclusiones de la cementita secundaria.

Según las condiciones de enfriamiento, el temple puede ser:

1. **En un solo medio de enfriamiento**
2. **Interrumpido**
3. **Por etapas**
4. **Isotérmico**

REVENIDO

Es la operación final del tratamiento térmico; del modo de realizarlo dependen las propiedades de las piezas térmicamente tratadas. Los factores fundamentales del revenido de los aceros son: la temperatura de calentamiento y la duración de permanencia a esta temperatura.

El objetivo del revenido consiste en eliminar parcial o completamente las tensiones internas, reducir la dureza y elevar la resiliencia.

TRATAMIENTO TERMOQUÍMICO DE LOS ACEROS

El tratamiento termoquímico por difusión, consiste en eriquecer las capas superficiales de la pieza de acero con elementos:

- **Carbono (cementación)**
- **Nitrógeno (nitruración)**
- **Carbono y nitrógeno (carbo-nitruración),**
- **Aluminio (calorización)**
- **Cromo (cromado)**
- **Etc.**

Estos tratamientos son utilizados para elevar la resistencia al desgaste, la resistencia a la corrosión y otras propiedades. El tratamiento termoquímico se hace a temperaturas y en medios tales, que hagan posible que el elemento que se difunde sea capaz de separarse en estado atómico químicamente activo.

Durante el tratamiento termoquímico tienen lugar los siguientes procesos:

1. **La formación por disociación de algunos compuestos del elemento que se difunde en estado atómico**
2. **La absorción de los átomos del elemento que se difunde por la superficie del acero**
3. **Difusión de los átomos del elemento hacia el interior de la pieza.**

TRATAMIENTOS TÉRMICOS DE LOS ACEROS INOXIDABLES

Cuando el contenido de carbono de los aceros altos en cromo es elevado (aceros martensíticos), se puede calentar en la región γ y templar para producir martensita (fig. 3). También con un contenido más bajo de cromo, se puede producir martensita con solo 0.15% de carbono. A causa del alto contenido de aleantes, estos aceros tienen amplia templabilidad y, en algunos casos, sólo es necesario enfriarlos en aire para formar martensita, evitando fácilmente la formación de perlita y de bainita.

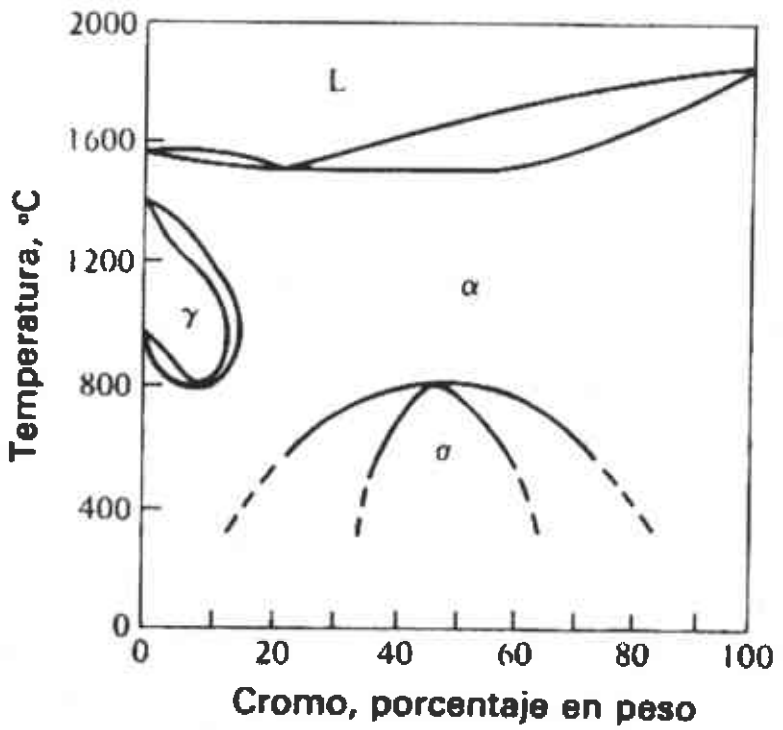


Fig. 2.3. Efecto de las aleaciones en la región γ del hierro.

En los aceros austeníticos se encuentran grandes cantidades de níquel y de cromo, como en el caso de los tipos familiares 18% Cr, 8% Ni. El níquel hace que se amplié el campo de la austenita hasta el punto de que la vuelve estable a la temperatura ambiente. Utilizando la sección horizontal del diagrama ternario hierro-níquel-cromo (fig. 4),

se muestran las fases que están presentes a 650°C (resulta más fácil utilizar esta temperatura para evitar las complicaciones de la transformación de austenita en los aceros de baja aleación, que ocurren a temperaturas más bajas). Se observa que la composición 18% Cr, el 8% Ni está cercana a los limites entre las regiones $\alpha + \gamma$ y γ.

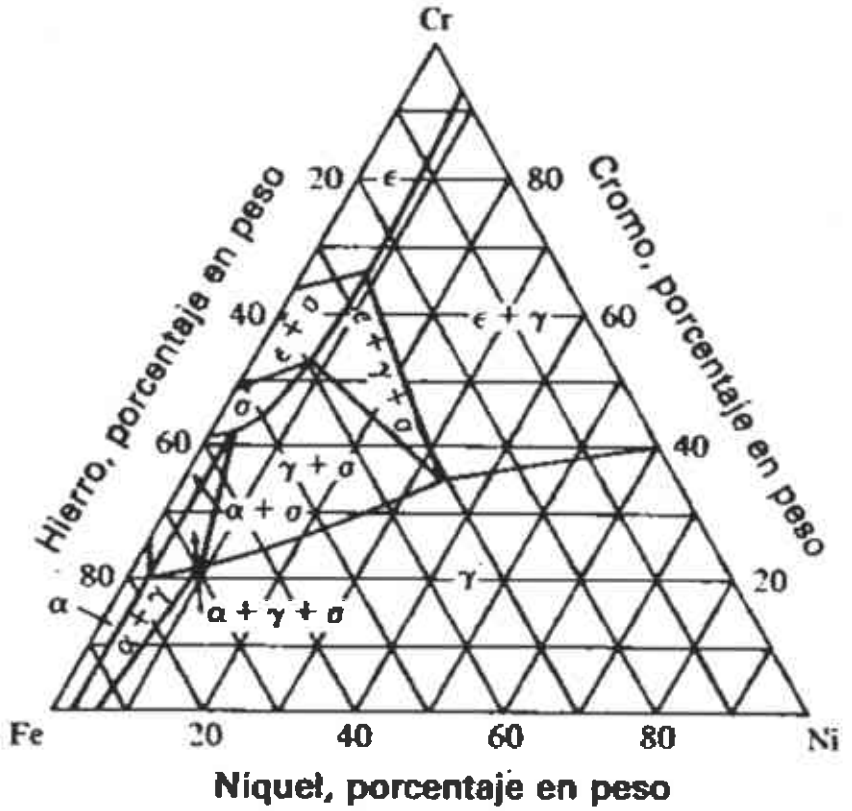


Figura 2.4 Diagrama de fase ternario hierro-níquel-cromo a 650 °C.

Los aceros inoxidables endurecibles por precipitación (PH), deben sus propiedades al endurecimiento por solución sólida, al endurecimiento por deformación, al endurecimiento por envejecimiento y a la reacción martensítica. Se obtienen excelentes propiedades mecánicas aún con bajos contenidos de carbono.

Hay dos tipos de tratamiento térmico, y ambos son generalmente aplicables a cualquiera de los cuatro aceros de este grupo:

1. **Mantener a 955°C, enfriar a temperatura ambiente. Procesar. Enfriamiento subcero a –75°C, mantener 3 a 8 hrs. Envejecer entre 450 y 565 °C.**

2. **Mantener alrededor de 760°C de 1 a 3 horas, enfriar a temperatura ambiente y envejecer entre 450 y 565°C.**

En estos aceros el temple retiene la estructura austenítica, y antes del envejecimiento se aplica un tratamiento para la transformación de austenita metaestable en martensita. En este caso la martensita se puede obtener mediante un enfriamiento subcero o con la remoción de carbono en forma de carburos para que la temperatura de inicio de la transformación martensítica se eleve. Como también esta temperatura puede ser ajustada con la composición química, Sedriks [31] desarrolló la ecuación correspondiente:

$$M_s(°F) = 2160 - 66(\%Cr) - 122(\%Ni) - 2620(\%C + \%N) \qquad (1)$$

La fórmula se desarrolló empleando aceros con contenidos de cromo en el intervalo de 10 a 18%, níquel en el rango de 5-12.5%, y carbono más nitrógeno entre 0.035-0.16%.

Puesto que en los aceros austeníticos el endurecimiento es activado por la elevación de la temperatura de precipitación de los compuestos intermetálicos, entonces también elevando la temperatura de inicio de transformación a través del trabajado mecánico podría promoverse la transformación martensítica.

Cuando se necesitan máxima resistencia y resistencia a la corrosión, se utilizan los aceros inoxidables endurecibles por precipitación (17-7PH), y los aceros martensíticos envejecibles con 18% de níquel. En el tipo 17-7PH se hace un tratamiento por solución a 1050°C seguido por envejecimiento a 482 °C, lo que permite que el Ni_3Al y otros precipitados se formen a partir de la martensita, obteniéndose mayores resistencias con menores temperaturas de envejecimiento.

En los aceros martensíticos envejecibles el material se austeniza a 815 ^{0}C para disolver las fases precipitadas y luego, al enfriar, se forma la martensita blanda baja en carbono. En estas condiciones el material se puede trabajar o maquinar. Para fortalecer el material, se calienta la aleación a 482 ^{0}C, durante tres horas, lo cual causa envejecimiento, entonces, el endurecimiento se debe a precipitados de martensita y al envejecimiento, generando poca distorsión [32].

La aleación 17-4 PH, se trata mediante un tratamiento térmico de solución a 1040 ^{0}C, (1900 ^{0}F), seguido de un enfriamiento en aire con la resultante transformación de austenita a martensita. El envejecido se realiza recalentando en el intervalo de 480 a 620 ^{0}C (900 a 1150 ^{0}F), para dar lugar a un efecto de precipitación. La temperatura inferior da como resultado la más alta resistencia y dureza.

Las aleaciones 17-7 PH se tratan con un recocido de solución a 1065 ^{0}C (1950 ^{0}F), seguido de un enfriamiento en aire. Este tratamiento produce una estructura de austenita con aproximadamente del 5 al 20% de ferrita delta. En esta condición la aleación es suave y puede formarse fácilmente. Es posible contar con varias secuencias de endurecimiento. En la secuencia de revenido, endurecimiento (TH), la austenita se acondiciona recalentando a 760 ^{0}C (1400^{0}F), lo cual precipitará los carburos de cromo, reduciendo el contenido de carbono y cromo de la austenita y permitiendo la transformación en el enfriamiento. El enfriamiento se continúa hasta una temperatura inferior a 16 ^{0}C (60 ^{0}F) pero superior a 0 ^{0}C (32 ^{0}F), a fin de obtener la cantidad de martensita necesaria para los niveles de resistencia deseados. El envejecido generalmente se lleva a 565 ^{0}C, (1050 ^{0}F) para obtener la mejor combinación de resistencia y ductilidad, esta secuencia da mejor ductilidad, pero menor resistencia que otras secuencias.

En la secuencia TH, la austenita se acondiciona a 955 ^{0}C (1750 ^{0}F). Esta mayor temperatura resulta en más carbono en solución en la austenita y, por tanto, una tempertura M_s menor. La trasnformación a martensita se obtiene mediante un tratamiento bajo cero a -38 ^{0}C (–100 ^{0}F), con un subsecuente envejecimiento a 510 ^{0}C (950 ^{0}F). La aleación 17-7 PH también puede surtirse en la condición

de laminado en frío. Aquí la transformación se logra laminando en frío, y el tratamiento térmico se reduce a un simple envejecimiento a 510 ^{0}C, (950 ^{0}F). Aunque la resistencia aumenta considerablemente, la ductilidad se reduce y la capacidad de formado se limita. La 15-7MoPH es una modificación de la 17-7 PH para lograr alta resistencia, y requiere idénticos procedimientos de tratamiento térmico.

CAPITULO III

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Entre los diferentes métodos existentes para evaluar la susceptibilidad a la corrosión asistida por esfuerzo de los materiales metálicos, se eligió la técnica de deformación a velocidad de extensión constante, para identificar las condiciones apropiadas en las que se presenta este fenómeno de corrosión.

A continuación se presenta una descripción del equipo, material y procedimiento seguido en la realización de los experimentos.

Equipo

El equipo empleado en el desarrollo de las pruebas es listado a continuación:

- **Máquina para pruebas a velocidad de extensión constante (CERT).**
- **Celdas de corrosión (contenedoras del medio de prueba)**
- **Potenciostato / Galvanostato /ZRA**
- **Electrodo de referencia, de calomel ESC**
- **Multímetro digital DCV-20**
- **Termopar tipo K**
- **Microscopio metalográfico**
- **Microscopio electrónico de barrido**

Los variables que se utilizan en las pruebas de deformación a velocidad de extensión constante son los siguientes:

- **Elongación**
- **Carga**
- **Esfuerzo de cedencia**

- **Porcentaje de reducción de área**
- **Curvas de esfuerzo - deformación**

MAQUINA CERT (Constant Extension Test Rate)

Características generales:

- **Capacidad de carga de 10,000 lbs.**
- **Transductor de velocidad de desplazamiento lineal (L.V.D.T.)**
- **Controlador modular métrico CERT SC-12**
- **Celda de prueba**

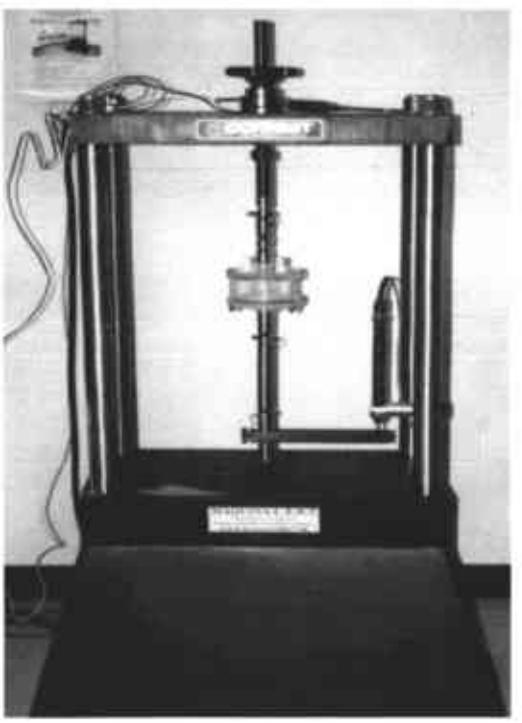


Fig. 3.1 Máquina CERT para ensayos a velocidad de extensión constante.

El gabinete de control provee la potencia necesaria, condiciones de señales, sistemas de control y las lecturas indicadas. La celda de carga normalmente está adaptada directamente al cabezal superior y permite medir adecuadamente la carga aplicada al espécimen. La prueba realizada en la máquina CERT,

permite también establecer el tiempo de inicio de agrietamiento, y mediante el transductor de velocidad de desplazamiento lineal, se obtiene la elongación del material de prueba. Con la ayuda de un termopar se logra tener las lecturas de temperatura dentro de la celda de prueba, el cuál está conectado al gabinete de control dando las mediciones respectivas .

Calibración

Para la calibración se cuenta con un sistema de ajustes para carga y extensión, de tal forma que se pueda poner en ceros el sistema al iniciar los ensayos y verificar la capacidad de la celda de carga con que cuenta el sistema. El transductor (LVDT) tiene 2.54 cm (1 pg) de longitud o carrera, la cual puede ser fácilmente monitoreada a través del sistema de adquisición de datos que se tiene instalado.

EQUIPO ELECTROQUÍMICO

En la fig. 3.2, se observa el equipo electroquímico utilizado para la medición, el cual consta de una computadora personal con el software requerido para la misma, que mediante una interfase de adquisición de datos procesa la información obtenida por el equipo de medición.

El equipo electroquímico consta de 8 canales de monitoreo, y tiene la característica de ser potenciostato/galvanostato/ZRA, utiliza también técnicas electroquímicas de CD y AC, además tiene la opción de tener sistemas de tres electrodos para conectarse a los especimenes. (un electrodo de trabajo, un auxiliar y referencia).

Fig. 3.2 Equipo de corrosión (Potenciostato/Galvanostato/ZRA).

El software utilizado en la técnica de ruido electroquímico permite realizar pruebas secuenciales, lo que facilita el monitoreo continuo de la experimentación, ofreciendo una mayor flexibilidad en su utilización.

Soluciones de prueba

Se emplearon tres soluciones de prueba, un medio estándar o patrón y dos soluciones con determinada concentración del contaminante previsto.

a) **Glicerina**
b) **Cloruro de sodio, NaCl [20% en peso], grado analítico**
c) **Una mezcla de Hidróxido de sodio, NaOH [20% en peso] y cloruro de sodio, NaCl [28% en peso]**

En todos los casos, la temperatura de prueba fue 90°C, todos los reactivos fueron grado reactivo y se empleó agua destilada en su preparación.

La figura 3.3, muestra el sistema utilizado para llevar a cabo el deaereado previo de los medios agresivos utilizados en los ensayos CERT. Utilizando para este fin, un gas captador de oxígeno, en este caso se utilizó nitrógeno, el cual se hacía fluir a través del medio durante un tiempo de una hora, posteriormente fue pasado a la celda de exposición experimental montada en la máquina CERT.

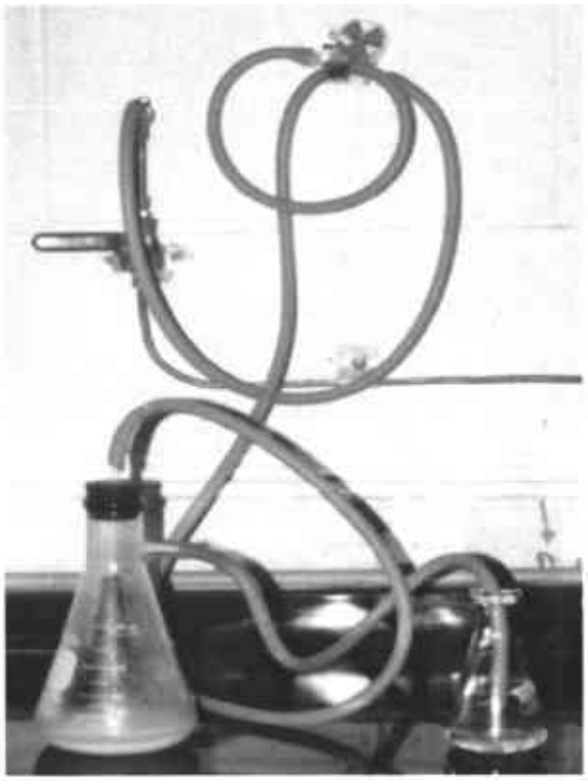


Fig. 3.3 Deaereado del medio agresivo

Material

El material empleado consistió de barras redondas de 1.27 cm (½ pg) de diámetro, de los aceros inoxidables especificados:

a) Acero endurecible por precipitación, 17-4 PH
b) Acero endurecible por precipitación, 17-7 PH

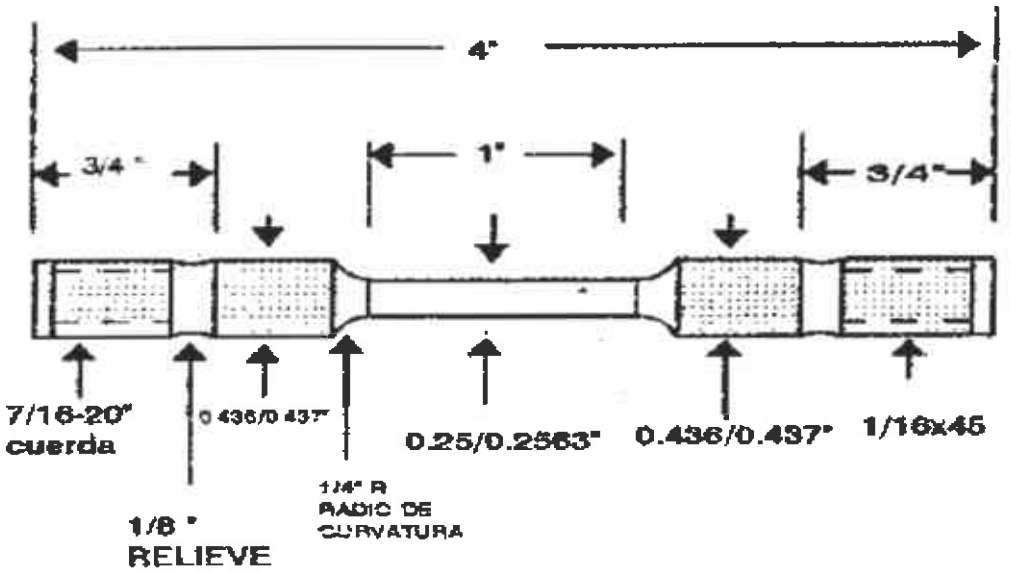


Fig. 3.4 Dimensiones del espécimen de prueba.

Las dimensiones de la probeta de ensayo son: 10.16 cm (4 pg) de longitud, cilíndricas, roscadas en sus extremos (ver figura 3.4). La zona de prueba tiene una sección típica de 2.54 cm (1 pg) de longitud, con un diámetro de 0.64 cm (0.252 pg).

Tratamientos Térmicos aplicados

Los distintos tipos de tratamientos térmicos aplicados a los especimenes, se seleccionaron de acuerdo con lo recomendado en la literatura y lo más típicamente aplicado en la práctica.

Los tratamientos térmicos aplicados a los especimenes se especifican en la tabla 3.1.

		Temperatura (°C)	Tiempo (hrs.)	Enfriamiento
17-4 PH	X1	620	4	Aire
	Homogenizado	1175	2	"
	Austenizado	1025	0.5	"
	Xa	565	4	"
	Xb	495	4	"
	Xc	480	1	"
17-7 PH	X1	620	4	"
	Homogenizado	1175	0.083	"
	Austenizado	760	1.5	"
	Xa	595	1.5	"
	Xb	580	1.5	"
	Xc	565	1.5	"

Tabla 3.1. Tratamientos térmicos aplicados a los especimenes.

En la figura 3.5 se muestra el tipo de horno empleado para la aplicación de los tratamientos, cuto intervalo de temperatura es de 20 a 1200 °C.

Fig. 3.5 Colocación de muestras a tratar térmicamente

Procedimiento de ensayo

En el diagrama de flujo siguiente se muestra el procedimiento de ensayo seguido.

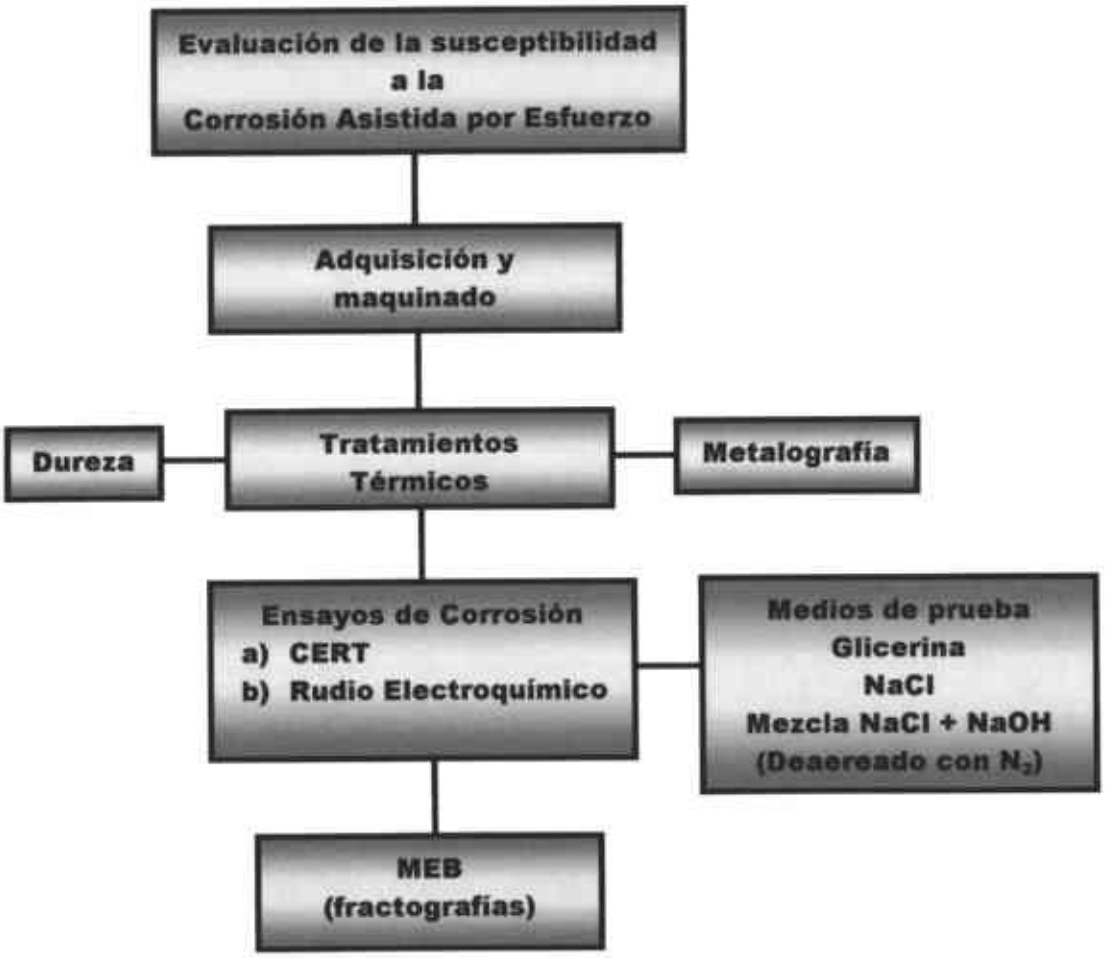


Fig. 3.6 Diagrama de flujo con el seguimiento de las pruebas realizadas en la experimentación

Adicionalmente a las pruebas de ensayo de corrosión se empleó microscopía electrónica de barrido para el análisis fractográfico,

y metalografía para la observación de las microestructuras obtenidas tras la aplicación de los tratamientos térmicos.

Para iniciar una prueba se realizó un desengrasado de la probeta con un solvente orgánico (acetona), en este caso acetona y un lavado con agua destilada, y posteriormente se toman las dimensiones utilizando un Vernier.

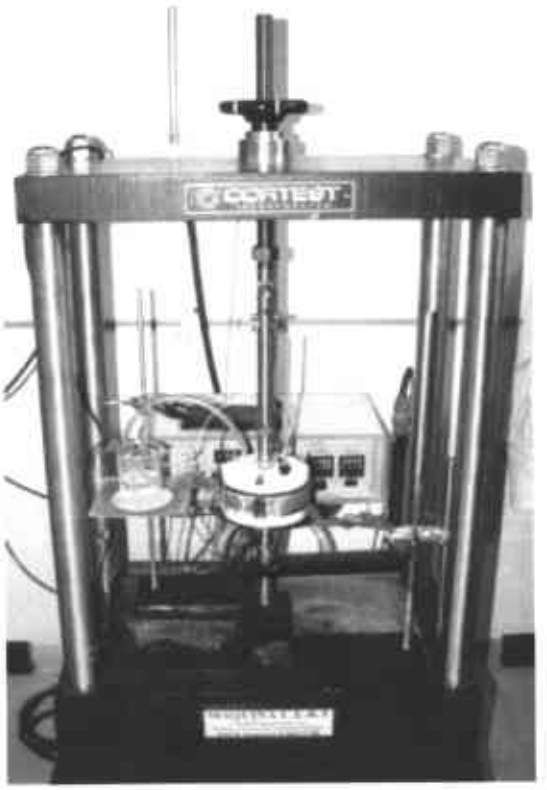


Fig. 3.7 Montaje experimental del ensayo para las pruebas CERT

Montaje:

- **La probeta se coloca en el centro de una celda de corrosión de acrílico mediante las mordazas de la máquina CERT.**
- **Se sella perfectamente utilizando empaques.**

- **Se introduce el electrodo de referencia y el auxiliar, realizando las conexiones eléctricas pertinentes, de igual forma se conecta el electrodo de trabajo al espécimen.**

- **Para el caso particular de la mezcla, es necesario establecer un puente salino para el electrodo de referencia, fig. 3.7.**

El gabinete de control esta conectado a una computadora que procesa los datos obtenidos del ensayo, y presenta las graficas esfuerzo-deformación.

En la tabla anexa se encuentran tabulados los parámetros de prueba empleados para cada uno de los ensayos.

Parámetros	
r.p.m.	580 rpm
velocidad de extensión	1×10^{-6} cm/seg.
Precarga	50 Kg.
intervalo de muestreo	60 seg.
Temperatura	90°C

Tabla 3.2. Parámetros de prueba CERT

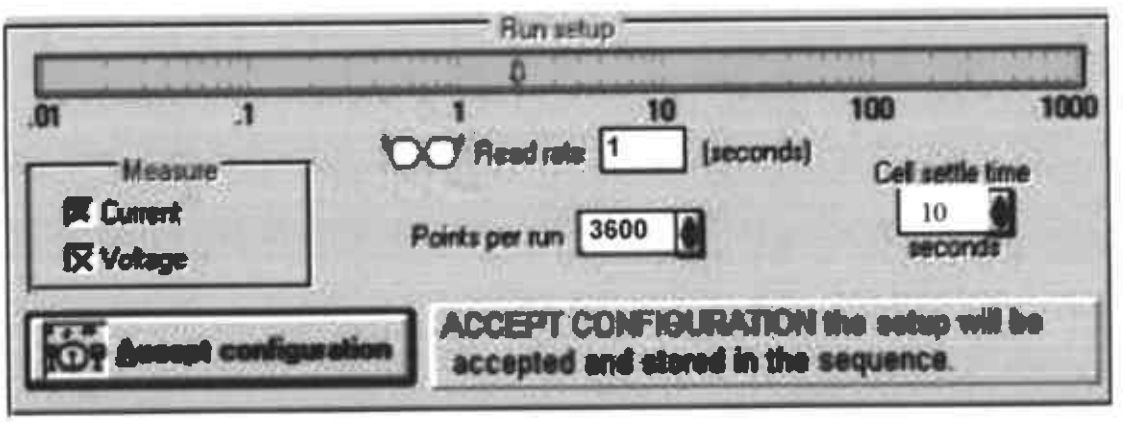


Fig. 3.8 Configuración de parámetros electroquímicos.

Para introducir los parámetros de la técnica de ruido electroquímico, se programa el software (fig. 3.8), y se establece la adquisición de datos a una velocidad de 1 seg y 3600 puntos por prueba/corrida.

CAPITULO IV

RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

Microestructuras

Una vez realizados los tratamientos térmicos programados, se metalografiaron los especimenes, y como resultado se obtuvieron las siguientes microestructuras para cada uno de los aceros.

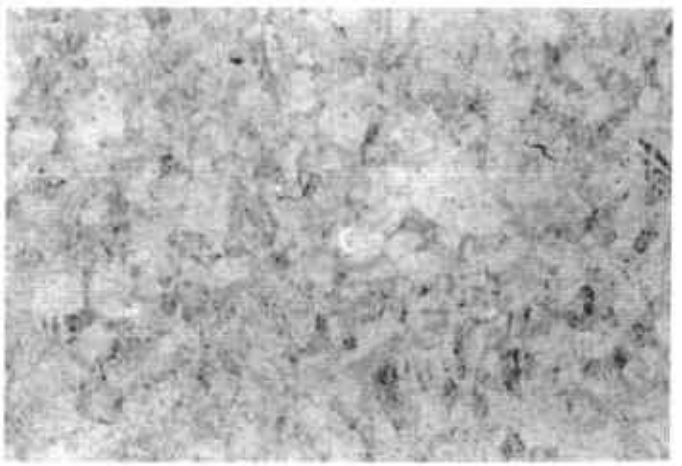


Fig. 4.1. Acero 17-4 PH con el tratamiento térmico X_1, 50X.

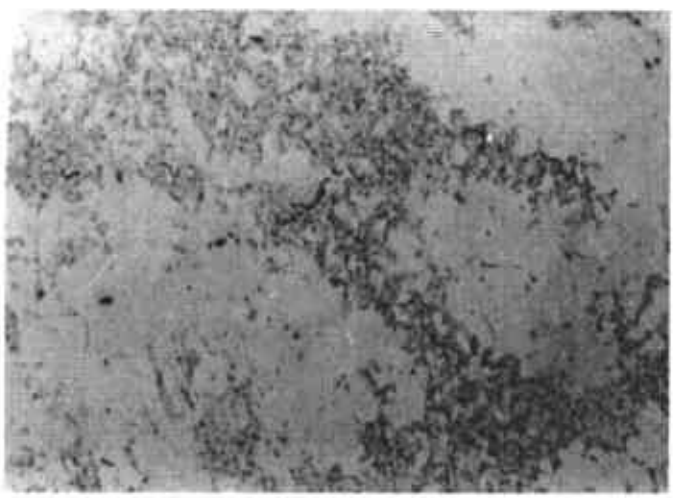


Fig. 4.2. Acero 17-7 PH con el tratamiento térmico X_1, 50X.

En la figura 4.1 se aprecia la microestructura del acero 17-4 PH, tratado térmicamente a una temperatura de 620 °C por un tiempode 4 hr y enfriado en aire. El ataque se realizó usando

vilella's. Se observa que la microestructura consiste de martensita revenida.

La microestructura del acero 17-7 PH, tratado térmicamente a una temperatura de 620 °C por un tiempo de 4 hr, y enfriado en aire, se observa en la figura 2. Para el ataque se usó también vilella's. Se observa la transformación de la fase austenítica (matriz) a martensítica y particulas de ferrita-δ.

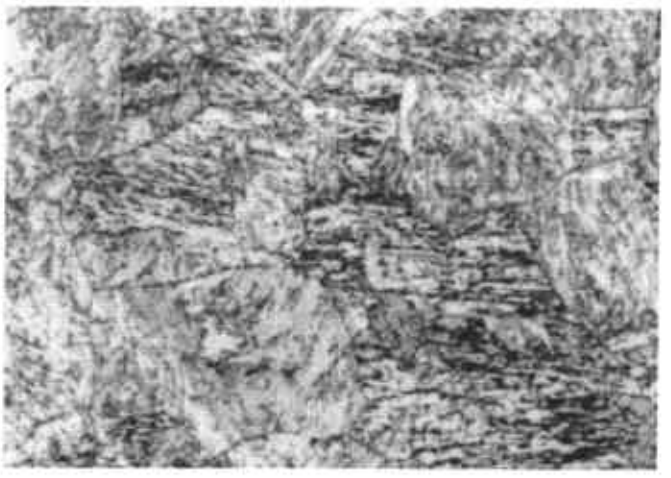


Fig. 4.3. Acero 17-4 PH con el tratamiento térmico Xa, 50X.

En el espécimen de acero 17-4 PH (figura 4.3), tratado térmicamente a una temperatura de 565 °C por un tiempo de 4 hr, y enfriado en aire, se aprecia una matriz martensítica. Ataque con vilella's.

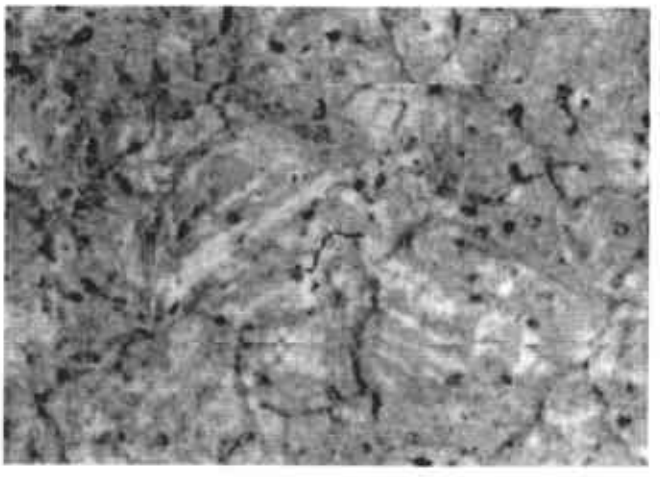


Fig. 4.4. Acero 17-7 PH con el tratamiento térmico Xa, 50X.

La microestructura del acero 17-7 PH, sometido a un tratamiento térmico a una temperatura de 595 °C, por un tiempo de 1.5 hr, y enfriado al aire, se puede observar en la figura 4.4. Revelado de la estructura empleando vilella's. Se observa una estructura martensitica y partículas dispersas de ferrita-δ.

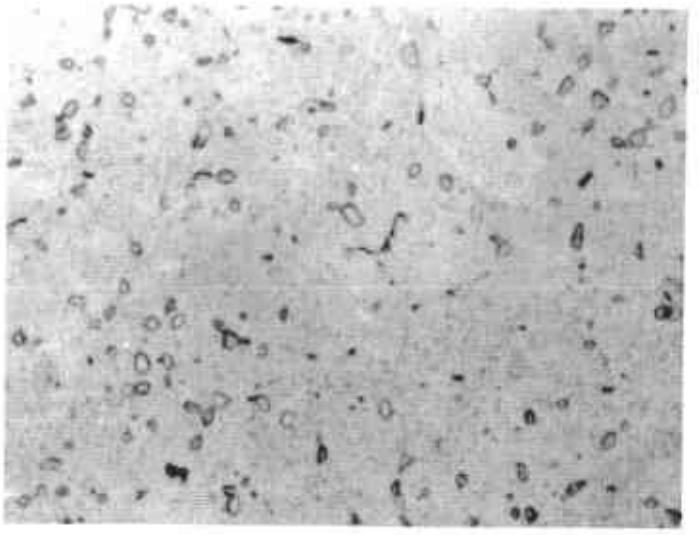


Fig. 4.5. Acero 17-4 PH con el tratamiento térmico Xb, 50X.

La microestructura de la figura 4.5 corresponde al acero endurecible 17-4 PH, tratado térmicamente a una temperatura de 495 °C por un tiempo de 4 hr, con enfriamiento en aire. Ataque realizado también con vilella's. Consta de partículas perfiladas de ferrita-delta (δ).

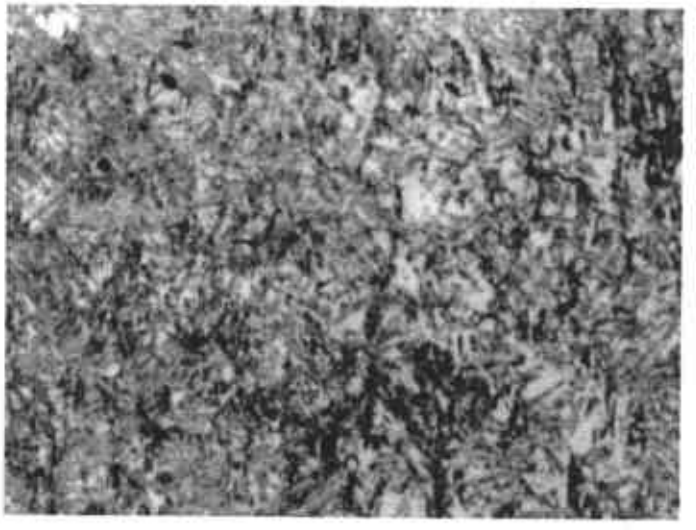


Fig. 4.6. Acero 17-7 PH con el tratamiento térmico Xb, 50X.

En la figura 4.6, se aprecia la microestructura revelada con vilella's en el acero 17-4 PH, tratado térmicamente a una temperatura de 580°C por un tiempo de 1.5 hr, y enfriado en aire. Dicha microestructura consiste de martensita revenida.

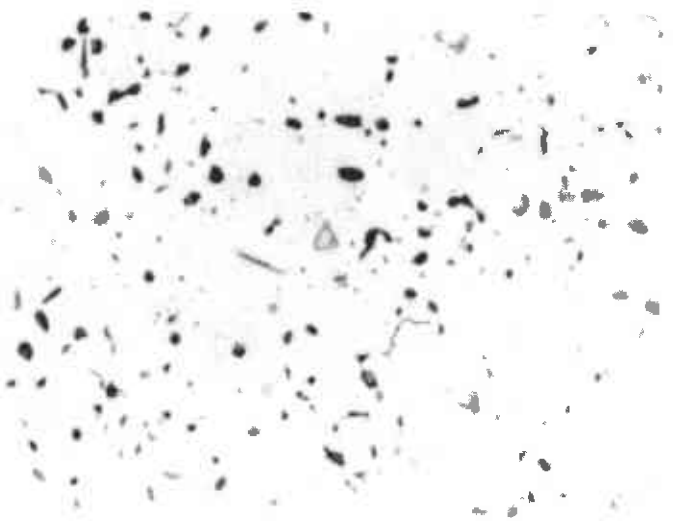


Fig. 4.7. Acero 17-4 PH con el tratamiento térmico Xc, 50X.

La figura 4.7 corresponde al acero 17-4 PH, tratado térmicamente a una temperatura de 480C por un tiempo de1hr, enfriado en aire, y atacado con vilella's. Se observan en su microestructura partículas perfiladas ferrita-delta (δ).

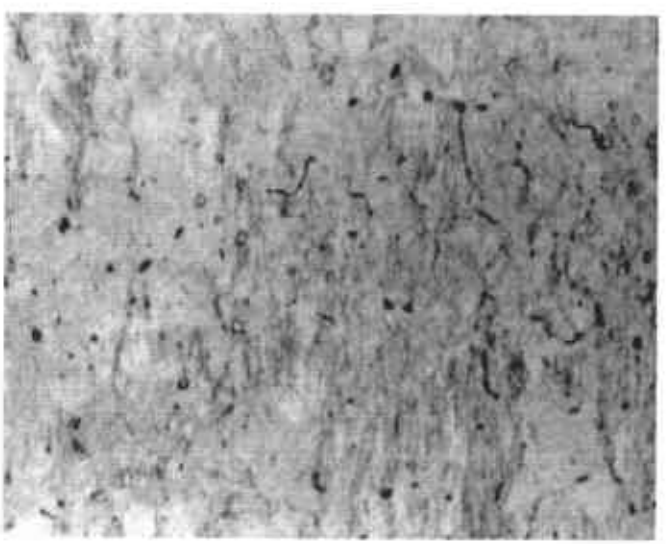


Fig. 4.8. Acero 17-7 PH con el tratamiento térmico Xc, 50X

La imagen de la figura 4.8 corresponde al acero 17-7 PH, sometido a un tratamiento térmico a una temperatura de 565°C, por un tiempo de 1.5 hr, enfriado al aire, y atacado igualmente con vilella's. Se nota una estructura martensítica, con cadenas de ferrita-δ.

Dureza

Los resultados obtenidos del ensayo de dureza Rockwell realizado en cada uno de los especimenes tratados, se encuentran condensados en la tabla 4.1.

Acero	Espécimen	TT*	Dureza Rockwell HRC				
			1	2	3	Centro	Promedio
17-4PH	1	X1	22	23	20	25	22
	2		24	25	23	29	25
	1	X4a	25	29	27	25	27
	2		29	28	26	29	28
	1	X4b	29	28	28	29	29
	2		29	30	30	28	29
	1	X4c	32	32	33	31	32
	2		30	31	31	31	31
17-7PH	1	X1	29	30	30	29	30
	2		27	28	28	29	28
	1	X7a	33	35	34	33	34
	2		33	36	33	31	33
	1	X7b	35	34	35	35	35
	2		33	32	35	34	34
	1	X7c	35	36	36	36	36
	2		36	36	37	36	36

*** TT Tratamientos térmicos**

Tabla 1. Durezas obtenidas en los aceros tratados.

El efecto de los tratamientos térmicos se ve reflejado en los datos obtenidos. Como se puede observar en la tabla 4.1, para ambos aceros se obtuvo mayor dureza conforme se disminuía la temperatura del envejecido, lo cual es congruente con los datos reportados en la literatura.

El acero 17-4 PH con el tratamiento X1, muestra una dureza de aproximadamente 23 RC en promedio, mientras que en el caso del 17-7 PH con ese mismo tratamiento, se obtuvo una dureza de 29 RC en promedio.

Con el endurecimiento por precipitación a 480°C (17-4PH) y 565°C (17-7PH), se alcanzaron las durezas más altas, de 31 RC en el primero y de 36 RC en el último.

Ruido electroquímico y Ensayos CERT

Simultáneamente con la realización del ensayo en la CERT, se fue monitoreando el comportamiento electroquímico de los especímenes, para ello se empleó la técnica de ruido.

El monitoreo fue continuo, lo cual permite tratar de encontrar el grado de compatibilidad entre los resultados de ambas técnicas, así como identificar respuestas simultáneas que se puedancorrelacionar y proporcionar información alguna respecto al fenómeno que se está llevando a cabo.

En las figuras que se encuentran a continuación se presentan las curvas esfuerzo – deformación obtenidas para los diferentes especímenes ensayados en la prueba CERT, así como las series de tiempo de ruido electroquímico obtenidas durante la realización de los mismos.

Se presentan dos series de tiempo por espécimen, de corriente y de potencial, cada una iniciando al momento de arrancar la prueba CERT, y concluyendo en el momento en que se presentó la falla de la pieza.

En la figura 4.10 se presentan las gráficas correspondientes al acero 17-4PH tratado a 620°C y evaluado en glicerina. Se pueden apreciar en la serie de tiempo de potencial, al inicio de la prueba se observan transitorios anódicos muy grandes, que posteriormente cambian de tendencia justamente en lo que ya sería la zona plástica de la curva esfuerzo-deformación, y posteriormente vuelven a abatirse.

Este comportamiento se ve reflejado de igual forma en la serie de tiempo en corriente. En la zona de fluencia no se presentan cambios muy relevantes en el potencial, sino hasta cerca del punto de falla donde se ve un descenso de potencial nuevamene.

La demanda de corriente en la serie corriente-tiempo se va disminuyendo paulatinamente hasta el punto de ruptura del material.

La fractura de este especímen fue del tipo copa – cono, dúctil, como era de esperarse fig. 4.11.

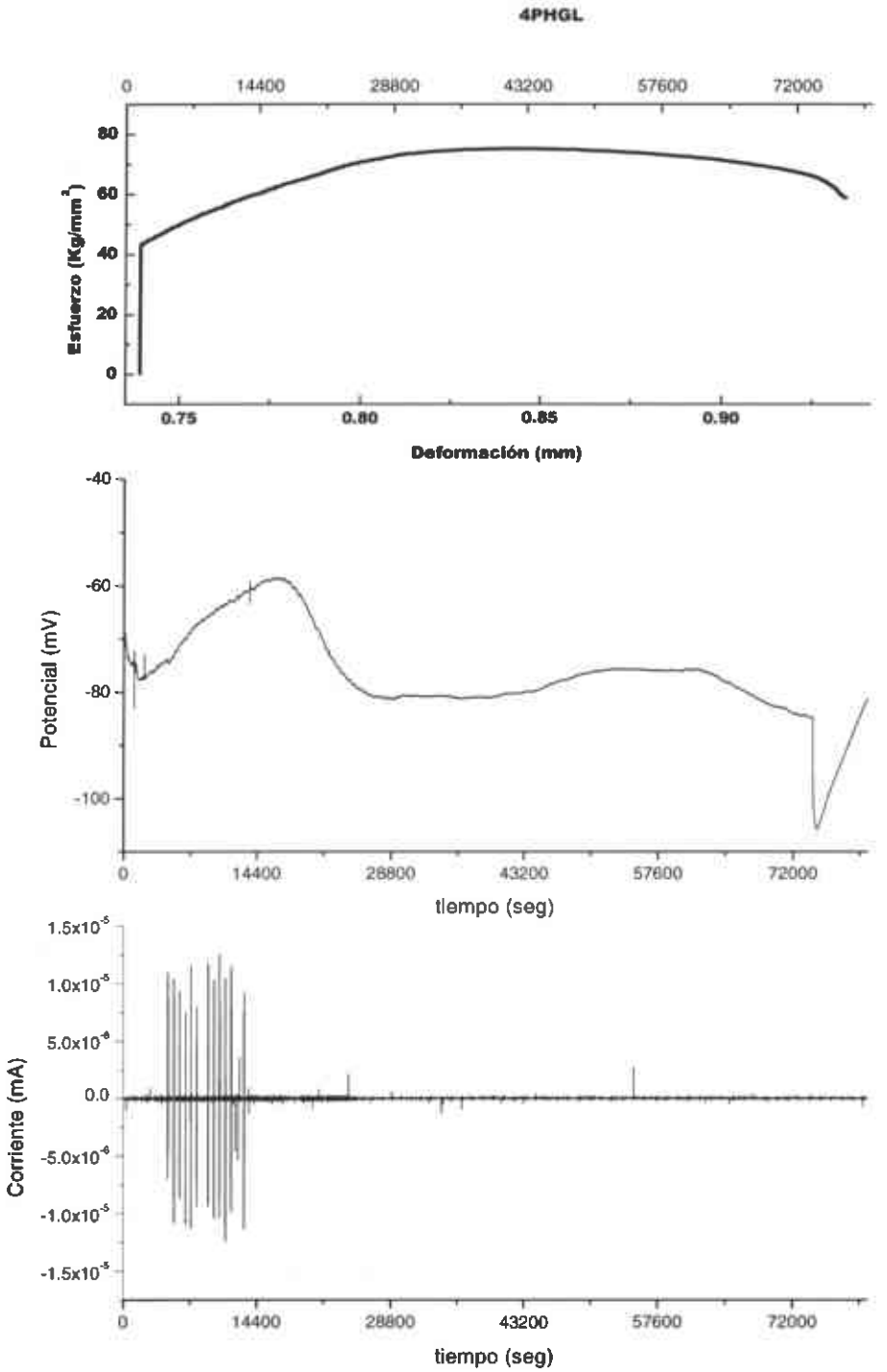
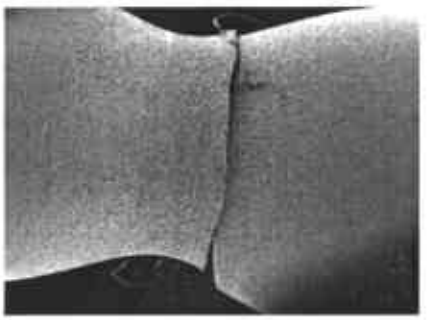
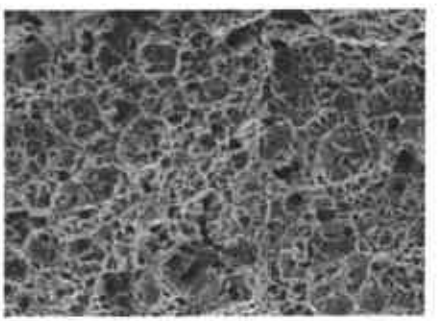


Figura 4.10. Curva esfuerzo deformación y series de tiempo del acero 17-4PH, tratado a 565 ^{0}C y ensayado con glicerina.



(a)

(b)



(c)

Fig. 4.11. Zona de falla y superficies de fractura del espécimen de acero 17-4PH tratado a 620°C y evaluado en glicerina. Zona de falla a) 22X, sección corta b) 30X, y c) 1500X.

Las series de tiempo del especímen de acero 17-4PH tratada a 620°C y expuesta a la solución NaCl (20%), figura 4.12, muestran que en la zona elástica de la prueba de tensión, se presenta un descenso en los potenciales, con transitorios anódicos, los cuales van disminuyendo en intensidad conforme se alcanza el punto de cedencia, y a partir de la cedencia se comienza un etapa de semiestabilización.

Más alla del punto de carga máxima, los transitorios comienzan a incrementarse en intensidad y frecuencia, con un aumento considerable en su amplitud.

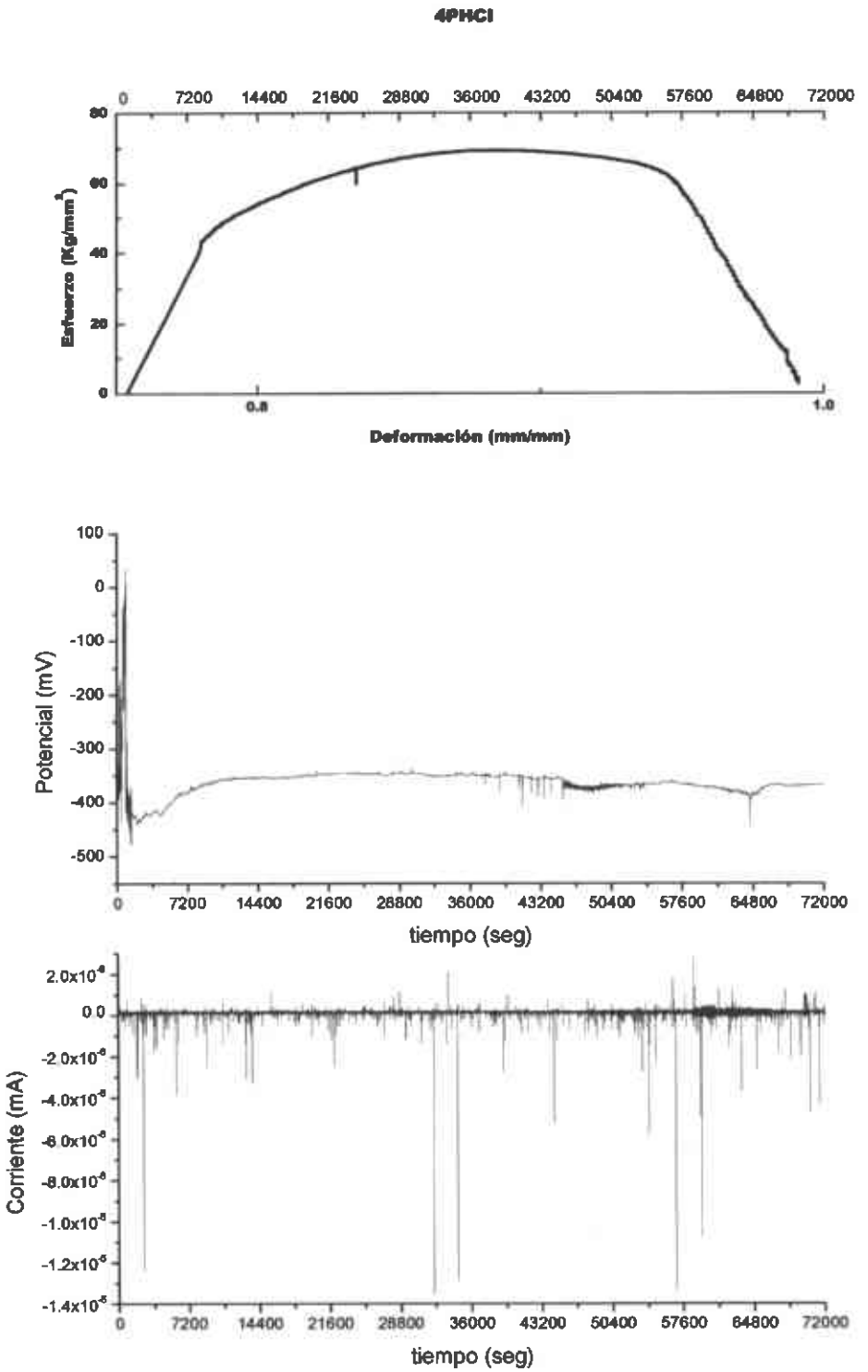


Figura 4.12. Curva esfuerzo deformación y series de tiempo del acero 17-4PH, tratado a 620 °C y ensayado con NaCl [28%].

Lo anterior podría estar relacionado con los agrietamientos secundarios radiales que se generaron en el especimen, como se puede observar en las fractografias de la figura 4.13.

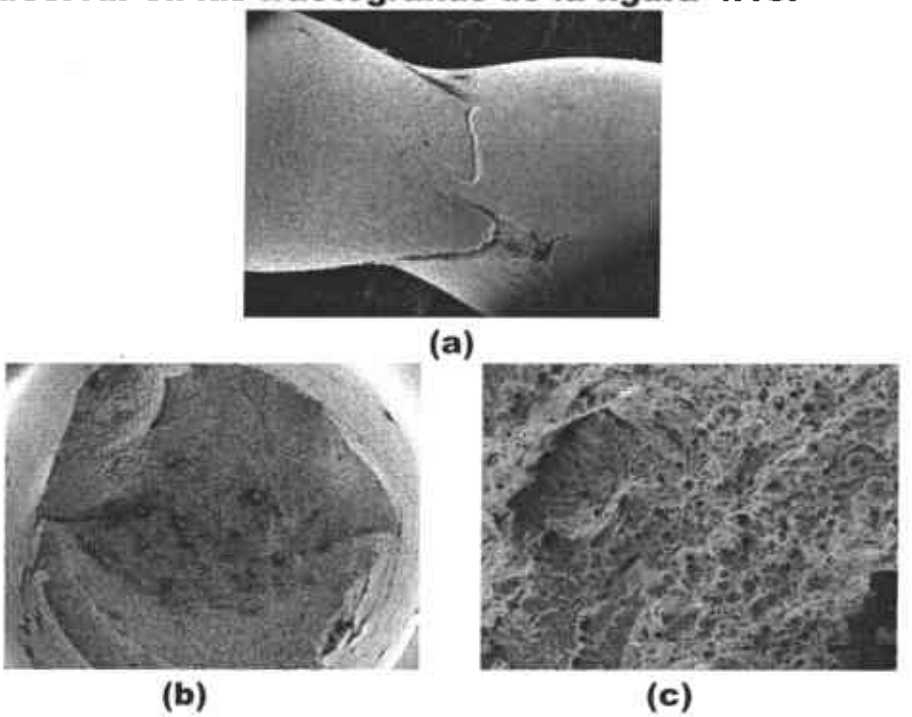


Fig. 4.13. Zona de falla y superficies de fractura del especímen de acero 17-4PH tratado a 620°C y evaluado en NaCl [28%]. Zona de falla a) 18X, sección corta b) 30X, y c) 1500X.

En esta pieza el esfuerzo último a la tensión (UTS) obtenido, es menor al del medio inerte, y la falla presentada es del tipo dúctil.

En las fractografías de este espécimen(fig. 4.13), se observa que la falla no es totalmente circunferencial, presentándose deslizamientos en diferentes puntos del cuello de estricción. En la fractografía a 1500X, se puede apreciar el fenómeno de coalescencia de microcavidades.

El intervalo del potencial de corrosión de la figura 4.14, mostró muy poca variación en la mayor parte del tiempo del ensayo, más sin embargo, se presentó demanda de corriente considerable en

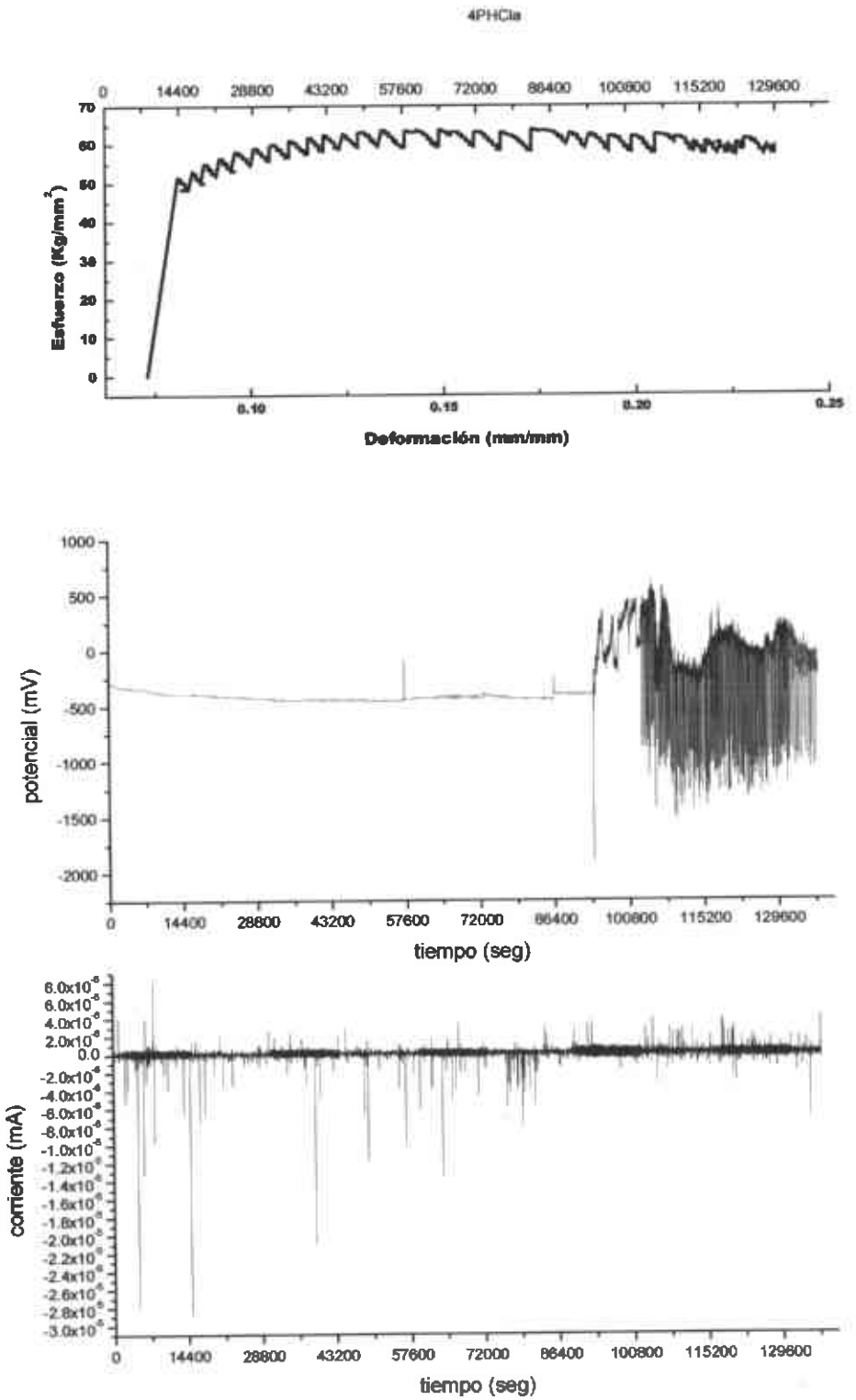


Figura 4.14. Curva esfuerzo deformación y series de tiempo del acero 17-4PH, tratado a 565°C y ensayado en NaCl [20%].

las últimas horas de la prueba, y fuertes fluctuaciones en el potencial.

Sin embargo después de la máxima carga se presentan fluctuaciones catódicas muy marcadas (figura 4.15), indicando que el sistema entró en un régimen de actividad diferente.

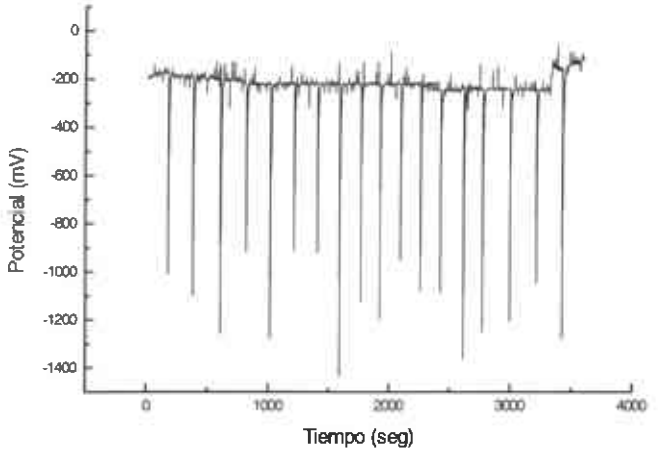


Fig. 4.15 Impulsos anódicos posteriores a la carga máxima en la muestra de acero 17-4PH evaluado en solución de NaCl.

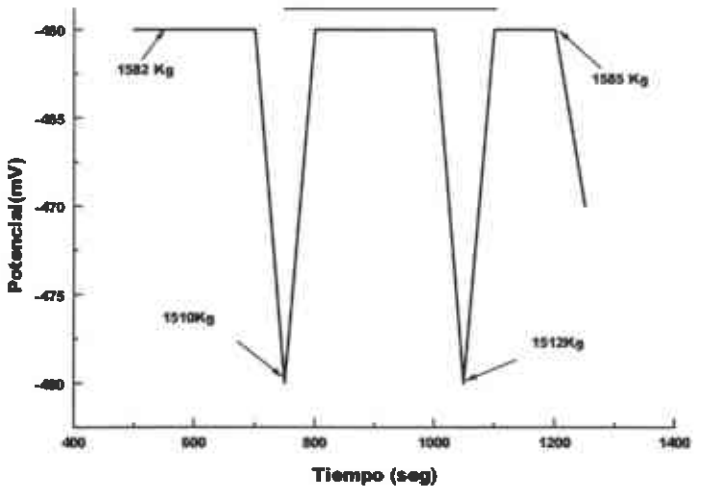


Fig. 4.16 Picos de potencial relacionados con la carga.

En el punto de ruptura se realizó un análisis más detallado de la serie de tiempo en potencial (fig. 4.16), se puede observar que cuando se presenta un incremento en el potencial, la carga

también aumenta, pero repentinamente el potencial vuelve a caer y conjuntamente hace lo mismo la carga.

Este ciclo se repite un buen número de veces, a partir de la carga máxima, mostrandose más marcadas al llegar al punto de falla de la muestra, esto genera en las curvas esfuerzo-deformación las áreas "dentadas", y por lo tanto podría relacionarse con la nucleación y/o crecimiento de las microgrietas en la pieza.

La figura 4.17, ensayada en NaCl [28%], muestra la apariencia de fractura del tipo copa-cono, presentando una fractura tipo dúctil, la fractura comienza en el centro de la probeta, donde se produce la reducción de área, de sección transeversal, también se observa en la periferia el borde de 45° aproximadamente, lo que le da la apriencia del borde tipo cono.

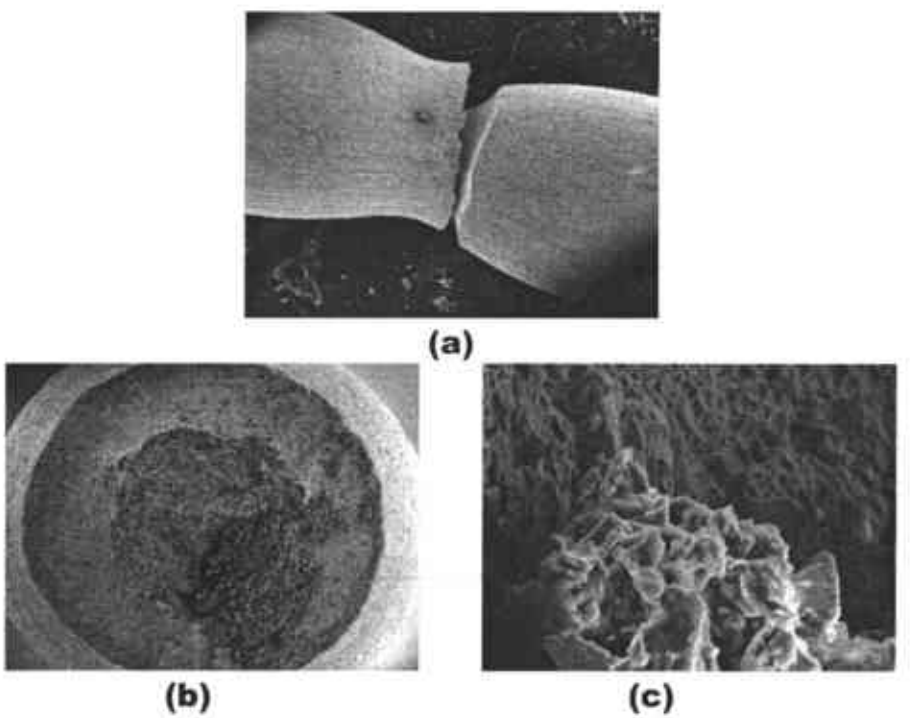


Fig. 4.17. Zona de falla y superficies de fractura del especímen de acero 17-4PH tratado a 565°C y evaluado en NaCl [28%]. Zona de falla a) 18X, sección corta b) 35X, y c) 1500X.

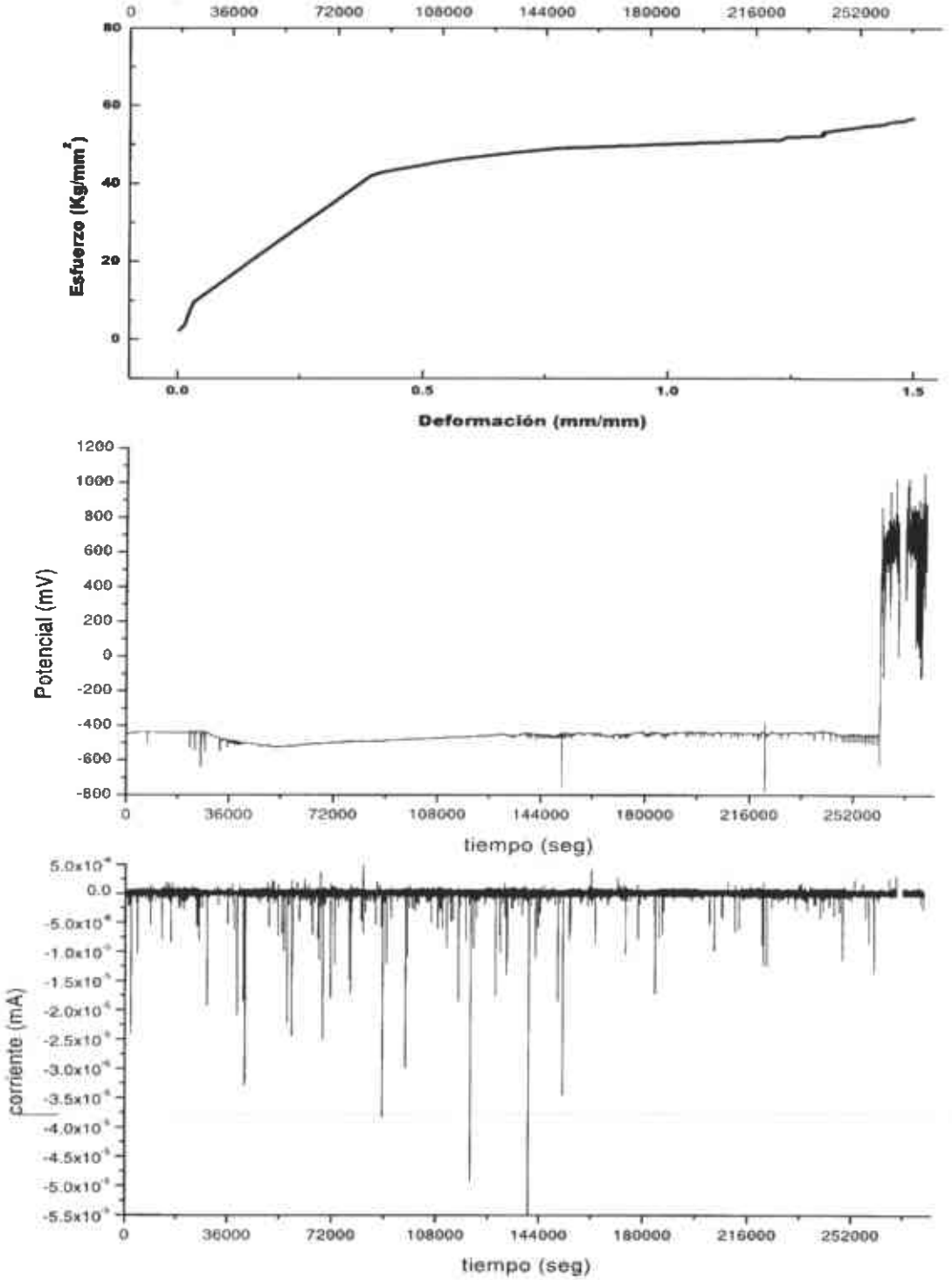


Figura 4.18. curva esfuerzo-deformación y series de tiempo del acero 17-4PH, tratado a 495°C y ensayado en NaCl [28%].

también aumenta, pero repentinamente el potencial vuelve a caer y conjuntamente hace lo mismo la carga.

Este ciclo se repite un buen número de veces, a partir de la carga máxima, mostrandose más marcadas al llegar al punto de falla de la muestra, esto genera en las curvas esfuerzo-deformación las áreas "dentadas", y por lo tanto podría relacionarse con la nucleación y/o crecimiento de las microgrietas en la pieza.

La figura 4.17, ensayada en NaCl [28%], muestra la apariencia de fractura del tipo copa-cono, presentando una fractura tipo dúctil, la fractura comienza en el centro de la probeta, donde se produce la reducción de área, de sección transeversal, también se observa en la periferia el borde de 45° aproximadamente, lo que le da la apriencia del borde tipo cono.

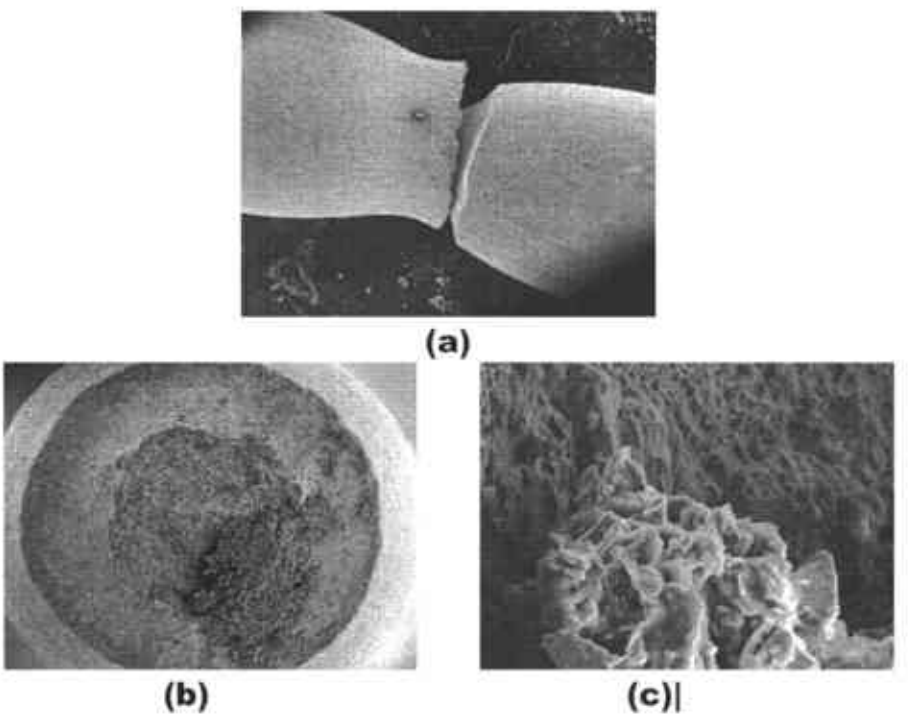


Fig. 4.17. Zona de falla y superficies de fractura del especímen de acero 17-4PH tratado a 565°C y evaluado en NaCl [28%]. Zona de falla a) 18X, sección corta b) 35X, y c) 1500X.

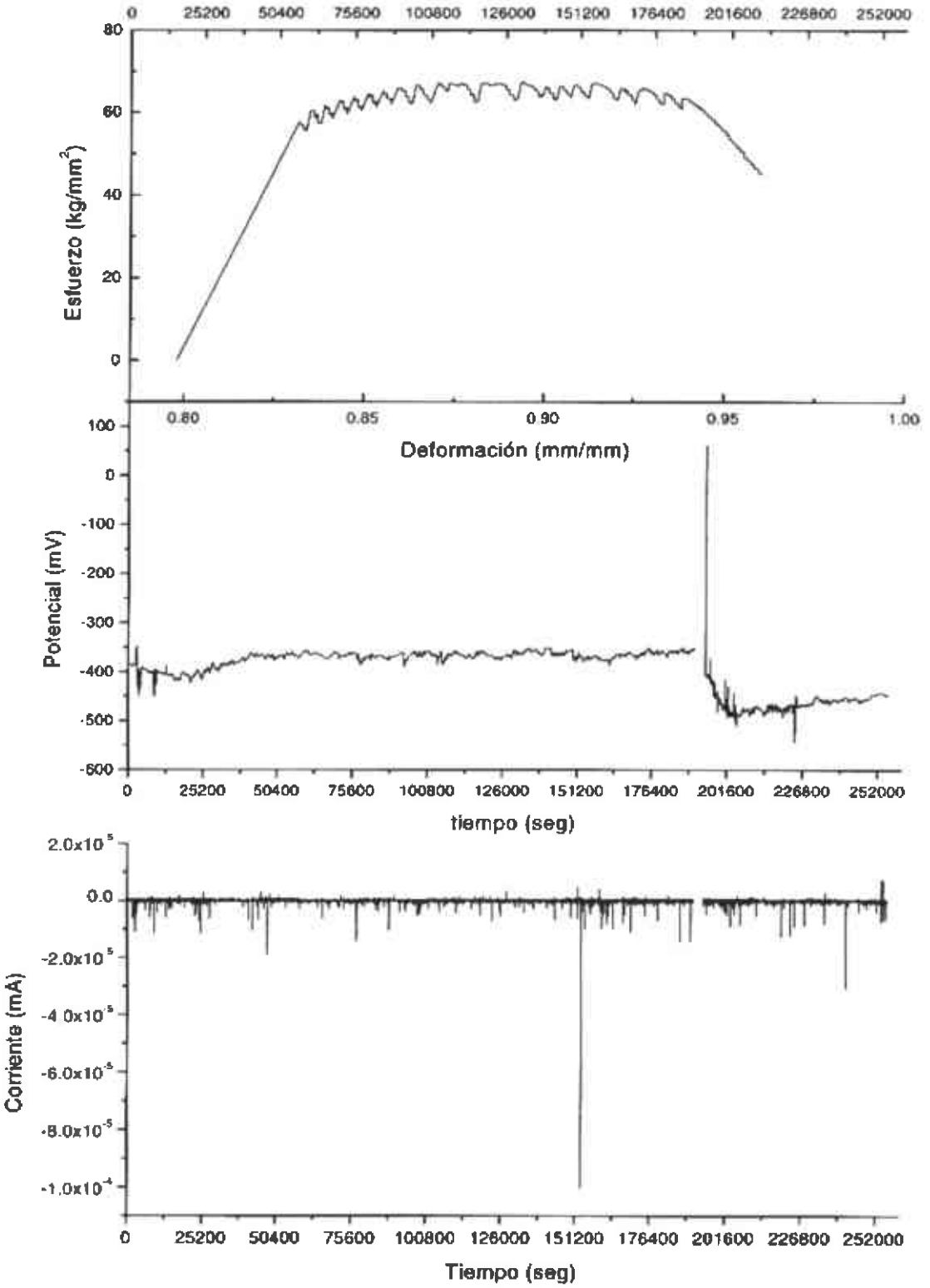
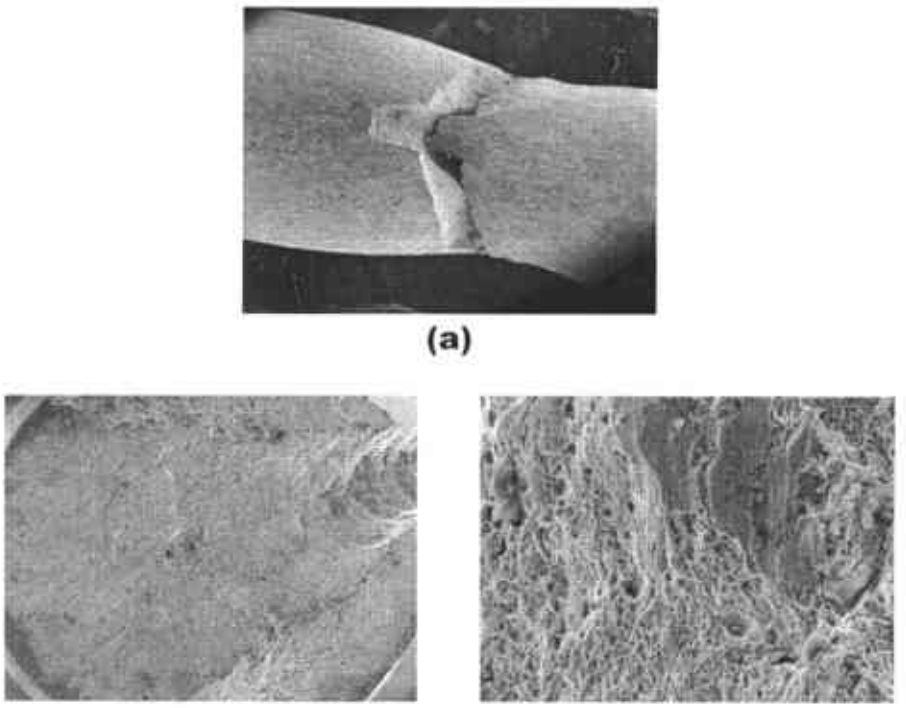


Figura 4.20 Curva esfuerzo-deformación y series de tiempo del acero 17-4PH, tratado a 480°C y ensayado en NaCl [28%].

La figura 4.21, muestra la fractografía obtenida, en general las fractografías del acero 17-4PH evaluado en NaCl [28%] con los diferentes tratamientos térmicos aplicados, coincidentemente se aprecia la falla tipo copa-cono (dúctil), observándose nuevamente la textura con hoyuelos típica de este tipo de fractura.



(a)

(b) **(c)**

Fig. 4.21. Zona de falla y superficies de fractura del especímen de acero 17-4PH tratado a 480°C y evaluado en NaCl [28%]. Zona de falla a) 18X, sección corta b) 30X, y c) 1500X.

El comportamiento del especímen de acero 17-4PH tratado a 495°C y evaluado en la mezcla de NaCl + NaOH (figura 4.22), muestra que el potencial casi no presenta transitorios a lo largo de la zona plástica, y su tendencia es a incrementarse paulatinamente tras el inicio de la fluencia, hasta llegar a la carga máxima, para luego volver a decaer.

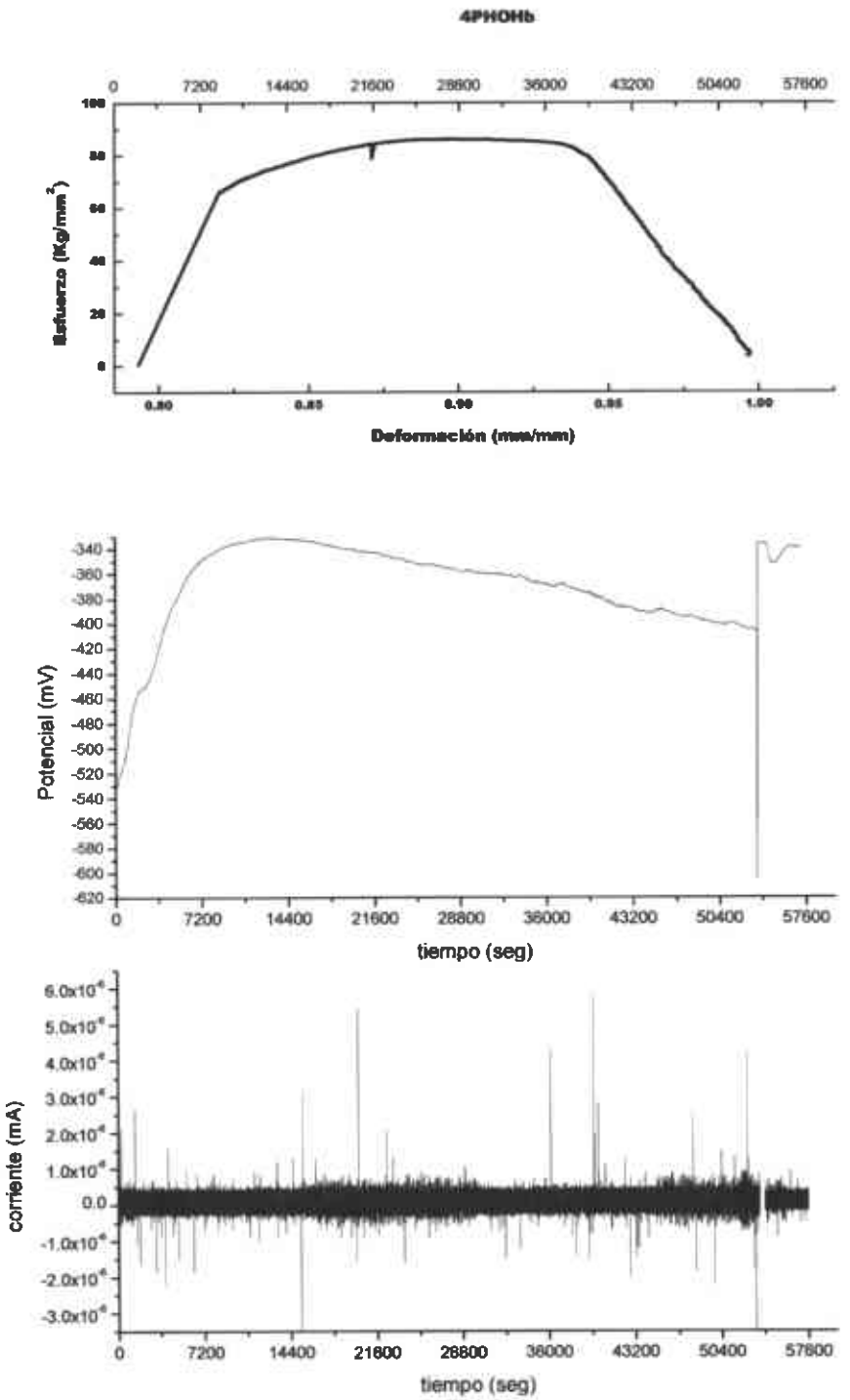
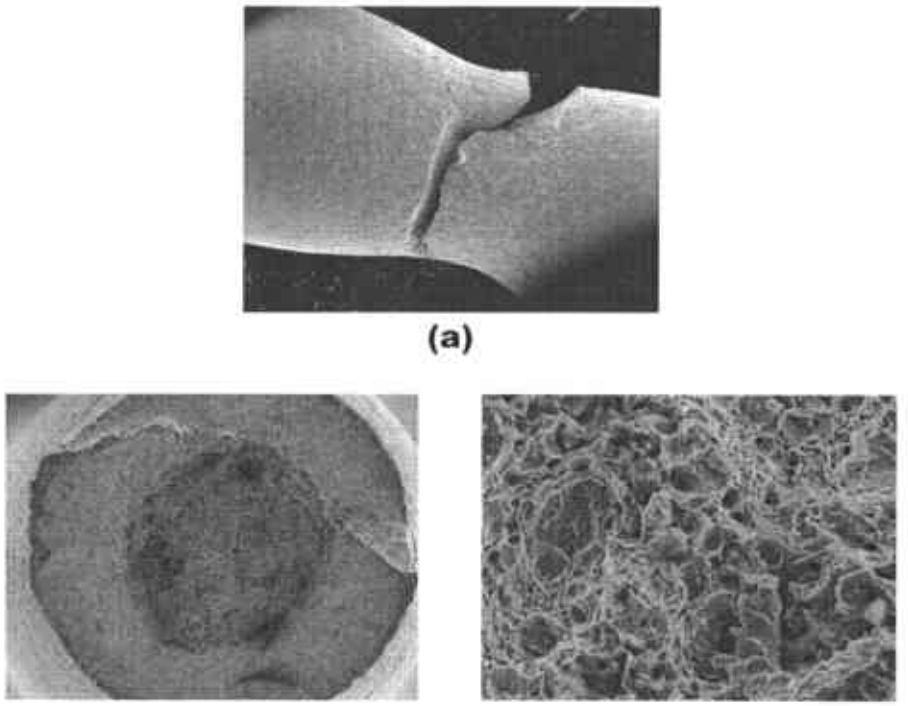


Figura 4.22. Curva esfuerzo deformación y series de tiempo del acero 17-4PH, tratado a 580°C y ensayado con la mezcla NaCl [28%] + NaOH [20%].

En la serie de tiempo en corriente se observa una demanda de corriente muy pequeña y con tendencia a permanecer constante.

En las fractografías de este especímen (figura 4.23), se nota la presencia de multiples grietas en toda la superficie externa de la zona de estricción.



(a)

(b) **(c)**

Fig. 4.23. Zona de falla y superficies de fractura del especímen de acero 17-4PH tratado a 495°C y evaluado en NaCl [28%] + NaOH [20%]. Zona de falla a) 18X, sección corta b) 33X, y c) 1500X.

En la figura 4.24, con el tratamiento térmico a 480°C, se aprecia como hay una notoria etapa de variación intensa previa a límite elástico del material. A partir de ese punto se nota una ligera tendencia creciente en los potenciales, hasta concluir en una etapa de inestabilidad también ligera, que va mermando o disminuyendo conforme se acerca a la zona de falla o ruptura.

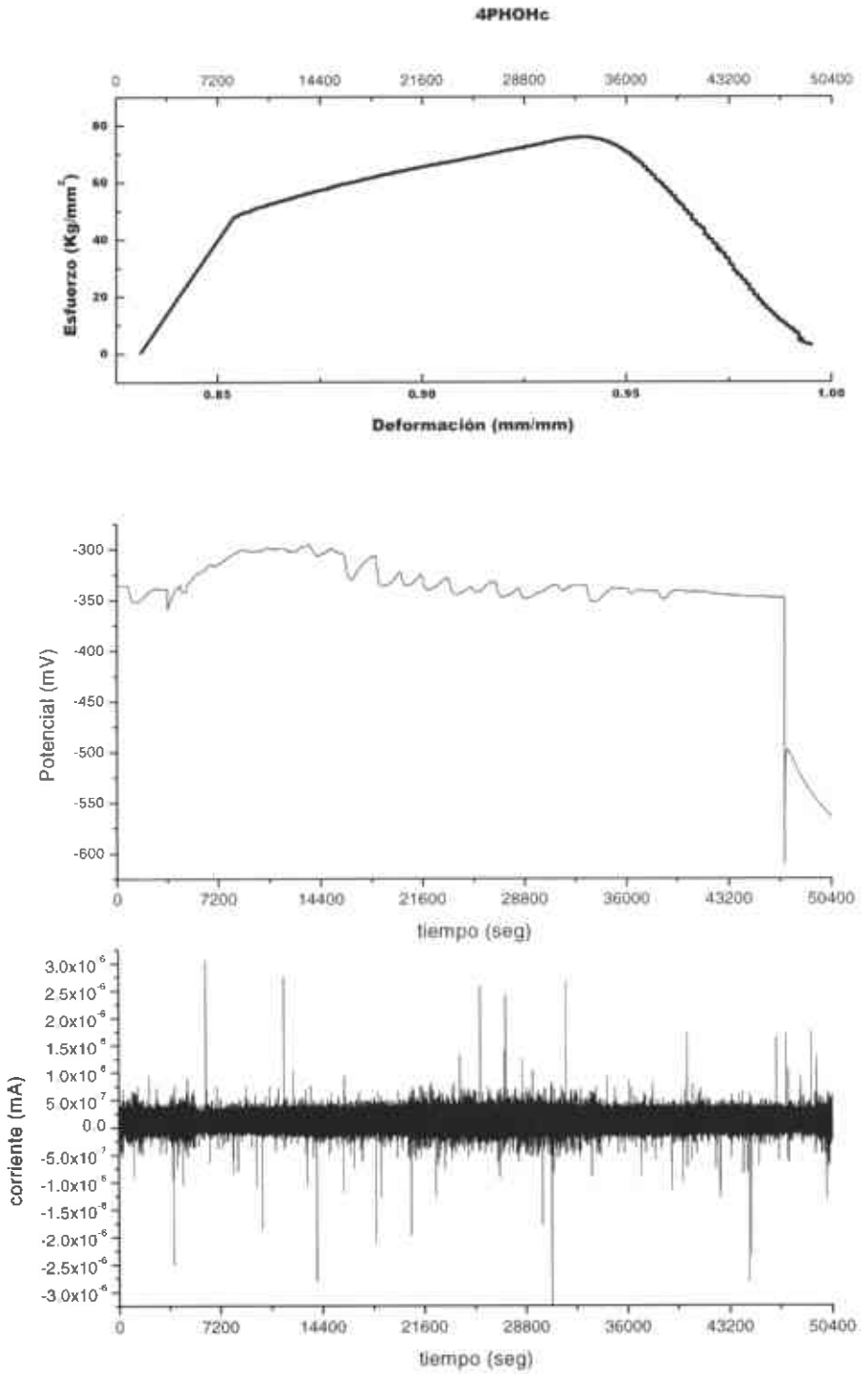


Figura 4.24. Curva esfuerzo deformación y series de tiempo del acero 17-4PH, tratado a 480 ^{0}C y ensayado con la mezcla NaCl [28%] + NaOH [20%].

En este caso la serie de tiempo de ruido en corriente evidencía un proceso de ruido blanco.

La fractura (figura 4.25), se puede clasificar como del tipo copa – cono parcial. A 1500 X es clara la evidencia de un mecanismo de coalescencia de microcavidades. No se aprecia ningún agrietamiento severo en la superficie externa de la pieza tampoco.

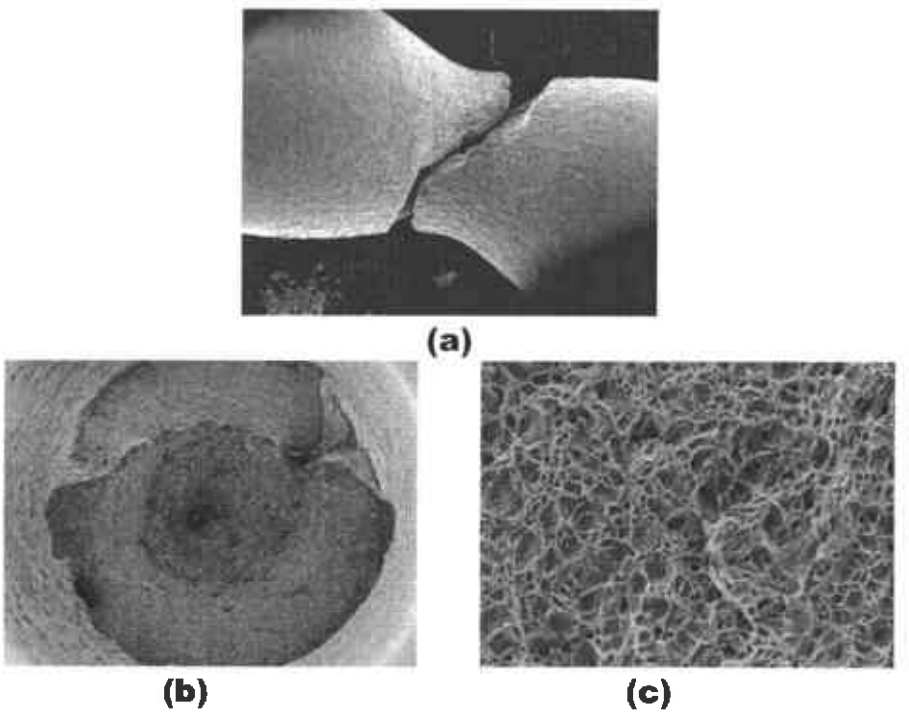


Fig. 4.25. Zona de falla y superficies de fractura del especímen de acero 17-4PH tratado a 480°C y evaluado en NaCl [28%] + NaOH [20%].Zona de falla a) 18X, sección corta b) 33X, y c) 1500X.

Las siguientes gráficas (figura 4.26), corresponden al espécimen de acero 17-7PH tratado a 620 °C, yevaluado en el medio patrón (glicerina).

La curva esfuerzo – deformación es un trazo sumamente suave, pero que alcanza un UTS de 80 Kg/mm^2, y donde no es fácil determinar a simple vista el límite elástico del material.

La serie de tiempo de ruido en potencial muestra un comportamiento característico, puesto que sucedieron tres "saltos" de potencial con una duración promedio de 7200 seg. aproximadamente cada uno.

A pesar de lo poco común que resulta este comportamineto, también cabe recalcar que se han presentado dentro de intervalos de potencial que representan poca o ninguna actividad corrosiva de importancia.

La figura 4.27, muestra un fractura del tipo copa-cono, observándose además, las lineas de fractura que muestran el ataque del medio, al final del ensayo y el borde en la periferia que le da la apariencia de cono, obervándose los hoyuelos, debido al desprendimiento de granos en la superficie de la falla, lo cuál es característico de la coalescencia.

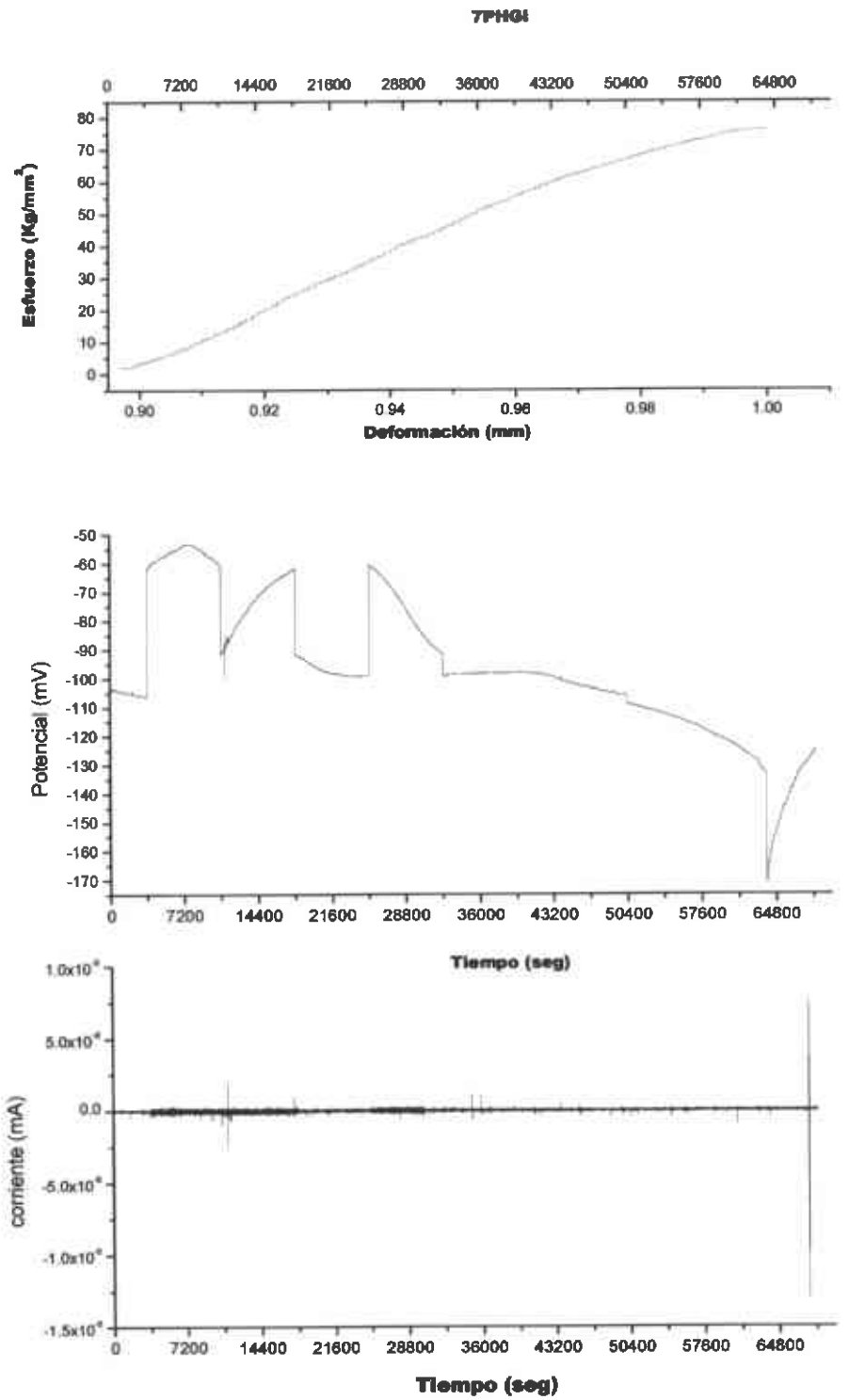


Figura 4.26. Curva esfuerzo deformación y series de tiempo del acero 17-7PH, tratado a 620 ^{0}C y ensayado con glicerina.

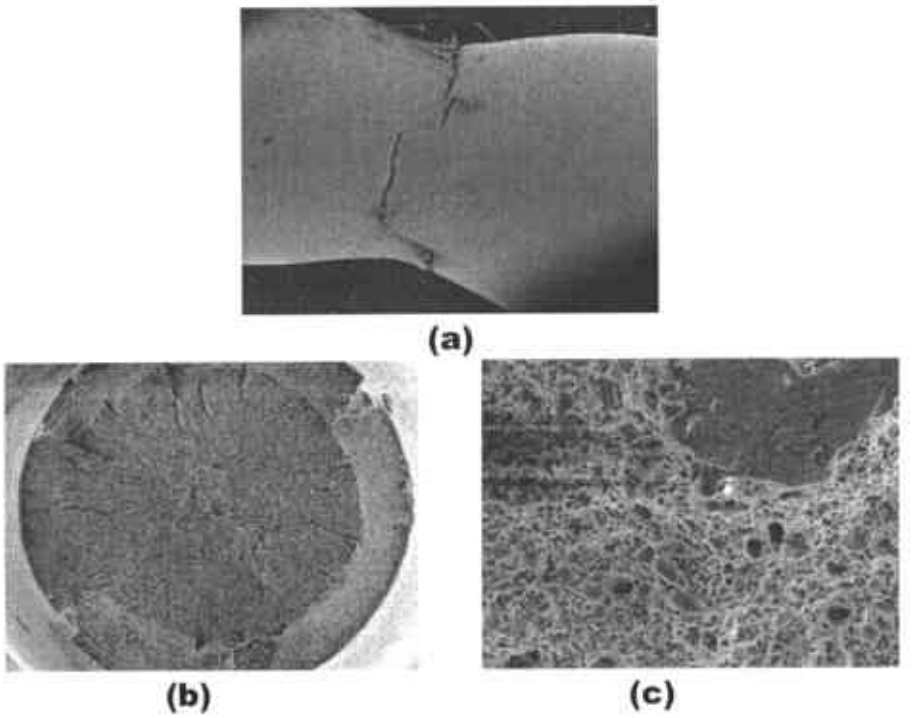


Fig. 4.27. Zona de falla y superficies de fractura del especímen de acero 17-7PH tratado a 620°C y evaluado en glicerina. Zona de falla a) 22X, sección transversal b) 30X, y c) 1500X.

La serie de tiempo potencial de la muestra de la figura 4.28 (acero 17-7PH), tratado a 620°C y evaluado en solución de cloruro de sodio al 28%; presenta en la zona de cedencia una variación muy pronunciada en el potencial, lo cual se puede observar con mayor claridad en la gráfica de la figura 4.29.

Analizando con cuidado dicha figura, que no es mas que un detalle de la serie de ruido en potencial de la figura 4.28, se aprecia que los transitorios van incrementando su frecuencia a partir del punto de cedencia.

Pero también se evidencía que dichos transitorios podrían representar una fuerte actividad electroquímica en el material, siendo esto respaldado por el valor del potencial, que es de aproximadamente –354 mV.

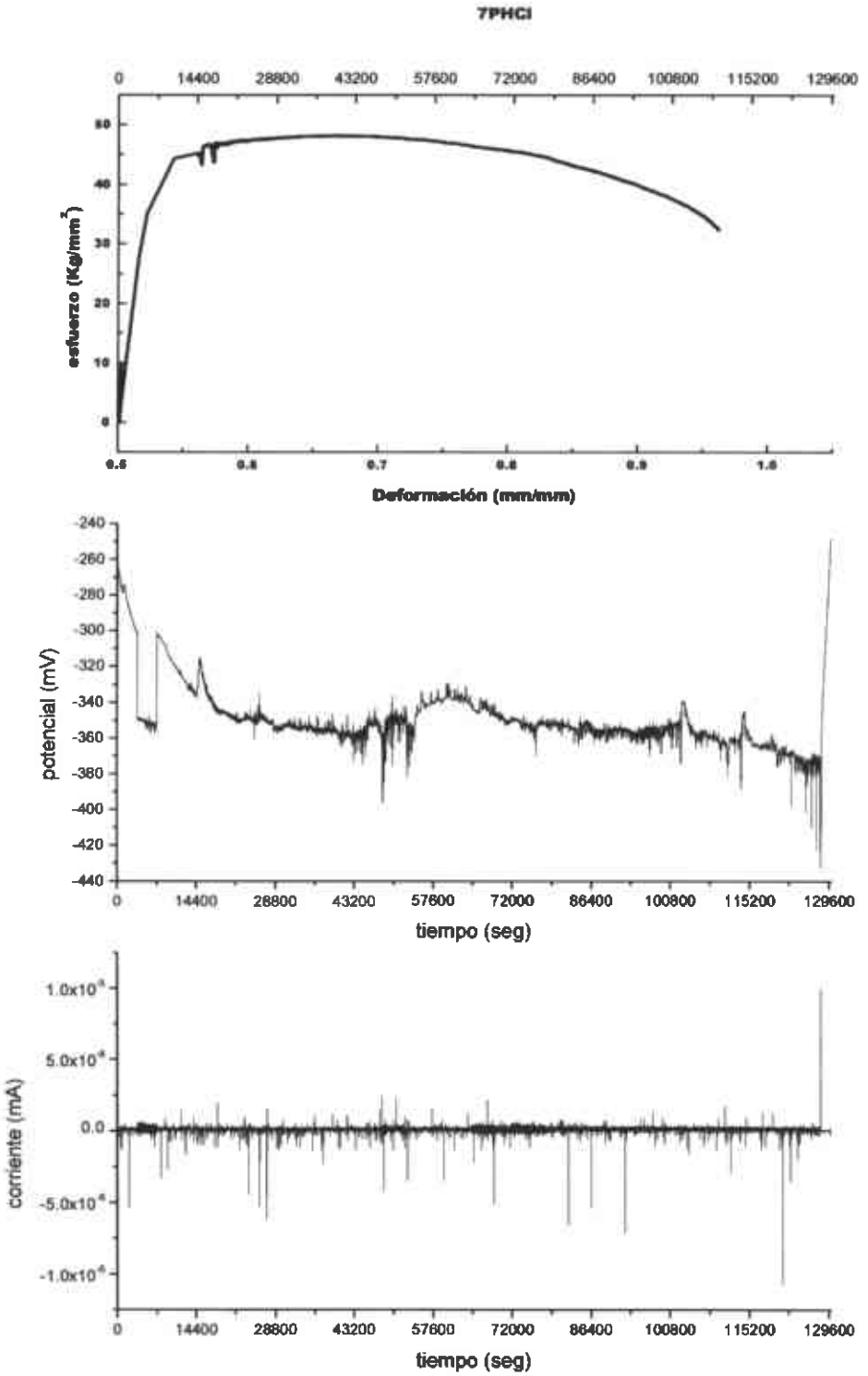


Figura 4.28. Curva esfuerzo deformación y series de tiempo del acero 17-7PH, tratado a 620 ^{0}C y ensayado en NaCl [28%].

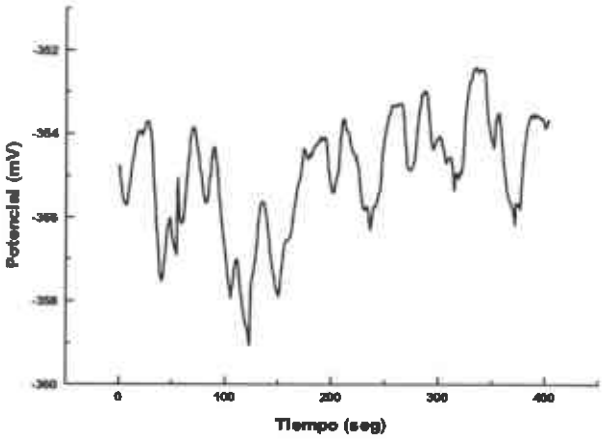


Fig. 4.29. Impulsos de voltaje encontrados en la muestra de acero 17-7PH evaluado en NaCl [20%].

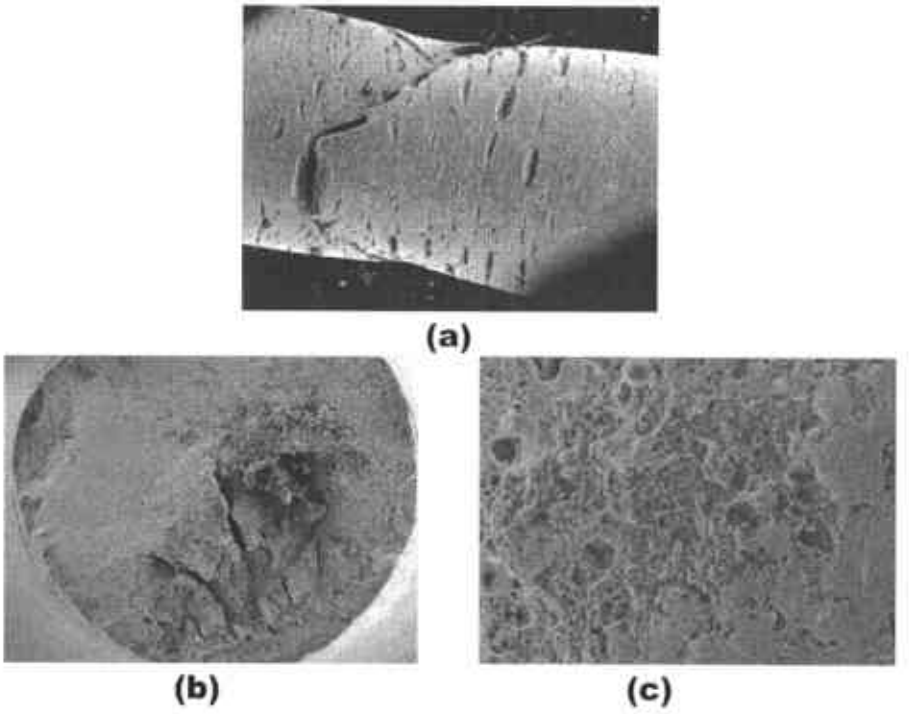


Fig. 4.30. Zona de falla y superficies de fractura del especímen de acero 17-7PH tratado a 620°C y evaluado en NaCl [28%]. Zona de falla a) 18X, sección transversal b) 37X, y c) 1500X.

En las fractografías de este espécimen (figura 4.30), se ve inicialmente que toda el área superficial externa en torno a la zona de fractura, aparece fuertemente agrietada. Por ello los impulsos de alta frecuencia encontrados, se pueden asociar con la nucleación de microgrietas en el material.

Por otro lado, las fractografías correspondientes a la sección transversal, en la zona de falla, muestran que la fractura tiene tanto facetas de cuasiclivaje como de coalescencia de microcavidades, ello aunado al bajo UTS que alcanzó durante el ensayo CERT, una disminución aproximadamente de un 40% del valor obtenido en el medio inerte.

Las figuras 4.31 a 4.34, corresponden a los especímenes del acero 17-7PH evaluados en solución de cloruro de sodio al 28%, y tratados a 595 y 580°C.

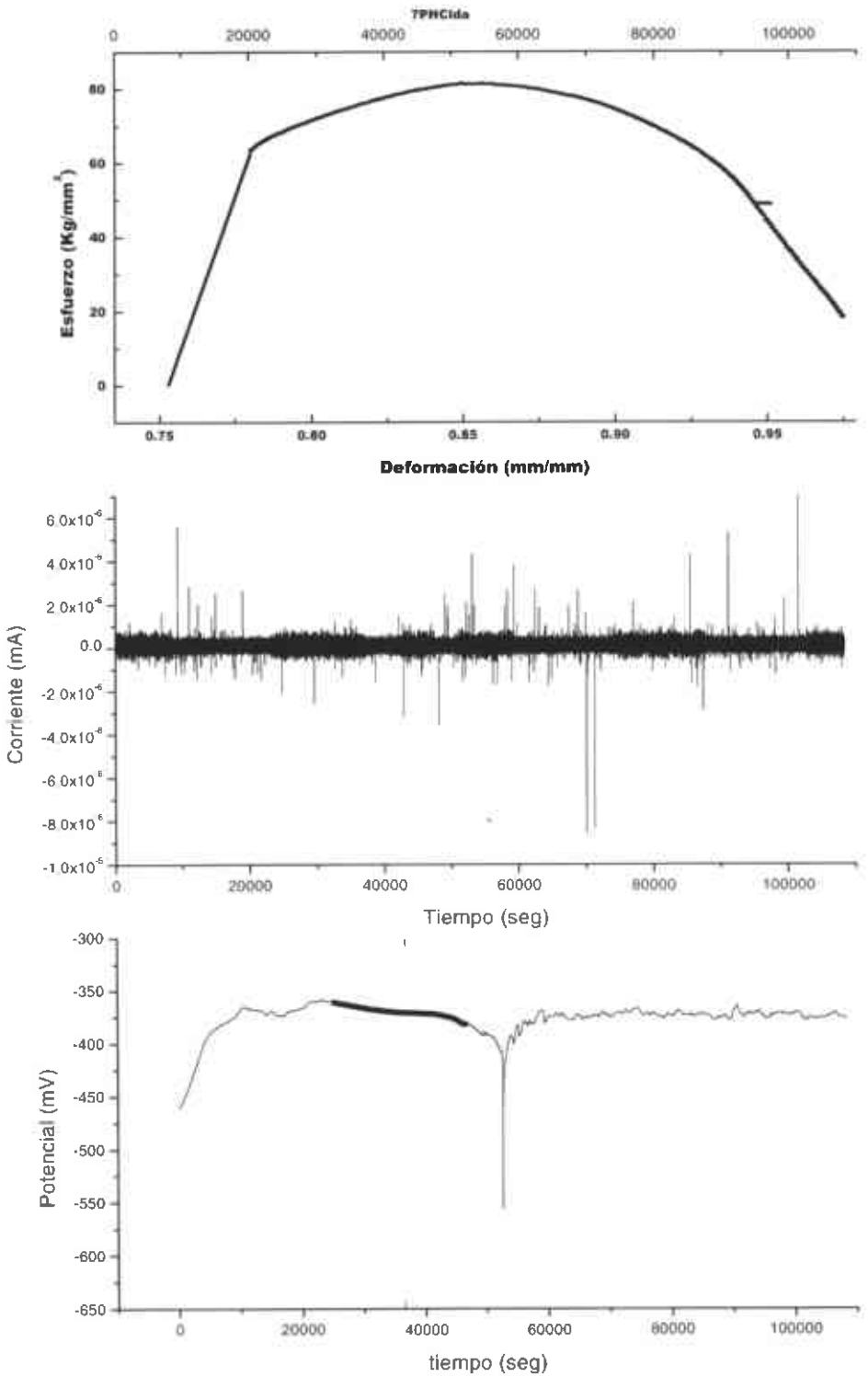


Figura 4.31. Curva esfuerzo deformación y series de tiempo del acero 17-7PH, tratado a 595°C y ensayado en NaCl [28%].

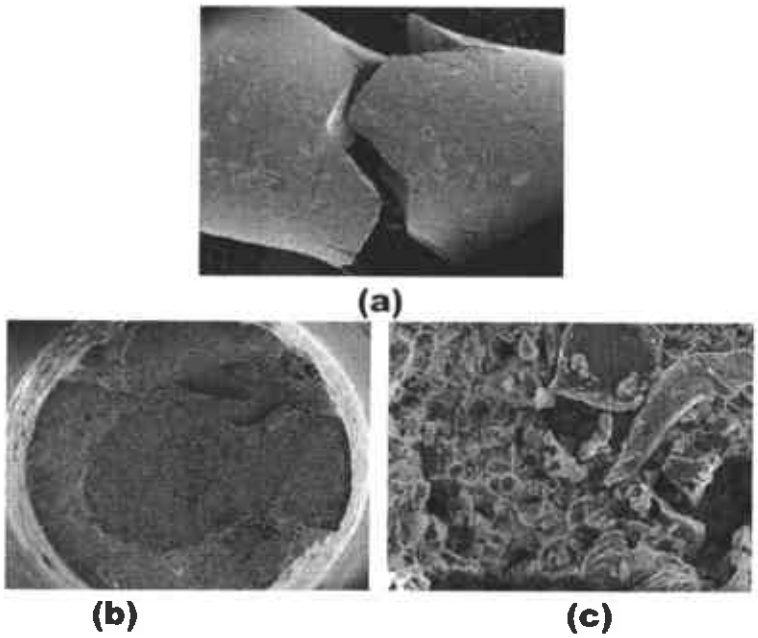


Fig. 4.32. Espécimen de acero 17-7PH tratado a 595°C y evaluado en NaCl [28%]. Zona de falla a) 18X, sección transversal b) 25X, y c) 1500X.

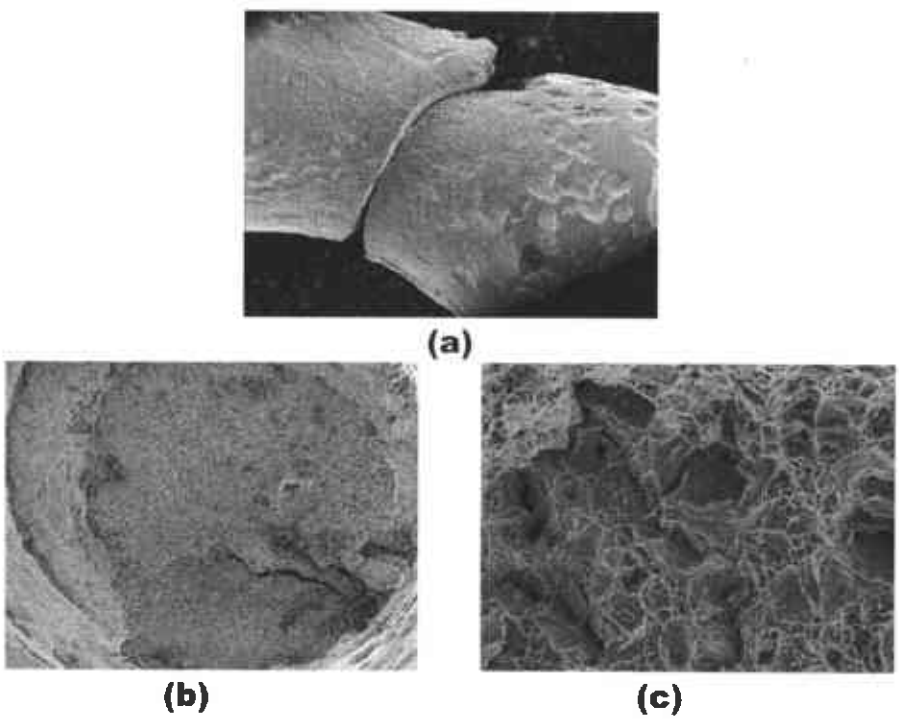


Fig. 4.33. Espécimen de acero 17-7PH tratado a 580°C y evaluado en NaCl [28%]. Zona de falla a) 18X, sección transversal b) 30X, y c) 1500X.

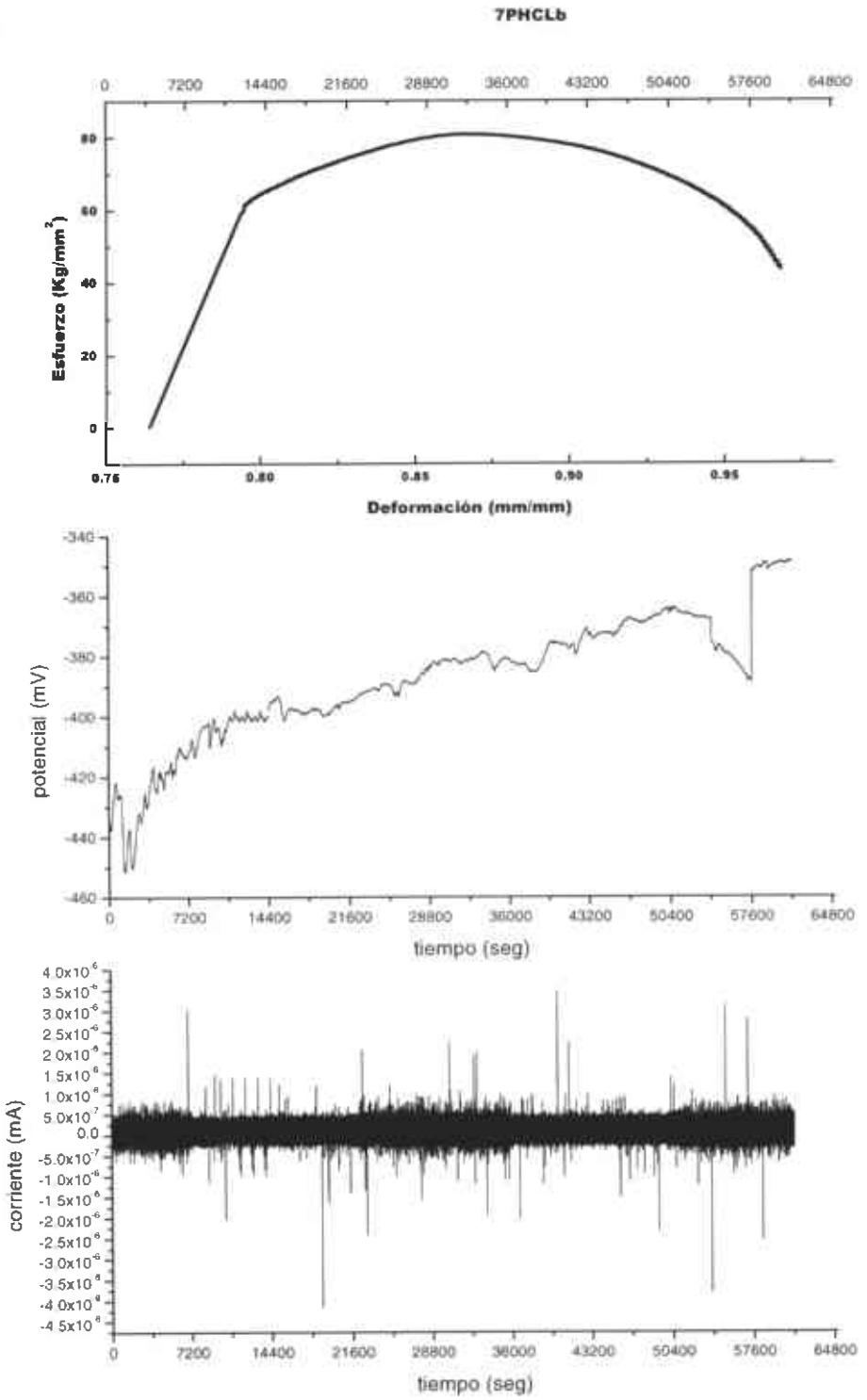


Figura 4.34. Curva esfuerzo deformación y series de tiempo del acero 17-7PH, tratado a 580 °C y ensayado en NaCl [28%].

El mismo comportamiento descrito anteriormente para las series de tiempo de potencial, se vuelve a repetir para la muestra de acero 17-7PH tratada a 565°C y evaluada en solución de cloruro de sodio al 28% (figura 4.35), muestra variaciones en las cercanías de la zona elástica, con transitorios de muy baja amplitud.

Antes de llegar a la carga máxima hay un marcado incremento de potencial, y en torno a este máximo de carga, se presentan sobresalientes transitorios anódicos del potencial. Después de la carga máxima se observa un paulatino incremento de este parámetro, que tiende a hacerse constante conforme se acerca a la ruptura.

La serie de tiempo de ruido en corriente refleja un comportamiento característico de ruido blanco, con transitorios intermitentes pero constantes a lo largo de todo el ensayo.

En la zona de fractura hay una fuerte caída del potencial, y posteriormente una lenta pero constante recuperación.

Observando la curva esfuerzo – deformación se aprecia un límite elástico de aproximadamente 60 kg/mm^2, mientras que el UTS resultó de 82 kg/mm^2.

Las fractografías de la figura 4.36 evidencían un proceso por coalescencia de microcavidades en una fractura del tipo copa-cono.

La reducción de área en este espécimen fue de aproximadamente 56%, lo cual es fácilmente corroborado por la fractografía b) de esta misma figura.

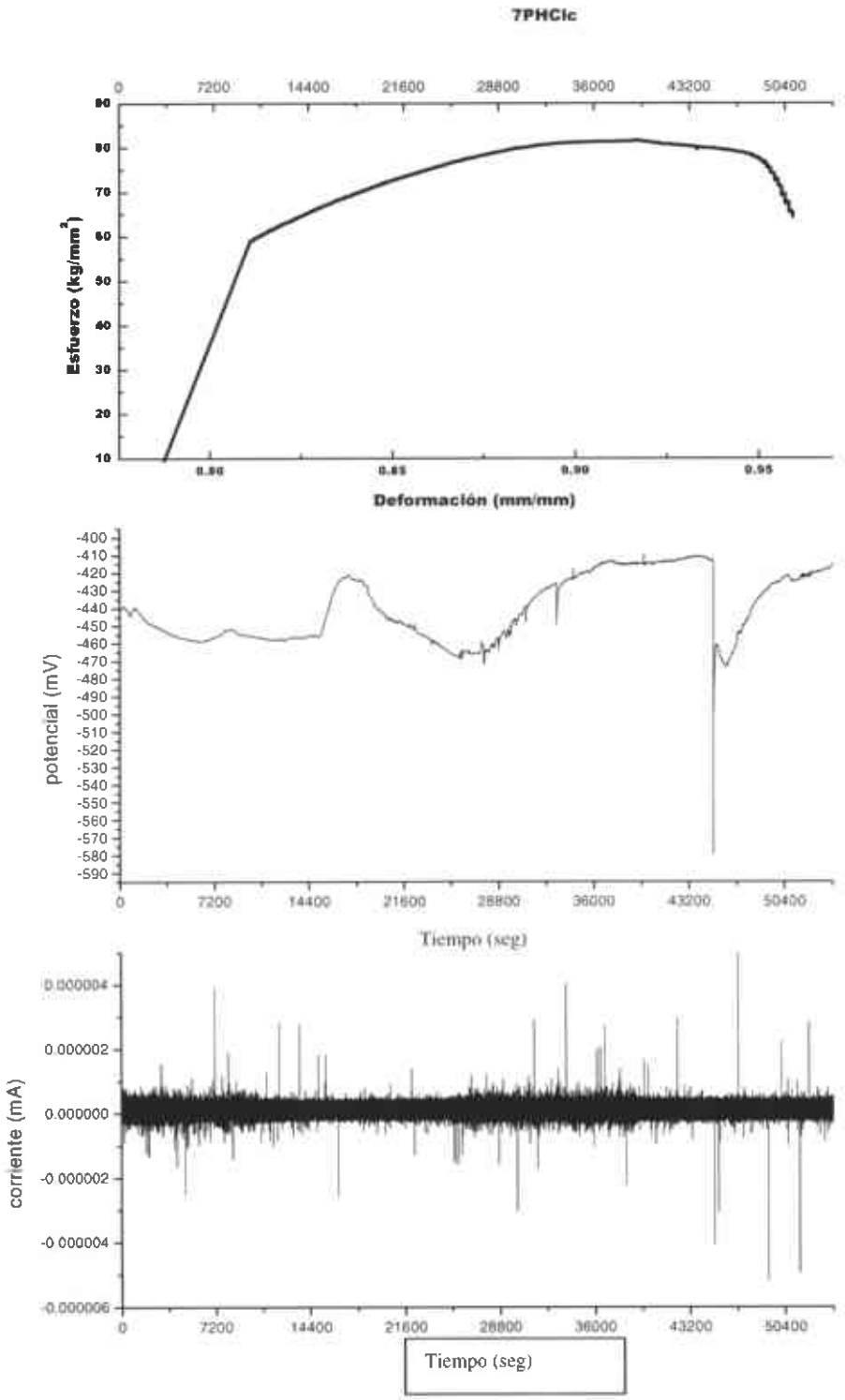


Figura 4.35. Curva esfuerzo deformación y series de tiempo del acero 17-7PH, tratado a 565 ^{0}C y ensayado con la mezcla NaCl [28%].

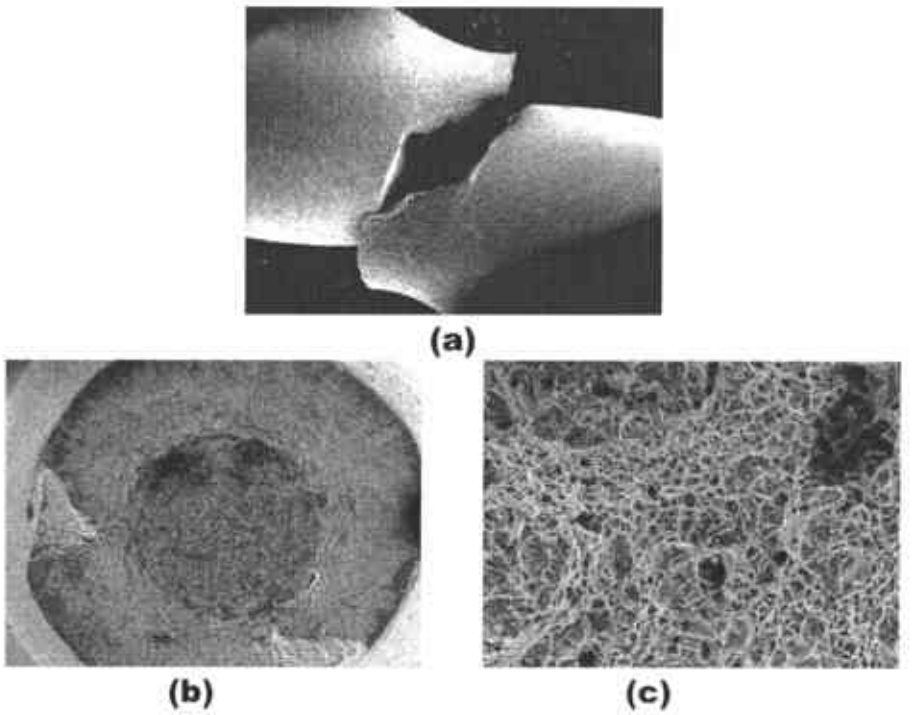


Fig. 4.36. Zona de falla y superficies de fractura del especímen de acero 17-7PH tratado a 565°C y evaluado en NaCl [28%]. Zona de falla a) 18X, sección transversal b) 30X, y c) 1500X.

El espécimen de acero 17-7PH tratado a 620°C y evaluado en la mezcla de NaCl [28%] + NaOH [20%], figura 4.37, permite visualizar un límite elástico de aproximadamente 45 kg/mm^2, y un valor de UTS de 74 kg/mm^2.

Su serie de tiempo en potencial básicamente permite identificar un importante transitorio catódico prácticamente al momento en que se cruza el límite elástico del material.

El potencial medido a lo largo de toda la prueba demuestra una clara actividad electroquímica en el metal (-500 mV aproximadamente vs. ESC).

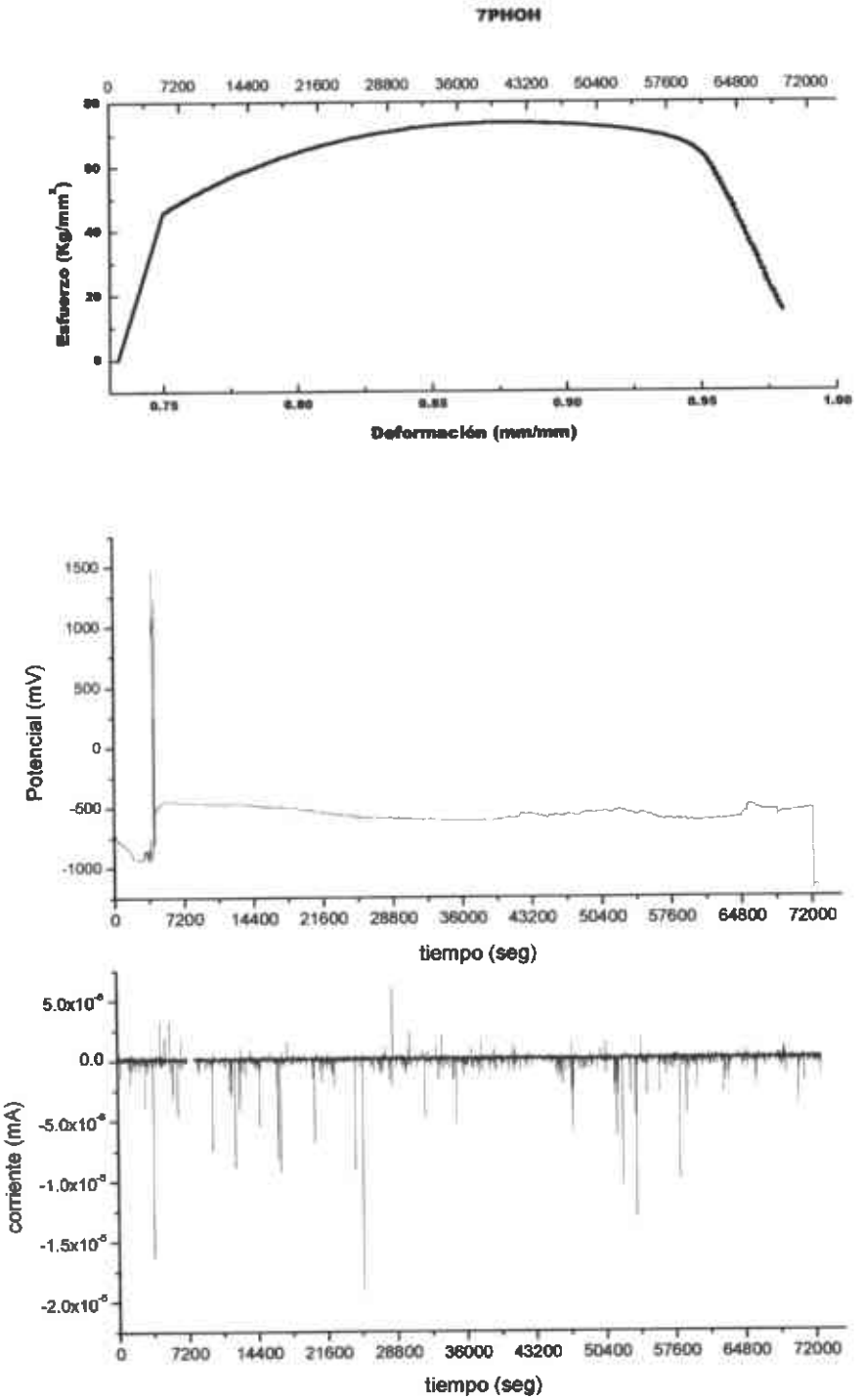


Figura 4.37. Curva esfuerzo deformación y series de tiempo del acero 17-7PH, tratado a 620°C y ensayado con la mezcla NaCl [28%] + NaOH [20%].

Las fractografías (figura 4.38), permiten observar una fractura copa–cono y un mecanismo de coalescencia de microcavidades.

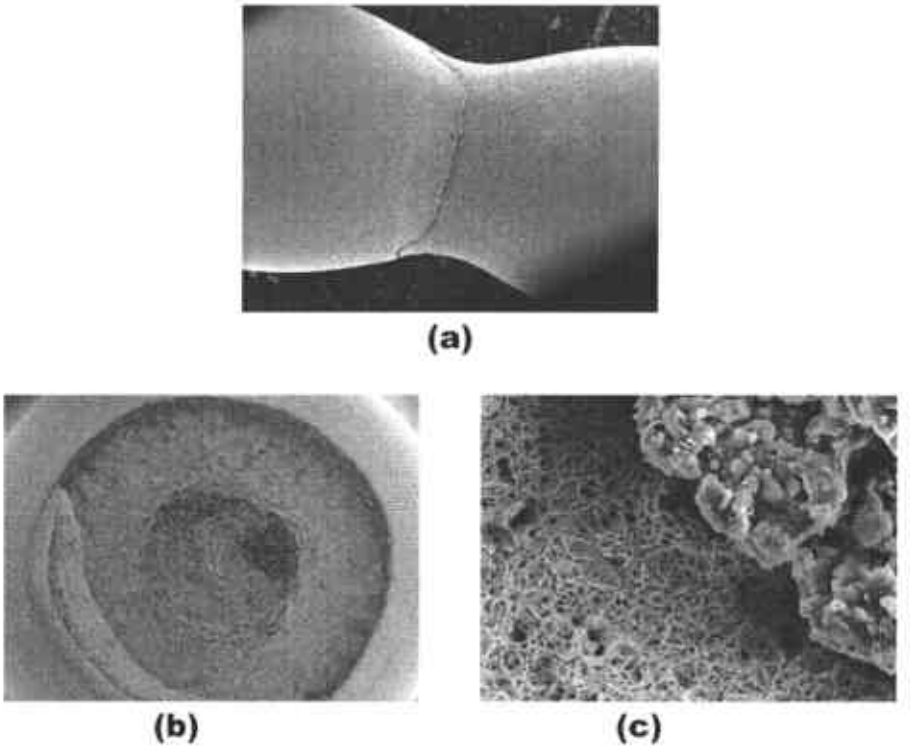


Fig. 4.38. Zona de falla y superficies de fractura del especímen de acero 17-7PH tratado a 620°C y evaluado en NaCl [28%] + NaOH [20%]. Zona de falla a) 18X, sección transversal b) 33X, y c) 1500X.

En la muestra de acero 17-7PH, tratada a 595 °C, (figura 4.39), se presenta un incremento en el potencial con fuertes impulsos, correspondientes a la zona plástica del ensayo esfuerzo-deformación. Después de iniciada la cedencia se observa un decremento muy significativo, para pasar a una etapa de estabilidad.

En toda la serie potencial-tiempo a partir del límite elástico los transitorios y su amplitud son mínimos, en el punto máximo de la carga hay un aumento en el potencial para volver a decaer paulatinamente. Antes del punto de ruptura los transitorios

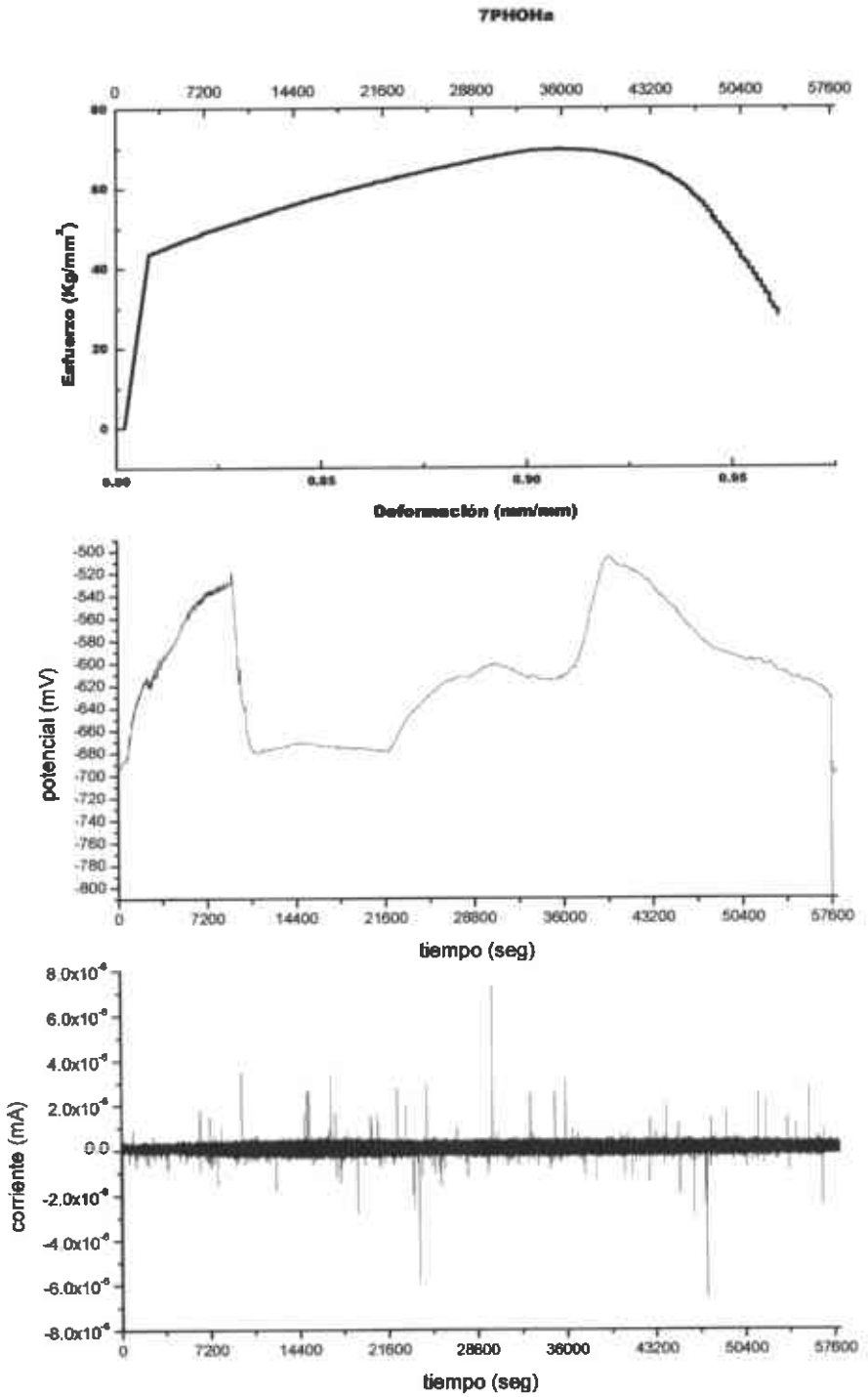


Figura 4.39 Curva esfuerzo deformación y series de tiempo del acero 17-7PH, tratado a 595 °C y ensayado con la mezcla NaCl [28%] + NaOH [20%].

vuelven a incrementarse en intensidad hasta que la falla es alcanzada.

Las fractografias de este especímen (figura 4.40), muestran un mecanismo de coalescencia de microcavidades. El porcentaje de reducción del UTS es de aproximadamente el 18.66% con respecto al medio patrón. También se aprecia agrietamiento radial en la superficie externa de falla.

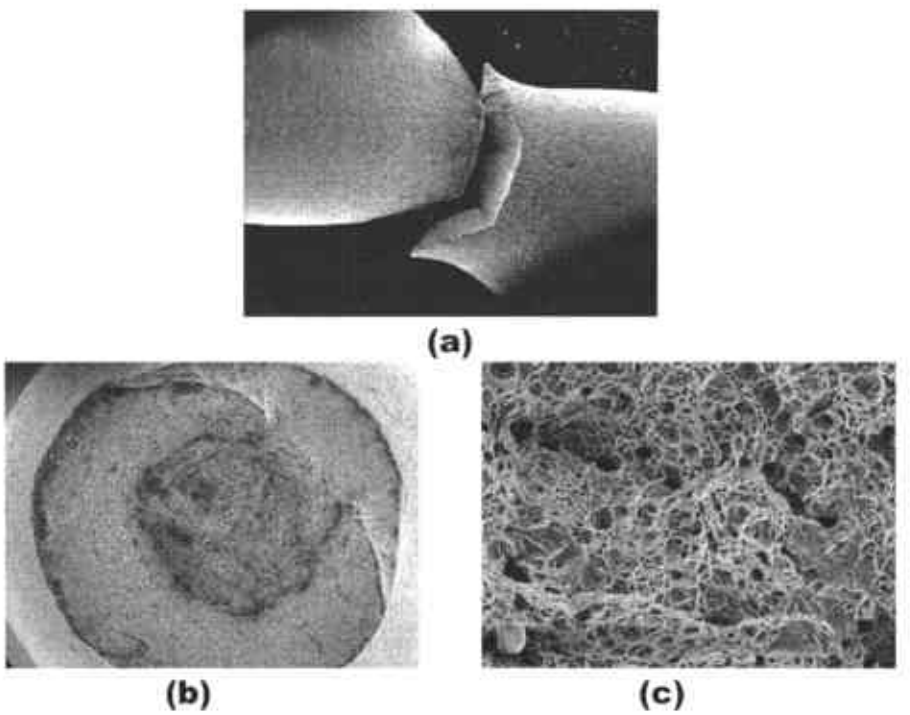


Fig. 4.40. Zona de falla y superficies de fractura del especímen de acero 17-7PH tratado a 595°C y evaluado en NaCl [28%] + NaOH [20%].Zona de falla a) 18X, sección transversal b) 33X, y c) 1500X.

La figura 41 tiene las gráficas correspondientes a una muestra del acero 17-7PH, tratada a 580 °C, donde en la serie potencial-tiempo hay un incremento correspondiente con la zona plástica del ensayo CERT, y otro más ligero posterior a la carga máxima. En esta serie casi no se presentan transitorios de potencial.

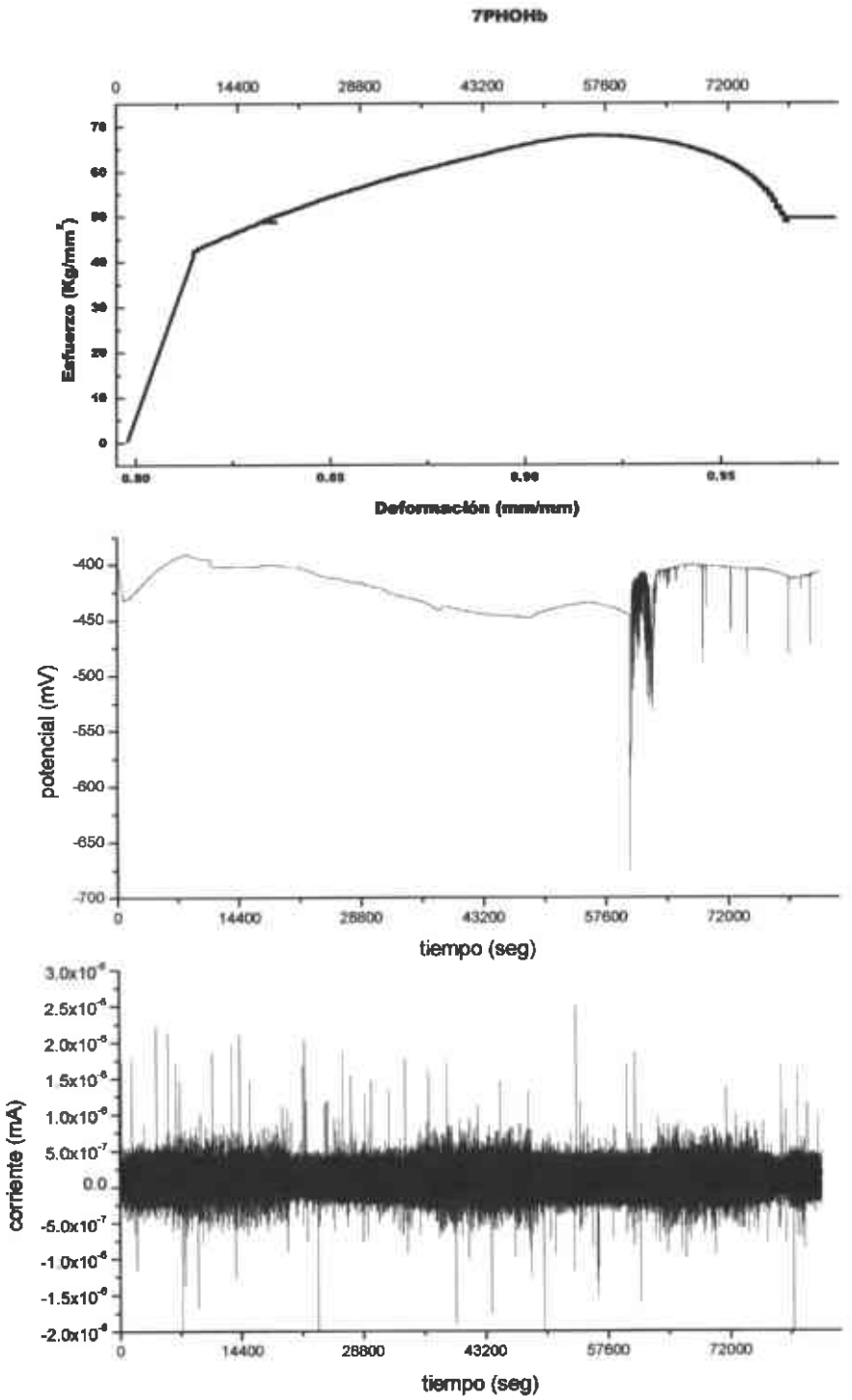
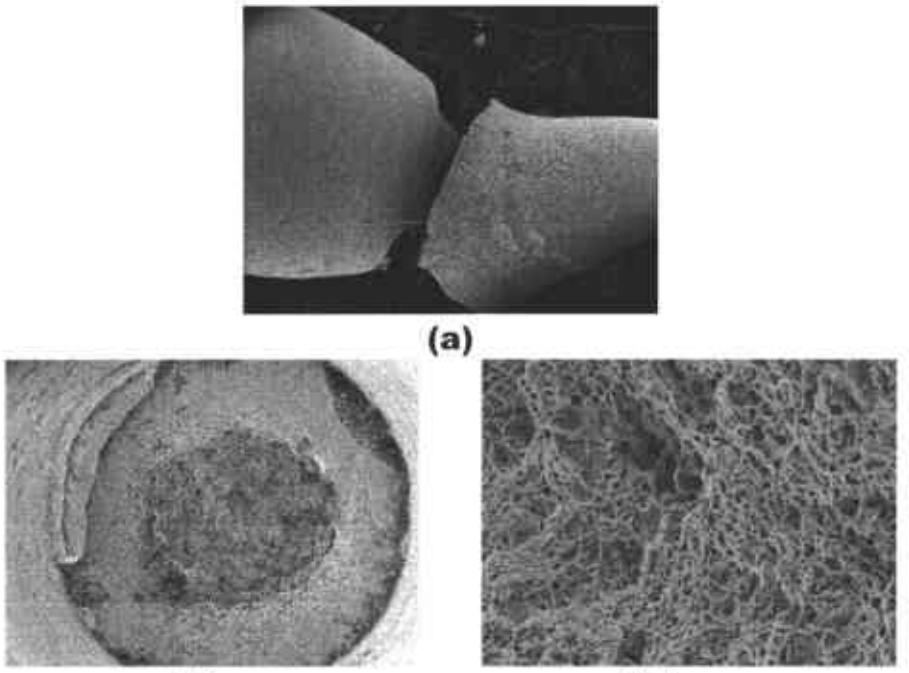


Figura 4.41. Curva esfuerzo deformación y series de tiempo del acero 17-7PH, tratado a 580°C y ensayado con la mezcla NaCl [28%] + NaOH [20%].



(a)

(b) (c)

Fig. 4.42. Zona de falla y superficies de fractura del especímen de acero 17-7PH tratado a 580°C y evaluado en NaCl [28%] + NaOH [20%].Zona de falla a) 18X, sección transversal b) 33X, y c) 1500X.

La figura 4.42 incluye las fractografías correspondientes, al acero 17-7 PH, evaluado en NaCl [28%], tratado a una temperatura de 580°C, bajo estas condiciones de ensayo, presentó una fractura del tipo copa-cono con coalescencia de microcavidades únicamente.

En la serie de tiempo de potencial de la figura 4.43 (especimen de acero 17-7PH tratado a 565°C y evaluado en la mezcla), se aprecia que el potencial casí no muestra transitorios en toda la zona plástica, y su tendencia es a incrementarse paulatinamente después de que inicia la fluencia y hasta llegar a la carga máxima, posterior a dicho punto, vuelve a decaer la tendencia. Por lo que respecta la serie de tiempo en corriente, se observa una demanda de corriente muy pequeña y con tendencia a permanecer constante.

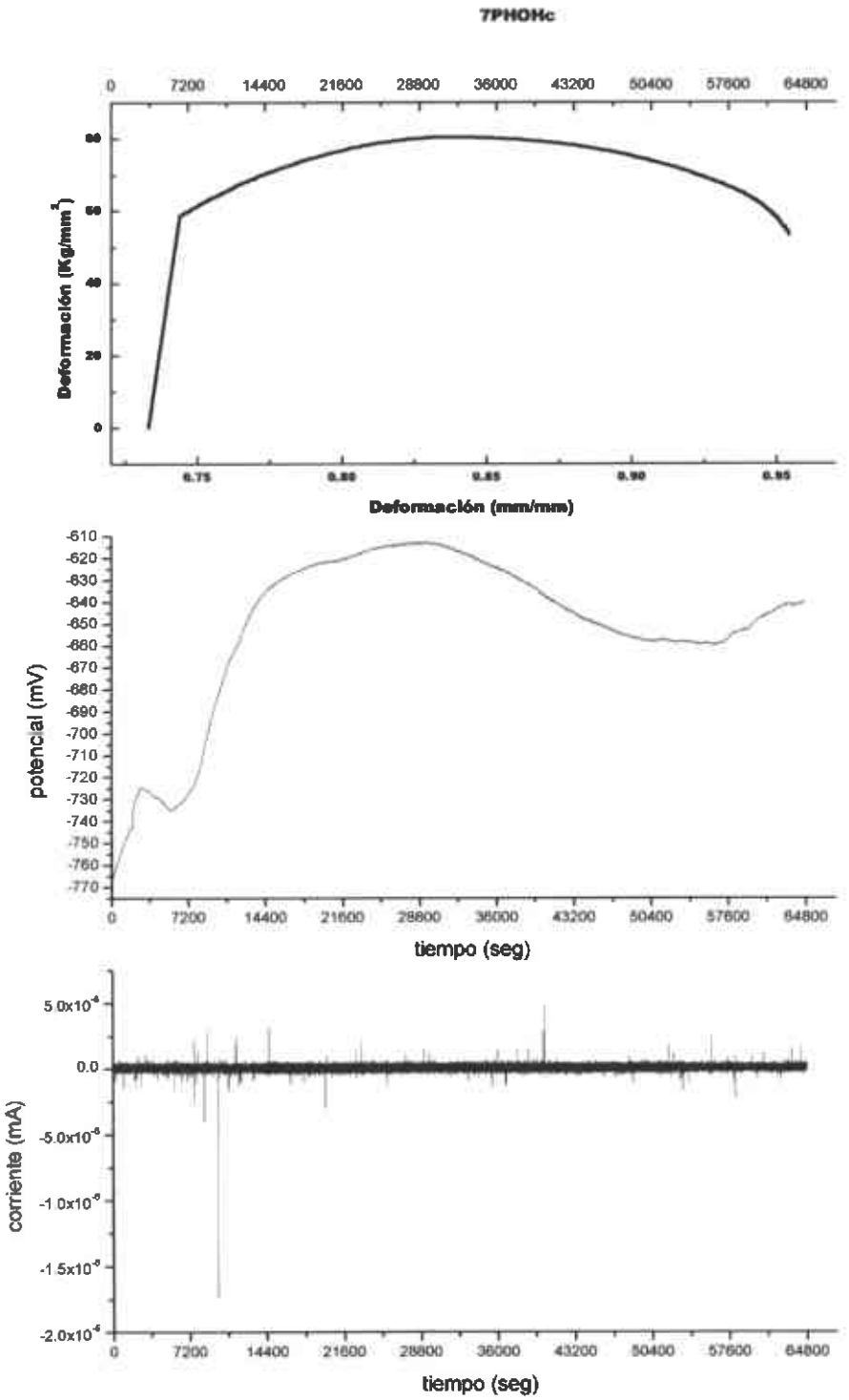


Figura 4.43. Curva esfuerzo deformación y series de tiempo del acero 17-7PH, tratado a 565 ^{0}C y ensayado con la mezcla NaCl [28%] y NaOH [20%].

Las fractografías de este espécimen se pueden observar en la figura 4.44, y se aprecia, un comportamiento similar al mostrado por el acero en la figura 4.42.

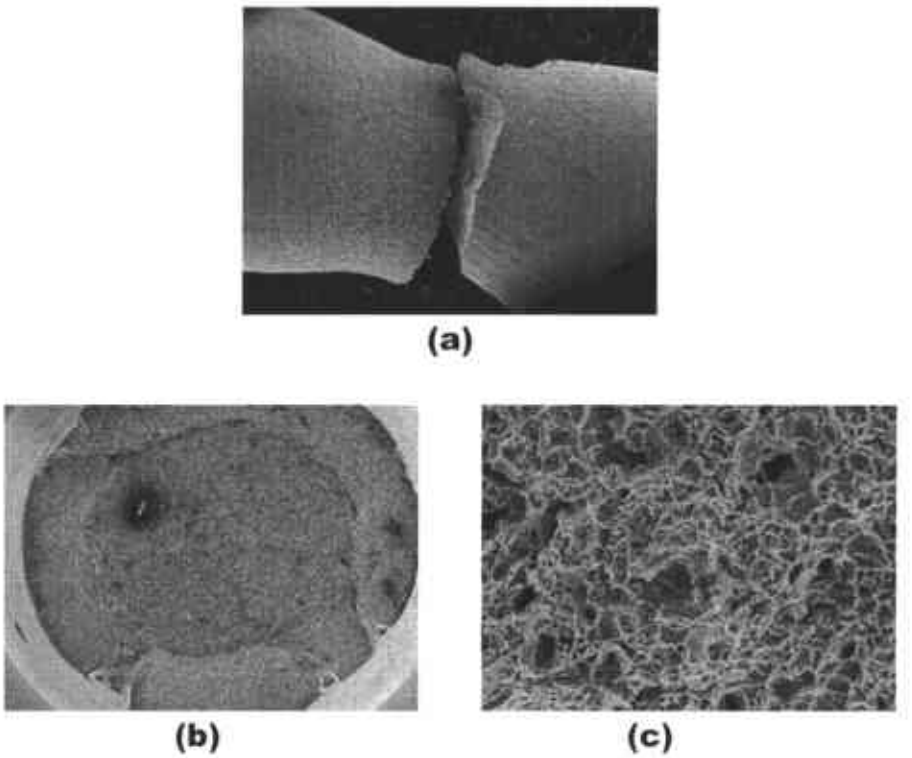


Fig. 4.44. Zona de falla y superficies de fractura del especímen de acero 17-7PH tratado a 565°C y evaluado en NaCl [28%] + NaOH [20%].Zona de falla a) 19X, sección transversal b) 33X, y c) 1500X.

En la muestra del acero 17-7PH tratado a 620°C, ensayada con glicerina, se obesrva que la apariencia de la fractura es del tipo copa-cono, y las muestras que presentan este mismo tipo de falla son todas las evaluadas en solución de cloruro de sodio, así como la tratada a 565°C, evaluada en la mezcla de NaCl [28%] + NaOH [20%].

En cambio, en los especímenes de este acero evaluados en la mezcla y tratados a 565 y 580°C, se aprecia una falla copa-cono parcial.

Las tablas 4.2 y 4.3, condensan los resultados obtenidos del análisis de los datos esfuerzo – deformación y de los parámetros mecánicos evaluados, porcentaje de reducción de área (%RA), tiempo a falla (Tf), elongación máxima (Emáx) y UTS principalmente.

ACERO	MEDIO	TT	%RA	I_{RA}	I_{Tf}	I_{Em}	I_s	CAT.
17-4 PH	Glicerina	X1	68.6	---	---	---	---	---
	NaCl 28%	X1	63.0	0.92	0.87	0.91	0.89	II
		Xa	65.4	0.95	0.49	4.13	0.95	I
		Xb	73.3	1.07	0.88	4.07	0.97	I
		Xc	70.8	1.03	0.25	4.4	1.03	I
	Mezcla*	Xa	57.6	0.84	0.27	0.82	0.84	III
		Xb	49.4	0.72	0.27	0.65	0.69	IV
		Xc	59.4	0.87	0.62	0.54	0.67	IV
17-7 PH	Glicerina	X1	56.0	---	---	---	---	---
	NaCl 28%	X1	51.0	0.91	0.97	2.5	0.94	III
		Xa	45.9	0.82	1.07	0.94	0.94	I
		Xb	47.5	0.85	0.96	0.99	0.93	I
		Xc	56.3	1.0	0.93	0.93	0.95	I
	Mezcla*	X1	65.9	1.17	0.83	1.2	1.06	I
		Xa	62.0	1.11	0.89	0.95	0.98	I
		Xb	63.7	1.14	0.95	1.0	1.03	I
		Xc	56.0	1.0	1.2	1.28	1.16	I

*** Mezcla: NaCl 28% + NaOH 20%**

I_{RA}= Indice de susceptibilidad de reducción de área

I_{Em} = Indice de susceptibilidad de deformación

I_{Tf} = Indice de susceptiblidad del tiempo de falla

I_s = Valor promedio de los tres índices calculados.

Tabla 4.2. Resultados de los ensayos CERT.

Acero	Medio	TT	UTS Kg/mm²	Dureza HR	Grado
17-4PH	Glicerina	X1	75	30	---
	NaCl 28%	X1	69	28	II
		Xa	63	34	I
		Xb	69	35	I
		Xc	69	36	I
	Mezcla*	Xa	61	33	III
		Xb	86	34	IV
		Xc	76	36	III
17-7PH	Glicerina	X1	80	25	---
	NaCl 28%	X1	48	22	III
		Xa	82	27	I
		Xb	81	29	I
		Xc	82	32	I
	Mezcla*	X1	74	23	I
		Xa	70	28	I
		Xb	68	29	I
		Xc	80	31	I

Tabla 4.3. Condensado general de resultados.

Los valores del grado de calificación, o de susceptibilidad, se determinaron en función del diagrama de McIntyre (figura 4.45), el cual emplea como parámetros determinantes el porcentaje de reducción de área y/o el tiempo en el que falló el material. Un punto determinante en la asignación de grados es la presencia de agrietamientos en el especimen.

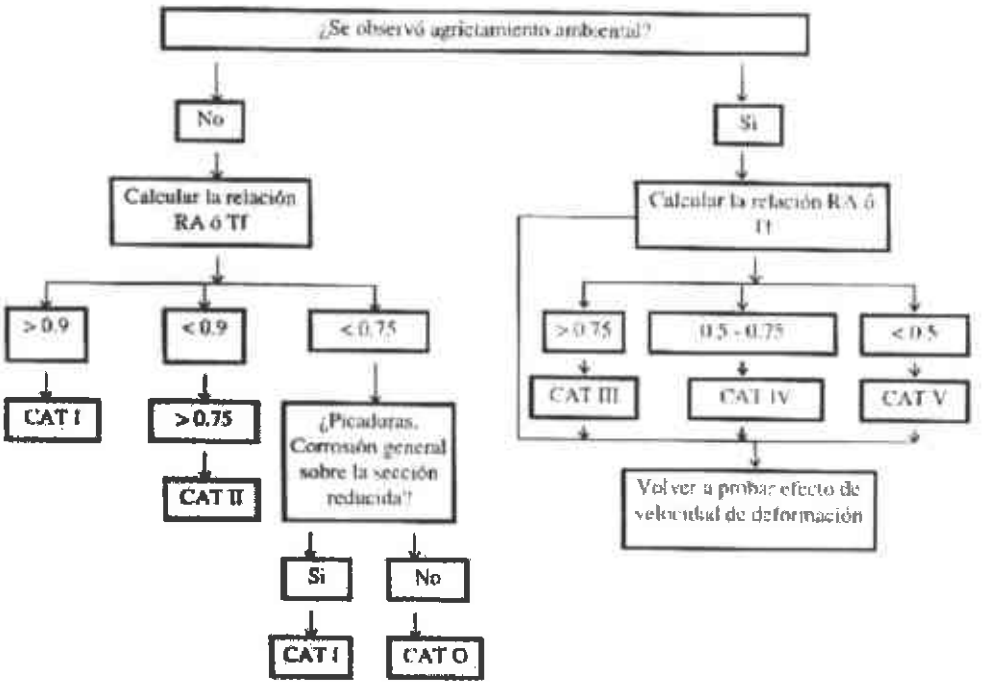


Fig. 4.45. Diagrama de McIntyre.

CONCLUSIONES

El ruido electroquímico como técnica de evaluación y análisis, permite estudiar el comportamiento de los aceros inoxidables endurecibles por precipitación, cuando se han sometido a la influencia de diferentes medios agresivos, debido a la información que proporciona de los procesos de corrosión, siendo una de sus principales ventajas, que no es una técnica perturbativa.

Se encontró por los datos arrojados en la técnica de deformación a velocidad de extensión constante (CERT), que el acero 17-7PH ensayado en NaCl [28%], envejecidos a 620 ^{0}C, así como el 17-4PH ensayado con la mezcla de NaCl [28%] + NaOH [20%], envejecido en cualquiera de las temperaturas analizadas (480, 495 y 565 °C), son aceros susceptibles a corrosión asistida por esfuerzo, bajo estas condiciones de prueba.

Por lo anterior se puede afirmar que en el caso del acero 17-4PH expuesto a la mezcla de NaCl [28%] + NaOH [20%] a 90°C, la temperatura de tratamiento térmico influyó de tal forma que los especimenes tratados a la más baja (480°C) y más alta (565°C) temperatura, resultaron menos susceptibles que el que se envejeció a 495°C.

Además, también se encontró que ambos aceros resultaron inmunes cuando se evaluaron en la solución de cloruro de sodio, cuando estuvieron tratados en temperaturas por debajo de seiscientos grados centígrados, pero que al aplicarles el tratamiento de envejecimiento a 620°C, pasaron a ser categorías II (17-4PH) y III (17-7PH), o sea prácticamente inmune y medianamente susceptible respectivamente.

La correlación entre ambas técnicas (mecánica y electroquímica) resulta de gran interés, y se pudo identificar que en los casos donde el acero fue susceptible a la corrosión asistida por esfuerzo,

las fluctuaciones del potencial fueron anódicas (desplazamiento positivo).

Las series de tiempo de ruido en potencial y en corriente, proporcionan información acerca de la susceptibilidad del acero a sufrir corrosión asistida por esfuerzo, pero no necesariamente del mecanismo responsable del fenómeno.

RECOMENDACIONES

Se debe proseguir la experimentación a fin de realizar evaluaciones que permita confirmar el efecto de la velocidad de deformación, tal y como lo recomienda McIntyre; lo cual se podría aprovechar para probar otras velocidades y generar un mejor conocimiento de estos sistemas.

Otro punto de interés que se identificó, es el análisis profundo de cada una de las series de tiempo por periodos de 3600 seg., para con ello tratar de identificar y correlacionar con mayor precisión los pulsos característicos de cada mecanismo en cuestión.

BIBLIOGRAFIA

[1] J.L. Gonzalez V. Mecánica de Fractura, Bases y Aplicaciones. México. C 1998, Editorial Limusa, S.A. de C.V.

[2] Metal Handbook, Vol. 13 "corrosion" 10th. Edition American Society for Metals, ASM Ohio 1990.

[3] Symposium on Stress-Corrosion Cracking of Metals. ASTM-AIMF, Philadelphia. 1944.

[4] ASTM (Special Publication) No. 264, Philadelphia (1960)

[5] Bockris, J. O' M., Modern Aspects of Electrochemistry, Academic Press, Inc., Nueva York, 1954.

[6] Hoar, T. P., and Hines. J.G., Stress Corrosion Cracking and Embrittlement, p. 107.

[7] F.P. Frod: Metal Science, p. 326, julio (1978)..

[8] Eckel W.D. Wolkstutle Und. Korrosion, 30, I-8. Verlage Chemie.

[9] Maskell y West. Pros. Royal Soc. A268, p. 304, 1962.

[10] West, J. M. Corrosión y oxidación, Fundamentos, Departamento de Metalurgia. Universidad de Sheffield, 1986.

[11] Hirth J.P y Nix W.D. Acta Metall. 33, 359 (1985).

[12] Gjostein N.A. in Surfaces and Interfaces –I (eds J.J. Burke, N.L. Reed y V. Weiss), p. 271. Syracuse University Press (1971).

[13] Hoar T.P. y Hines J.G. Iron Steel Inst. 182, 124 (1956)

[14] Wilde B.E. J. Electrochim. Soc. 118, 1717 (1971)

[15] Despic A.R., R.G. Raicheff y O'M Bockris, J. Chem. Phys. 49, 926 (1968)

[16] Doig P. y Flewitt P.E.J., Corrosion in Power-Generating Equipment (eds M.O. Speidel y A. Atrens), p. 139. Plenum Press, New York (1984).

[17] Carranza R.M. y Galvele J.R. Corros. Sci. 28, 233 (1988).

[18] Hauffe. Metall. Trans. 13A, 2015, 1982.

[19] Chao I. Fatigue Fracture Eng. Materials Struct., p. 481-493, 1989, 12 (6).

[20] Graft L. In Fundamental aspects of stress corrosion cracking (eds. R.W. Staehle, A.J. Farty y D. Van Rooyen), NACE, Hauston, p. 187. TX (1969).

[21] Bednar L. Corrosion 3, p. 321, (1977).

[22] Parkings, R.N. Current understanding of stress corrosion cracking. Journal of Materials. Diciembre 1992.
[23] Ibidem.
[24] Scully J.C. J. Electrochemical Soc. 111 (1984)
[25] Hoar T.P. y West J.M., Proc R.Soc. A268, 304 (1962)
[26] Parkins Symp. Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking. TMS, Pensilvania (1992).
[27] Logan, H.L. Stress Corrosion Cracking of Metals. New York, 1966.
[28] Galvele J.R. In Symposium on Predictive Capabilities in Enviromentally Assisted Cracking. Winter Annual Meeting of the American Society of Mechanics Engineers (ASME) Miami, Florida, PVP-Vol.99, p. 273 (17-21 Noviembre, 1985).
[29] Gaona Tiburcio Citllali. "Evaluación de la susceptibilidad al agrietamiento de aceros inoxidables endurecidos por precipitación". Chihuahua, Chih.: Centro de Investigación en Matriales Avanzados", p. 30, 1999, (Tesis de doctorado).
[30] Malishev, G. Nikolaiev, Y. Shuvalov. Tecnología de los metales. México, Editorial Limusa, S.A. de C.V. p. 103, c1994.
[31] B.J. Moniz. Metallurgy. HOMEWOOD, ILLINOIS 60430, AMERICAN TECHNICAL PUBLISHER, INC., C1994.
[32] Richard A. Flinn y Paul K. Trojan. Materiales de Ingeniería y sus aplicaciones. Colombia: McGRAW-HILL, c 1989.
[33] URUCHURTU CH. J. Ph. D. Thesis UMIST. Manchester England, (1988).
[34] HLADKY H., LOMAS J.P., JOHN D.G., EDEN D.A. and DAWSON J. L., "Corrosion by Electrochemical Noise: Theory and Practice"
Corrosion and Protection Center Industrial UMIST, England, p. 227-230(1988).
[35] DAWSON J. L. COX W. M., EDEN D.A., HLADKY K. AND JOHN D.G. "corrosion Monitoring in Process Plant Using Advanced Electrochemical Techniques" First International Conference on On-Line surveillance and Monitoring. Venice. May.
[36] Coordinador José A. González Fernández. Teoría y Práctica de la Lucha Contra la Corrosión. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, 1984.

Chihuahua, Chih. a 29 de Febrero del 2000.

DR. ERASMO ORRANTIA BORUNDA
JEFE DE DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO
CIMAV, S.C.
P R E S E N T E .

Por este conducto le comunico que después de haber revisado la tesis "Influencia de los tratamientos térmicos en la corrosión asistida por esfuerzo en los aceros inoxidables 17-4PH y I7-4PH", que para obtener el grado de Maestro en Ciencia de Materiales, presenta el Ing. Adán Borunda Terrazas, por medio de la presente otorgo mi voto aprobatorio, para que presente su defensa de examen el día 10 de marzo del presente en horario a convenir.

Sin más por el momento, quedo de usted.

Atentamente.

DR. ALBERTO MARTINEZ VILLAFAÑE

Soraya A. Hdez
9' Mzo' 2000

Chihuahua, Chih. a 29 de Febrero del 2000.

DR. ERASMO ORRANTIA BORUNDA
JEFE DE DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO
CIMAV, S.C.
P R E S E N T E .

Por este conducto le comunico que después de haber revisado la tesis "Influencia de los tratamientos térmicos en la corrosión asistida por esfuerzo en los aceros inoxidables 17-4PH y I7-4PH", que para obtener el grado de Maestro en Ciencia de Materiales, presenta el Ing. Adán Borunda Terrazas, por medio de la presente otorgo mi voto aprobatorio, para que presente su defensa de examen el día 10 de marzo del presente en horario a convenir.

Sin más por el momento, quedo de usted.

Atentamente.

DR. FACUNDO M. ALMERAYA CALDERON

Sorayo A. Hdez
9' Mzo' 2000

Chihuahua, Chih. a 29 de Febrero del 2000.

DR. ERASMO ORRANTIA BORUNDA
JEFE DE DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO
CIMAV, S.C.
P R E S E N T E .

Por este conducto le comunico que después de haber revisado la tesis "Influencia de los tratamientos térmicos en la corrosión asistida por esfuerzo en los aceros inoxidables 17-4PH y I7-4PH", que para obtener el grado de Maestro en Ciencia de Materiales, presenta el Ing. Adán Borunda Terrazas, por medio de la presente otorgo mi voto aprobatorio, para que presente su defensa de examen el día 10 de marzo del presente en horario a convenir.

Sin más por el momento, quedo de usted.

Atentamente.

DR. JOSE GUADALUPE CHACON NAVA

Soraya A. Hdez.
9 Mzo 2000

Saltillo, Coahuila, a 8 de marzo del 2000

DR. ERASMO ORRANTIA BORUNDA
JEFE DE DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO
CIMAV,S.C.
P R E S E N T E.

Por este conducto le comunico que después de haber revisado, la tesis "influencia de los tratamientos térmicos en la corrosión asistida por esfuerzo en los aceros inoxidables 17-4PH y 17-4PH", que para obtener el grado de Maestro en Ciencias de Materiales, presenta el Ing. Adán Borunda Terrazas, por medio de la presente otorgo mi voto aprobatorio, para que presente su defensa de examen el día 10 de marzo del presente en horario a convenir.

Sin mas por el momento, quedo de usted.

Atentamente

M.C. FELIPE ARTURO REYES VALDES
GERENTE DE DESARROLLO TECNOLOGICO
COMIMSA

Soraya A Hdez.
9' Mzo' 2000