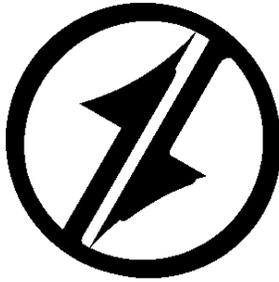


CORPORACIÓN MEXICANA DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES

DIVISION DE ESTUDIOS DE POST-GRADO



**EFFECTO DE LOS PARÁMETROS DE SOLDADURA EMPLEADOS POR ARCO
SUMERGIDO EN EL COMPORTAMIENTO DE FRACTURA DE ACEROS AL
CARBONO PARA USO EN AMBIENTE AMARGO (SSC).**

POR

GERMAN LEON LARA

MONOGRAFÍA

**EN OPCION COMO ESPECIALISTA EN TECNOLOGÍA
DE LA SOLDADURA INDUSTRIAL**

OCTUBRE 2004. SALTILLO COAHUILA.

CORPORACIÓN MEXICANA DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES

DIVISION DE ESTUDIOS DE POST-GRADO



EFFECTO DE LOS PARÁMETROS DE SOLDADURA EMPLEADOS POR ARCO SUMERGIDO EN EL COMPORTAMIENTO DE FRACTURA DE ACEROS AL CARBONO PARA USO EN AMBIENTE AMARGO (SSC).

POR

GERMAN LEON LARA

MONOGRAFÍA

**EN OPCION COMO ESPECIALISTA EN TECNOLOGÍA
DE LA SOLDADURA INDUSTRIAL**

OCTUBRE 2004 SALTILLO COAHUILA.

ALCANCE.

En este documento se presenta los resultados de la recopilación bibliográfica realizada como parte del programa de especialidad en soldadura industrial, referente al tema **“Efecto de los parámetros de soldadura empleados en el proceso de arco sumergido sobre el comportamiento a la fractura de aceros al carbono para uso en ambiente amargo (SSC)”** empleando para ello artículos de diversas publicaciones, tanto especializadas en corrosión como publicaciones especializadas en soldadura.

Para brindar un marco de referencia hacia lo que es el tema, este documento esta dividido en 3 secciones.

Primera: Referente a dislocaciones, defectos de red y una introducción a la mecánica de la fractura.

Segundo: Tipos y mecanismos de corrosión.

Tercero: Proceso de arco sumergido y definición de las variables y los parámetros de estas que pueden afectar la unión soldada al exponerla al ambiente amargo.

OBJETIVOS.

1. Investigar el “Efecto de las variables del proceso de soldadura de arco sumergido en uniones de acero al carbono con el agrietamiento bajo la presencia de esfuerzos y H_2S ”.
2. Ocuparse de los temas que tengan un mayor impacto en la comprensión del fenómeno, tales como los que se derivan de los mecanismos de corrosión y el proceso de arco sumergido.
3. Determinar las mejores practicas de soldadura para asegurar un comportamiento adecuado del material soldado al exponerse en ambiente amargo.

RESUMEN.

En la presente monografía se da una descripción de los distintos tipos de corrosión presentes en aceros al carbono, así como a los mecanismos de fragilización y daño por hidrógeno en componentes expuestas a ambiente amargo, y la forma como ciertas condiciones de soldadura pueden afectar la susceptibilidad al SSC.

Debido a que la mayor cantidad de componentes para este tipo de ambientes son fabricados por el proceso de arco sumergido nos enfocamos exclusivamente a este proceso.

El proceso de arco sumergido emplea ciertos parámetros para elaborar un procedimiento de soldadura, a los cuales se les denomina variables, la que según su impacto en las características finales de la unión son clasificadas como variables esenciales, variables esenciales suplementarias y no esenciales, en el presente documento examinamos el efecto que tienen el precalentamiento, el tratamiento térmico post soldadura, el empleo de una combinación específica de fundente y alambre y el uso de diferentes voltajes para la elaboración de la unión, cada una de ellas tiene un impacto en las características finales de la unión, estas pueden ser mecánicas o metalúrgicas.

Los daños relacionados con el SSC en uniones soldadas son vinculados principalmente con defectos de red o con ciertas características metalúrgicas creadas a partir de ciertas condiciones generadas durante el proceso de soldadura. Un ejemplo de esto es el incremento en el contenido de silicio y manganeso en el cordón de soldadura cuando se emplean voltajes elevados (38v) para realizar el depósito, el cual provoca un incremento de aleantes provenientes

del aumento de la cantidad de fundente integrado al baño líquido de la soldadura, al aumentar el contenido de estos aleantes en el cordón se crean condiciones para obtener pequeñas zonas de martensita las cuales son micro estructuras de alta dureza, superiores a 22 HRc siendo sitios preferenciales para la nucleación de grietas ya que por su morfología y estructura cristalina actúan como concentradores de esfuerzos.

En una soldadura el sitio preferente para la aparición del SSC es en la Zona Afectada por el Calor en la que ocurren una serie de cambios micro estructurales relacionados con la cantidad de calor que aporta el arco de soldadura. Esta zona al estar en contacto con el metal fundido absorbe calor de este generando cambios en la micro estructura en el metal cercano, las temperaturas que se alcanzan llevan al metal desde la temperatura de austenizado hasta A_{c1} lo cual genera una región propensa a atrapar hidrógeno. Una práctica común para la reducción de la propensión de esta zona al SSC es el empleo de precalentamiento y por medio del tratamiento térmico post soldadura, el cual puede llegar a modificar totalmente la forma en que se presenta el SSC, al eliminar los sitios en los que nuclea el agrietamiento.

INDICE

	PAGINA
INTRODUCCION	1
CAPITULO 1 MECANICA DE LA FRACTURA	3
1.1 Defectos estructurales	4
1.2 Defectos puntuales	5
1.2.1 Vacancias	5
1.2.2 Defectos intersticiales	5
1.2.3 Intersticios	5
1.3 Fronteras o limites de grano	6
1.4 Defectos metalúrgicos.	7
1.5 Mecánica de la fractura.	9
1.5.1 Crecimiento de una grieta.	10
1.5.2 Propagación de la grieta.	12
CAPITULO 2 MECANISMOS DE CORROSION.	13
2.1 Corrosión ataque uniforme.	14
2.2 Corrosión galvanica o par galvanico.	15
2.2.1 Serie galvanica y fuerza electromotriz (FEM)	16
2.3 Corrosión en esquicios (Crevice Corrosión).	19
2.3.1 Factores ambientales.	20
2.3.2 Mecanismo.	21
2.3.3 Corrosión filiforme.	24
2.3.4 Factores ambientales.	26
2.3.4.1 Mecanismo.	28
2.4 Corrosión por picaduras.	29
2.4.1 Crecimiento y forma de las picaduras.	29
2.4.2 Naturaleza Autocatalítica de la corrosión por picaduras.	32
2.4.3 Composición de la solución.	36
2.4.4 Velocidad.	37
2.4.5 Evaluación del daño causado por la corrosión por picaduras.	38
2.5 Corrosión intergranular.	40
2.5.1 Aceros inoxidable austeníticos.	41
2.5.2 Soldadura carcomida.	43
2.5.3 Ataque en línea de cuchilla.	45
2.6 Corrosión-erosión.	48
2.6.1 Efectos galvánicos.	50
2.6.2 Naturaleza del metal o la aleación.	50
2.6.3 Combate de la corrosión erosión.	50
2.6.4 Daño por cavitación.	50
2.7 Corrosión microbiana.	52
2.8 Daño por Hidrógeno.	53
2.8.1 Mecanismo del ampollamiento por HIC.	54
2.8.2 Características principales de esta falla.	55

2.8.3	Ampollamiento.	56
2.8.4	Características de los materiales susceptibles al HIC.	59
2.8.5	Obtención de aceros resistentes al HIC.	60
CAPITULO 3	AGRIETAMIENTO POR CORROSION BAJO ESFUERZOS (STRESS CORROSION CRACKING).	62
3.1	Mecanismos del SCC.	63
3.3.1	Teoría electroquímica.	63
3.1.2	Teoría esfuerzo-adsorción.	63
3.2	Características del Stress Corrosión Cracking.	64
3.3	Fuentes de esfuerzos.	65
3.3.1	Fuentes de esfuerzos en la manufactura.	66
3.3.2	Concentradores de esfuerzos.	66
3.3.3	Acabado superficial.	67
3.3.4	Fabricación.	67
3.3.5	Ensamble.	68
3.4	Fuentes de esfuerzos en servicio.	68
3.4.1	Concentradores de esfuerzos.	68
3.4.2	Fuentes ambientales.	68
3.5	Fenomenología del proceso de propagación de la grieta.	69
3.5.1	Factores ambientales.	70
3.5.2	Termodinámica del SCC.	71
3.5.3	Cinética del SCC.	73
3.6	Composición química del material y microestructura.	75
3.6.1	Intergranular SCC.	75
3.6.2	Transgranular SCC.	76
3.7	Factores mecánicos.	77
3.8	Mecanismos de propagación del agrietamiento.	79
3.8.1	Modelo de disolución.	80
3.8.2	Ruptura de la capa pasivada.	80
3.9	Modelos de fractura mecánica.	81
3.9.1	Modelo de corrosión tipo túnel.	81
3.9.2	Modelo de aumento de la plasticidad por absorción.	83
3.9.3	Modelo de la ruptura de la cascarilla.	83
3.10	Agrietamiento en presencia de H ₂ S y esfuerzos (Sulfide stress cracking).	85
3.10.1	Características del SSC.	88
CAPITULO 4	VARIABLES DEL PROCESO DE ARCO SUMERGIDO.	90
4.1	Descripción.	90
4.2	Proceso de soldadura por arco sumergido.	91
4.2.1	Descripción.	91
4.2.2	Principios de funcionamiento.	92
4.2.3	Fúndentes.	93
4.2.3.1	Fúndentes fusionados (Fused fluxes).	94
4.2.3.2	Fundentes aglomerados (Bonded fluxes).	95
4.2.3	Electrodos y fúndentes de acero al carbono.	95

4.2.4	Electrodos y fundentes para aceros de baja aleación.	98
4.3	Variables del proceso.	98
4.3.1	Variables esenciales.	99
4.3.2	Variables esenciales suplementarias.	99
4.3.3	Variables no esenciales.	99
CAPITULO 5	EFEECTO DE LAS VARIABLES DE SOLDADURA DEL PROCESO SAW EN LA SUSCEPTIBILIDAD DEL SSC.	102
5.1	Efecto macroscópico de la soldadura.	102
5.2	Estudio de la heterogeneidad de la soldadura.	109
5.3	Reencendido del arco.	112
5.4	Puntos duros.	114
5.5	Prueba de especímenes expuestos a ambiente amargo.	116
5.6	Morfología del SSC asociada al tratamiento térmico post soldadura.	118
	CONCLUSIONES.	124
	SUGERENCIAS	123
	BIBLIOGRAFÍA.	124
	Listado de figuras.	129
	Listado de tablas.	132

INTRODUCCIÓN.

Cada año son registradas pérdidas cuantiosas alrededor del mundo principalmente en la industria petrolera debidas a problemas relacionados con mecanismos que implican fragilización y daño por hidrógeno, este tipo de problemas se presentan comúnmente en componentes expuestas a concentraciones superiores de 5 a 10 partes por millón de H₂S (ácido sulfhídrico) que son comunes en hidrocarburos.

Este tipo de daño se caracteriza por una fractura de modo frágil, lo que implica que las fracturas en este tipo de componentes sean catastróficas y en muchas ocasiones generan pérdidas económicas y humanas.

El fenómeno de fragilización y daño por hidrógeno se debe principalmente al tamaño de los átomos de hidrógeno, los cuales difunden a través de las paredes de los metales con relativa facilidad y sin ocasionar daño alguno, el problema surge cuando estos átomos caen en trampas existentes en la red, estas son cualquier tipo de discontinuidad, límites de grano, inclusiones no metálicas, zonas de alta dureza, uniones soldadas y zonas de altos esfuerzos, en las que los iones de hidrógeno se combinan para formar moléculas que generan elevadas presiones dentro del metal, esta presión se sigue acumulando con el incremento de átomos atrapados en las discontinuidades, esta etapa todavía puede ser reversible.

Dependiendo de las características del material algunos tienen la capacidad de absorber la cantidad de energía que se genera a partir de la formación de moléculas de gas de hidrogeno, a diferencia de otros materiales en los que se presenta un daño el cual es irreversible.

Este tipo de daño nuclea principalmente en inclusiones no metálicas de sulfuros de manganeso, segregaciones y zonas anormales de alta dureza. Por lo tanto dentro de la microestructura del metal se busca minimizar este tipo de condiciones. Las soldaduras son sitios preferentes en las que se presentan

problemas de este tipo debido a que, por su naturaleza son discontinuidades introducidas al material.

Ciertas características propias de cada proceso de soldadura hacen que sea más probable encontrar condiciones favorables para la aparición de problemas relacionados con el agrietamiento bajo esfuerzos en ambiente amargo (Sulfide Stress Cracking), en el caso del arco sumergido las altas velocidades de depósito hacen necesario que los cuidados térmicos antes, durante y después del depósito de soldadura sean más precisos que los de otros procesos, ya que la microestructura final de la unión dependerá además del contenido químico del metal base y del metal depositado, de las velocidades de enfriamiento que estén presentes en la unión, la resistencia del material, que guarda una relación directa con la dureza del metal y la microestructura presente.

En las soldaduras podemos distinguir principalmente 3 zonas que son, el metal base, la zona afectada por el calor y el depósito de soldadura, aunado a estas existe una intermedia entre el depósito de soldadura y la zona afectada por el calor que se conoce como zona de dilución, que se crea como una porción en la que el metal base y el depósito se funden y se homogenizan, estas zonas tienen características distintas, estas están en función de las variables que se empleen para realizar la unión soldada ya que cada una tiene cierto impacto en la microestructura de la unión, por ejemplo las variables eléctricas tienen una influencia directa en el modo en que la unión recibe los elementos de aleación además del calor que aporta a la pieza, la temperatura de precalentamiento reduce las velocidades de enfriamiento y ayuda a reducir los esfuerzos residuales al disminuir la contracción de material, el tipo de fundente empleado, su composición química y características de elaboración y el uso del alambre de acuerdo al tipo de fundente. Todos estos son factores que se deben tomar en cuenta al momento de diseñar una unión soldada, disponer de información suficiente es fundamental. Este es el principal objetivo de este documento, el ayudar a clarificar el efecto de las variables del proceso de soldadura de arco sumergido en uniones de acero al carbono expuestas al agrietamiento bajo esfuerzos en ambiente amargo (SSC) y los mecanismos por los cuales se origina.

CAPITULO 1.

MECÁNICA DE LA FRACTURA.

Todos los materiales contienen defectos que bajo ciertas condiciones inducen o provocan la aparición de una falla que puede provocar la fractura del material, algunas pueden ser de tamaño sub microscópico o microscópico, o muchas otras pueden ser observadas a simple vista.

Tres condiciones son involucradas con la iniciación de una grieta.

- a. Defectos estructurales y una falta de homogeneidad presente en los componentes originales.
- b. Defectos metalúrgicos y una falta de homogeneidad presente en los componentes originales.
- c. Defectos introducidos durante el servicio, estos son estructurales o metalúrgicos que afectan la sanidad del material.
- d. Defectos introducidos por diseño.

1.1 DEFECTOS ESTRUCTURALES.

Los defectos estructurales son muy variados y van desde dislocaciones atómicas dentro del metal las cuales pueden no ser observadas bajo potentes microscopios, hasta grandes discontinuidades visibles al ojo humano.

Debido a que la estructura de los metales esta construida por redes cristalinas las discontinuidades presentes juegan un papel fundamental, al dotar al metal de ciertas características diferentes de su estado original.

En un cristal perfecto el arreglo fijo y repetido de los átomos tiene el nivel de energía mas bajo posible dentro del cristal, cualquier imperfección en la red eleva la energía interna en el lugar donde se localiza el defecto, la energía local se incrementa debido a que la celda se encuentran a compresión.

Este es el caso de las dislocaciones, que son imperfecciones lineales en la red, las cuales son introducidas principalmente durante la solidificación, existen dos tipos que son las conocidas como dislocaciones de borde y dislocaciones de tornillo o espiral¹, ver figura 1.

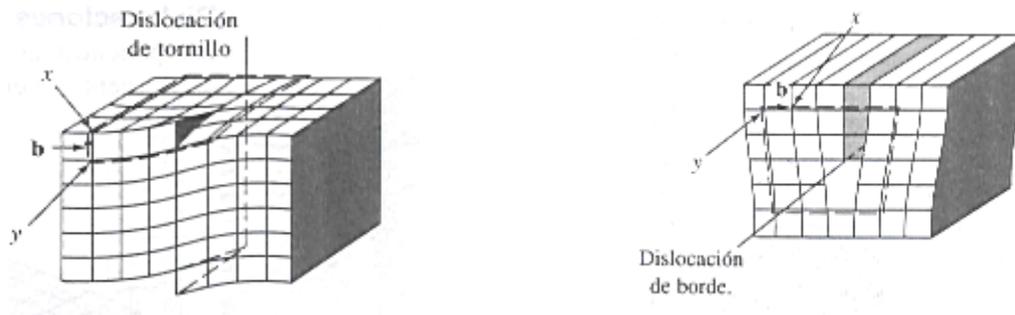


Figura 1. a) Dislocación de tornillo. b) Dislocación de borde¹.

Una dislocación puede moverse a través de la red si el esfuerzo cortante es igual o mayor al esfuerzo critico.

Si llega a encontrar una región donde los átomos están desplazados de sus posiciones de equilibrio se requiere de un esfuerzo mas alto para obligar a que las dislocaciones se trasladen mas allá de la región local de alta energía por lo tanto el material es más resistente debido a esto se puede controlar la resistencia de un material si se controla el tipo y numero de imperfecciones.

1.2. DEFECTOS PUNTUALES.

Estos son defectos que alteran la red circundante a lo largo de tal vez cientos de espacios atómicos a partir del defecto, una dislocación que se mueva a través de las cercanías de este tipo de defectos encuentra una red en la cual los átomos no están en sus posiciones de equilibrio.

1.2.1. VACANCIAS.

Las vacancias se dan cuando falta un átomo en un sitio normal, estas aparecen durante la solidificación a altas temperaturas o como consecuencia de daños por radiación.

1.2.2. DEFECTOS INTERSTICIALES.

Se presentan cuando se inserta un átomo adicional en una posición normalmente desocupada dentro de la estructura cristalina, los átomos intersticiales aunque mucho más pequeños que los átomos localizados en los puntos de red introducen una distorsión debido a que son más grandes que los espacios que ocupan, en consecuencia la red circundante aparece comprimida.

Se da un defecto sustitucional cuando dentro de la red es reemplazado un átomo por otro distinto que se apropia de la posición original, cuando estos átomos son mayores que los normales en la red, los átomos circundantes se comprimen y si son más pequeños quedan en tensión, ver figura 2.

1.2.3. INTERSTICIOS.

Sucedan cuando un átomo idéntico a los puntos normales de la red se coloca en un lugar intersticial, en cualquier caso los defectos puntuales distorsiona la red circundante esta alteración requiere que se aplique un esfuerzo mas alto para

obligar a que la dislocación se desplace, incrementando así la resistencia del material.

Otros defectos que cobran una gran importancia en este mecanismo son los defectos de superficie.

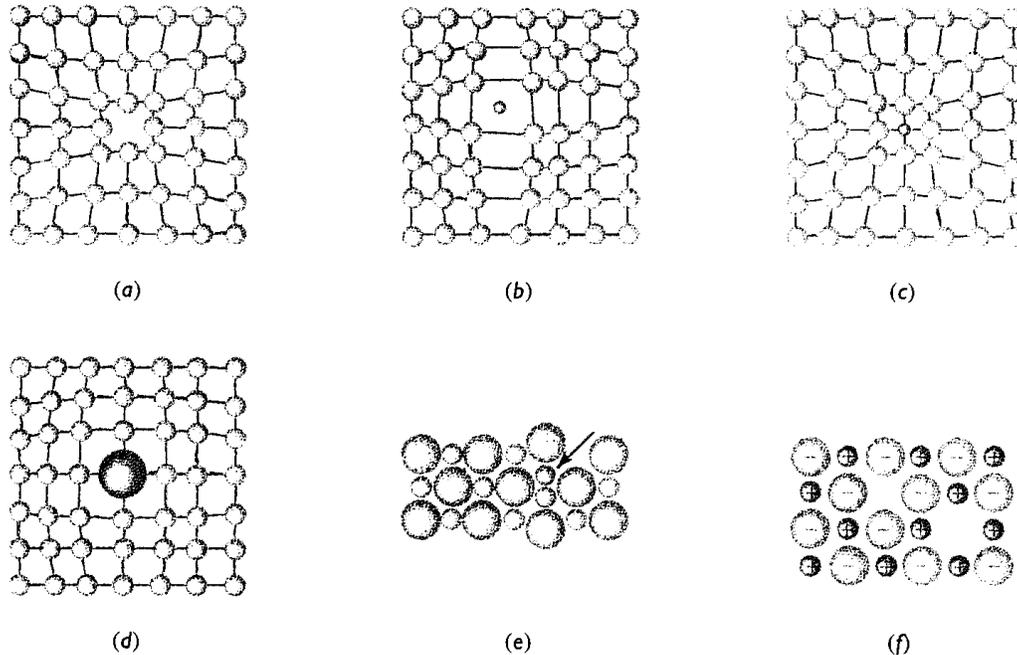


Figura 2. Defectos puntuales. a) Vacancia; b) pequeño átomo intersticial; c) átomo sustitucional; d) átomo sustitucional grande; e) defecto Frenkel y f) defecto Schottky. Todos estos defectos alteran el arreglo perfecto de los átomos circundantes¹.

1.3 FRONTERAS O LIMITES DE GRANO.

La microestructura de la mayor parte de los materiales esta formada por muchos granos (un grano es una porción del material dentro del cual el arreglo atómico o de la estructura cristalina es diferente de otro grano).

Los limites de grano son zonas estrechas en las cuales los átomos no están correctamente espaciados, esto quiere decir que en algunos sitios los átomos están tan cerca unos de otros en la frontera que se crea una región de compresión y en otras áreas están tan alejados que crean una región de tensión, ver figura 3.

Reduciendo el tamaño de grano se incrementa el numero y por tanto aumenta la cantidad de fronteras de grano, cualquier dislocación se moverá solamente a

una distancia corta antes de encontrar una frontera de grano incrementando la resistencia del metal.

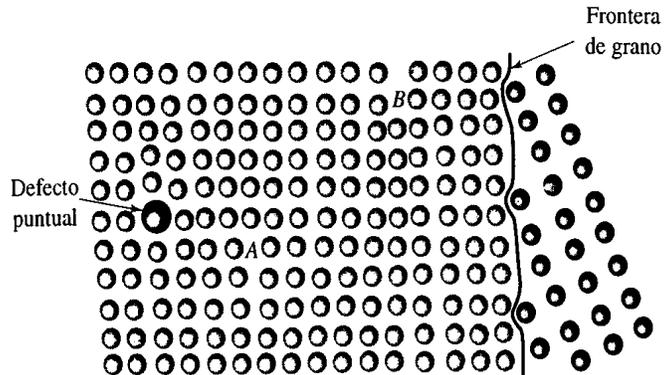


Figura 3. Muestra el acomodamiento de átomos en el límite de grano, algunos próximos a este se presentan a compresión mientras que otros se encuentran a tensión, el efecto de los defectos puntuales es evidente al contribuir con la deformación de la red dentro de cada grano¹.

Si la dislocación (figura 3) en el punto A se mueve hacia la izquierda, será bloqueada por el defecto puntual. Si la dislocación se mueve hacia la derecha, entrara en interacción con la red desorganizada cerca de la segunda dislocación en el punto B. Si la dislocación se mueve aun más hacia la derecha quedara bloqueada por un borde de grano.

Muchos otros defectos estructurales no son de tamaño atómico o microscópico como el caso de los anteriores, tales como inclusiones no metálicas en el metal base, porosidades en la soldadura o escorias visibles en películas radiográficas pueden no ser causa de reducción de la vida de servicio, así como muchas otras visibles a la superficie o invisibles a ella, pueden resultar en fallas en servicio. Los códigos proveen parámetros para decidir cuándo algún tipo de defecto y tamaño se considera que no será el origen de una falla.

1.4 DEFECTOS METALÚRGICOS.

Son diferencias en las propiedades del material de suficiente magnitud que generan condiciones que pueden resultar en una falla, estas condiciones son discontinuidades presentes en el material. Las inclusiones de sulfuro de manganeso son sitios en los que nuclean principalmente las grietas que se

generan por el daño por hidrógeno, esto es debido a la morfología que adquieren en la elaboración del material, su geometría es alargada, creando huecos en la interfase del sulfuro de manganeso y la matriz del material, los que actúan como trampas efectivas para el hidrógeno, en las que este se va acumulando ya que la forma de la inclusión no permite que el hidrógeno difunda hacia el exterior. Otro defecto encontrado comúnmente son las segregaciones de los átomos solutos en los límites de grano, debido a que los límites de grano son zonas de alta energía y que delimitan la orientación de cada grano con respecto de otro, son sitios en los que se encuentran localizados grandes esfuerzos y distorsiones en la red, una de las teorías a cerca² de la formación de las grietas sugiere que provienen de una acumulación lineal de dislocaciones que al coalescer crean un espaciamiento suficiente entre los átomos generando así una grieta² estas acumulación de dislocaciones se presentan generalmente como producto de la barrera que impone el límite de grano al paso de estas.

La aparición de zonas de alta dureza debidas a tratamientos térmicos aplicados al material o por gradientes térmicos, como por ejemplo los producidos por soldadura, crean diferencias en la micro estructura del metal, y con esto una distorsión en la red, que genera una propensión al atrapamiento del hidrógeno. Las zonas donde se generan este tipo de problemas en la unión soldada, es la zona afectada por el calor, en la que las velocidades de enfriamiento que se presentan por la diferencia de temperaturas entre el metal base y el depósito de metal fundido hacen que una porción del metal base sea calentado en un rango de temperaturas que van de la temperatura de austenizado a la temperatura de A_{c1} . Esta temperatura,³ es la que marca la diferenciación entre el metal base y la zona afectada por el calor, esto es debido que las transformaciones en la micro estructura ocurren por arriba de esta temperatura. El ancho de esta zona depende de la cantidad de calor que haya sido introducido y de la velocidad que este haya sido absorbido por el metal base, a medida que se absorba más rápidamente el calor, es decir que la velocidad de enfriamiento sea más rápida, se podrán obtener micro estructuras más duras.

Estas micro estructuras son influenciadas por dos factores, la templabilidad (propensión a formar micro estructuras duras) que esta en función al contenido de aleantes y a las velocidad a la cual se enfría el material. Los elementos de aleación que juegan un papel primordial en la templabilidad del material, son el carbono, manganeso, molibdeno y cromo. Con el paso del tiempo, la evolución de las técnicas de soldadura generaron, de forma empírica las formulas del carbono equivalente (Ec.1)⁴ que nos ofrecen un parámetro para decidir en que materiales es necesario emplear un precalentamiento para evitar la aparición de zonas duras, estas formulas se basan en la composición química del material.

$$CE_{FW} = C + \frac{Mn}{6} + \frac{(Cr+Mo+V)}{5} + \frac{(Ni+Cu)}{15} \quad \text{ec. (1)}$$

Con un carbono equivalente de 0.35 no es necesario aplicar un precalentamiento a la pieza a soldar, la siguiente tabla da las temperaturas de precalentamiento sugeridas por AWS⁴.

Tabla 1. Guía de temperaturas de precalentamiento basadas en el carbono equivalente.

Temperaturas de precalentamiento.

Carbón equivalente.	Precalentamiento sugerido.
De 0.35 a 0.45	Opcional.
De 0.45 a 0.60	De 90° a 200°C
Mas de 0.60	De 200 a 370°C

1.5. MECANICA DE LA FRACTURA.

Los metales en nuestros tiempos tienen una gran importancia tecnológica debido a que se buscan materiales cada vez más resistentes y seguros para su vida en servicio.

Los metales obtienen su resistencia de la fuerza cohesiva con la que están unidos sus átomos, teóricamente la resistencia cohesiva de los metales esta entre

10 y 1000 veces mayor que la resistencia observada en las pruebas mecánicas, esto se debe en gran medida a la cantidad de defectos incluidos en la elaboración de estos materiales, solamente se han obtenido aproximaciones a la resistencia teórica a la fractura en estos metales en probetas preparadas especialmente libres de dislocaciones y de defectos.

De las diversas formas en las cuales una estructura en particular puede fallar, la ocurrencia de rápidas fracturas frágiles tiene particularmente consecuencias desastrosas, como se ha observado en décadas pasadas.

En años recientes como consecuencia del gran número de fallas que involucran fracturas frágiles ha hecho relevante la aparición de la mecánica de la fractura como una herramienta para el diseño, selección de materiales y análisis de falla de componentes críticos

1.5.1. CRECIMIENTO DE UNA GRIETA.

Todas las estructuras contienen defectos, estos defectos pueden ser metalúrgicos, tales como inclusiones, porosidades o grietas microscópicas ya sea provenientes de la fabricación o introducidas durante el servicio.

Otro punto que es necesario tomar en cuenta es la existencia de concentradores de esfuerzos tales como drásticos cambios de sección, estos son sitios frecuentes para el inicio de fallas en servicio las cuales pueden surgir debido a fluctuaciones cíclicas de las cargas o mediante corrosión.

Una evaluación realista del análisis de riesgo de una rápida fractura frágil hace necesario evaluar factores tanto de tipo estructural como de parámetros de los materiales como son, el espesor, el tamaño, la forma de los defectos presentes, cedencia y micro estructura, debido a que en un estado ideal sería necesario evaluar la pieza completa, este tipo de evaluación no la hace conveniente debido a que sería necesario destruirla para obtener los resultados esperados, por esto se han desarrollado pruebas de laboratorio en pequeña escala que brindan información del comportamiento del material en ciertas condiciones.

De estas pruebas desarrolladas al paso del tiempo el más conocido y el más ampliamente aceptado para medir la resistencia a la propagación de la grieta es la prueba de impacto Charpy / Izod con muesca en V la cual mide la energía absorbida por una probeta estándar muescada, bajo una carga de impacto. Desafortunadamente este tipo de prueba tiene ciertas limitaciones, primero la restricción del tamaño de la probeta que se reduce a un estándar de 10mm cuadrados o en el caso de probetas redondas de diámetro. La cual muchas veces no la hace una muestra representativa con relación al tamaño real del componente.

Segundo, la alta deformación ejercida por el impacto puede hacer los resultados irreales con respecto a las cargas a las cuales estará sometida la componente en servicio.

Tercero, el estándar de muesca en "V" tiene un diámetro nominal de 0.25 mm de radio en la raíz, el cual puede fallar al simular la severidad de defectos preexistentes tales como grietas de fatiga.

El principal uso al que se suscriben las pruebas de impacto es para el control de calidad de los materiales, las cuales pueden ser realizadas después que convenientes correlaciones hallan sido establecidas con otros estudios cuantitativos.

La iniciación y extensión de una grieta a un tamaño crítico es definida como la etapa inicial de crecimiento. La extensión depende de factores tales como:

- Propiedades mecánicas del material.
- Propiedades metalúrgicas del material.
- La naturaleza del defecto inicial.
- El tamaño y espesor de la componente.
- El nivel de esfuerzos residuales internos.
- Esfuerzos externos y carga.

Dentro de los materiales inherentemente frágiles la etapa de crecimiento puede ser casi infinitesimalmente pequeña, si bien en materiales dúctiles la grieta se puede extender hacia dentro de la pared del espesor a una extensión significativa.

1.5.2. PROPAGACIÓN DE LA GRIETA.

La fase de propagación involucra una etapa inestable mas allá de la período de crecimiento cuando la extensión de la grieta crece más rápido, tal propagación puede ser continua o intermitente, esto puede ser extremadamente rápido como ocurre frecuentemente en materiales frágiles. Dentro de un material dúctil tal propagación de la grieta es generalmente lenta y puede tomar días, meses, años o incluso décadas antes de atravesar el espesor de la pared.

Algunas veces la propagación de una grieta es lenta en la primera etapa y rápida en la etapa final, esto es influenciado por las condiciones a las que se encuentra expuesta la pieza, estas condiciones pueden ser mecánicas, químicas, choques térmicos o cargas externas, las que pueden disparar la violenta ruptura con una apariencia frágil, Este tipo de fractura es la que presenta un mayor riesgo ya que por lo general propagan en un corto tiempo (al darse las condiciones)no observándose ningún tipo de deformación, hasta el momento de la fractura, en esto difieren con las de modo dúctil, que presentan un encuellamiento previo a la ruptura.

CAPITULO 2.

MECANISMOS DE CORROSION.

Cada año la industria reporta grandes pérdidas relacionadas con fenómenos de corrosión. Debido a esto es necesario tener una comprensión introductoria de lo que son los mecanismos que provocan la corrosión, ya que con esto tendremos información para tomar mejores decisiones al momento de emplear materiales y al elegir los procesos adecuados en ambientes específicos. Básicamente existen 2 tipos de corrosión: de alta y baja temperatura, en este documento examinaremos solamente la corrosión de baja temperatura.

Es conveniente clasificar la corrosión por la forma en que se manifiesta⁵, la base para esta clasificación es la apariencia del metal corroído. Cada forma puede ser identificada solo por mera inspección visual. En muchos casos el ojo humano es suficiente, pero en algunas ocasiones se requiere de magnificación. A través de una cuidadosa inspección visual del elemento corroído, puede obtenerse información valiosa para la solución del problema. La inspección visual debe realizarse antes de que se limpie la muestra.

Los mecanismos de corrosión que se discuten aquí son particulares pero todos ellos están más o menos relacionados. La lista es corta, pero cubre prácticamente todas las fallas y problemas por corrosión. El orden en que se presentan no va de acuerdo a su importancia.

Los mecanismos de corrosión se discuten en términos de sus características, mecanismos y medidas preventivas. El daño por hidrógeno, generalmente ocurre indirectamente como resultado de un ataque corrosivo, y es por esto que se incluye entre las formas de corrosión.

2.1 CORROSIÓN / ATAQUE UNIFORME.

El ataque uniforme es la forma de corrosión más común; normalmente se caracteriza por una reacción química o electroquímica la cual se lleva a cabo uniformemente sobre el total de la superficie expuesta. El metal pierde espesor de pared y eventualmente falla. La figura 4 muestra un tanque de acero abandonado en una planta fundidora de oro.

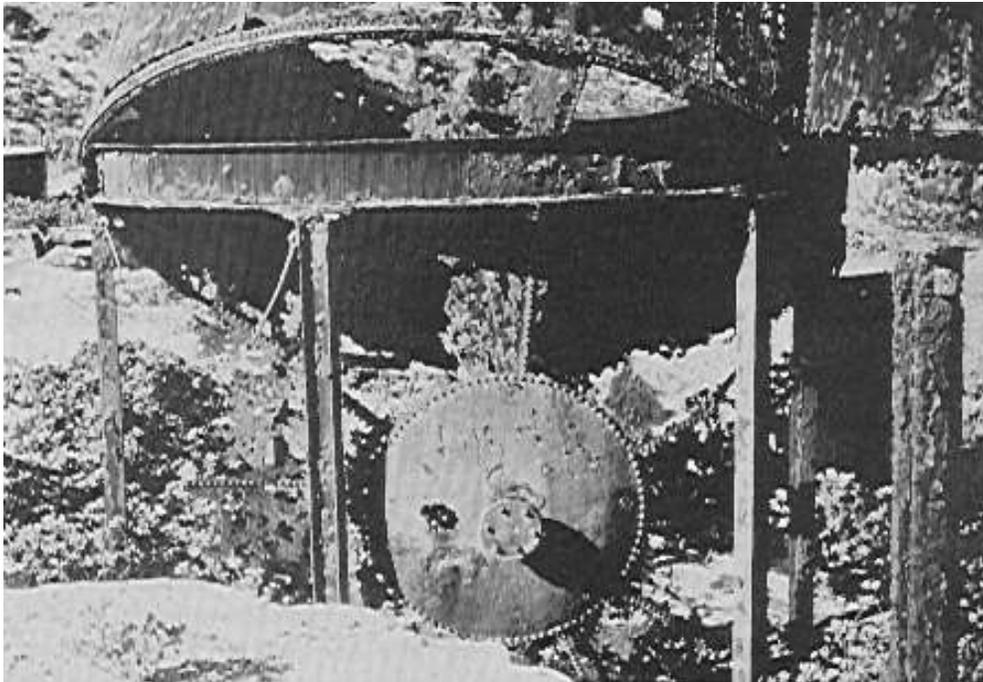


Figura 4. Tanque abandonado en una planta fundidora.

El ataque uniforme o general, representa el mecanismo de mayor destrucción de metal en base a tonelaje. Esta forma de corrosión, sin embargo no tiene una gran importancia desde el punto de vista técnico, ya que la vida de los equipos puede ser estimada con una cierta exactitud, mediante ensayos comparativos. La corrosión uniforme puede reducirse por (1) materiales apropiados, incluyendo recubrimientos (2) inhibidores o (3) protección catódica.

2.2 CORROSIÓN GALVÁNICA O PAR GALVANICO.

Cuando dos metales están inmersos en una solución o medio corrosivo, existe una diferencia de potencial; si estos metales se ponen en contacto (o conectados eléctricamente), esta diferencia de potencial produce flujo de electrones entre ellos. La corrosión en el metal menos resistente aumenta, y en el más resistente disminuye, comparado con el comportamiento que presentan cuando no están conectados. El metal menos resistente se convierte en anódico y el más resistente en catódico.

El cátodo o metal catódico se corroe muy lentamente o, en ocasiones no sufre daño por corrosión. Debido a las corrientes eléctricas y a los diferentes metales involucrados, esta forma de corrosión se llama galvánica o de dos metales. Es una corrosión electroquímica, pero se puede utilizar también el término de efecto de diferentes metales para propósitos de claridad.

La fuerza que promueve la corriente y la corrosión es el potencial desarrollado entre los dos metales. La figura 5 presenta una batería de celda seca, la cual es un buen ejemplo de la explicación anterior. El electrodo de carbón como un metal noble o resistente a la corrosión (cátodo) y el zinc el ánodo el cual se corroe. La humedad que se encuentra entre los electrodos es el ambiente conductor (y corrosivo) por donde fluye la corriente.

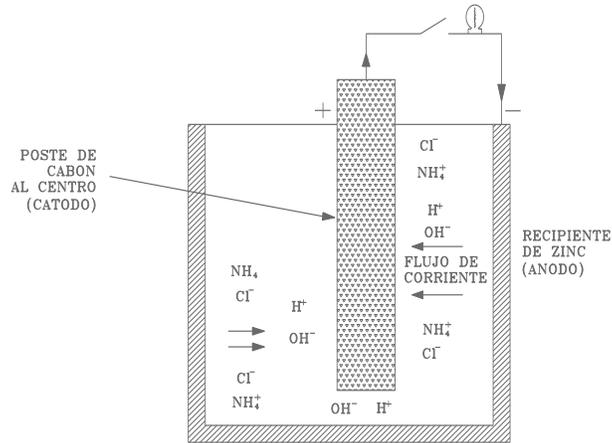


Figura 5. Batería de celda seca.

2.2.1 SERIE GALVÁNICA Y FUERZA ELECTROMOTRIZ (FEM).

La diferencia de potencial entre metales bajo condiciones reversibles, o de no-corrosión, forman la base para predecir las tendencias de corrosión. El potencial entre metales expuestos a una solución conteniendo aproximadamente un átomo gramo de sus respectivos iones (actividad de uno) es medido a temperatura constante. La tabla 2 presenta una tabulación de la fuerza electromotriz o las series fem; por simplicidad, todos los potenciales se refieren al electrodo de hidrógeno (H_2/H^+) el cual, arbitrariamente se define como cero. Los potenciales entre los metales se determinan tomando las diferencias absolutas entre sus potenciales fem estándar. Por ejemplo el potencial reversible entre los electrodos de cobre y plata es 0.462V y entre el de cobre y zinc es 1.1V (no es posible establecer un potencial reversible para aleaciones que contienen dos o más componentes reactivos), de esta forma se listan los metales puros en la tabla 2.

En la realidad, los pares galvánicos entre metales en equilibrio con sus iones rara vez ocurre. Como se mencionó anteriormente, muchos de los efectos de la corrosión galvánica resultan de la conexión eléctrica de dos metales que se corroen. También, dado que muchos de los materiales utilizados en ingeniería son aleaciones, los pares galvánicos generalmente incluyen una (o más) aleaciones metálicas.

Tabla 2 Series estándar de metales EMF

	Equilibrio Ion Metal- Metal (actividad 1)	Potencial del Electrodo contra un electrodo normal de hidrógeno a 25° C, volts.
↑ Noble o Catódico	Au-Au ⁺³	+1.498
	Pt-Pt ⁺²	+1.2
	Pd-Pd ⁺²	+0.987
	Ag-Ag ⁺	+0.799
	Hg-Hg ₂ ⁺²	+0.788
	Cu-Cu ⁺²	+0.337
	H ₂ -H ⁺	0.000
↓ Activo o Anódico	Pb-Pb ⁺²	-0.126
	Sn-Sn ⁺²	-0.136
	Ni-Ni ⁺²	-0.250
	Co-Co ⁺²	-0.277
	Cd-Cd ⁺²	-0.403
	Fe-Fe ⁺²	-0.440
	Cr-Cr ⁺³	-0.744
	Zn-Zn ⁺²	-0.763
	Al-Al ⁺³	-1.662
	Mg-Mg ⁺²	-2.363
	Na-Na ⁺	-2.714
K-K ⁺	-2.925	

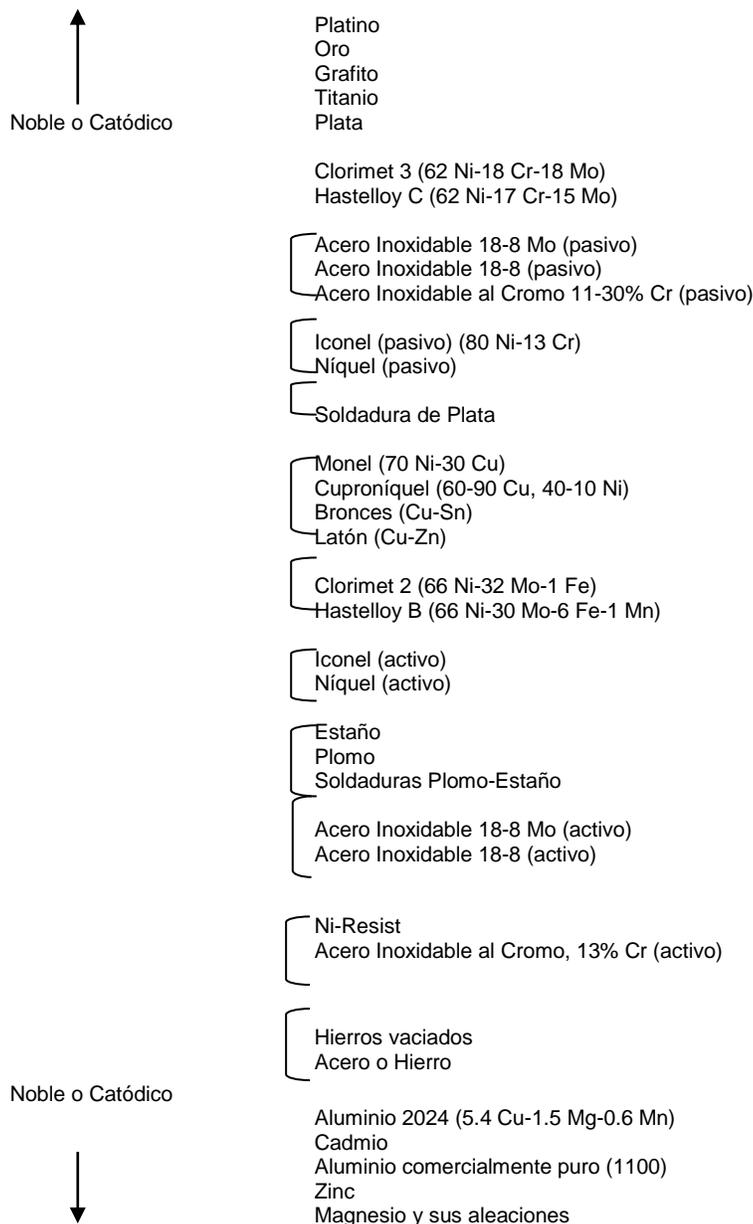
Bajo estas condiciones, los series galvánicas que se presentan en la tabla 3 se basan en medidas de potenciales y ensayos de corrosión galvánica en agua de mar no contaminada llevados a cabo por The International Nickel Company at Harbor Island, N.C. Debido a variaciones entre los ensayos, se indican las posiciones relativas de las pruebas más que sus potenciales. Idealmente se requiere obtener series similares para metales y aleaciones en todos los ambientes y a varias temperaturas, pero este requiere de un número infinito de experimentación.

En general la posición de los metales y aleaciones en la serie galvánica es muy cercana a la de sus elementos en la de la serie fem. La pasividad tiene influencia sobre el comportamiento de la corrosión galvánica. Note que en la tabla 3 que la posición más noble asumida por el acero inoxidable en el estado pasivo se compara con la posición más baja de ese material cuando se encuentra en

condición de activo. El iniconel presenta un comportamiento similar, ya que puede ser considerado como un acero inoxidable.

Otra característica importante de la serie galvánica es la presentación de corchetes en la tabla 3.

Tabla 3 Series galvánicas de algunos Metales Comerciales y Aleaciones en Agua de Mar.



Las aleaciones agrupadas en estos corchetes son similares en su composición química base (por ejemplo cobre y sus aleaciones). Los corchetes indican que en muchas aplicaciones prácticas existe un riesgo pequeño de que exista corrosión

galvánica si los metales están agrupados en corchetes se ponen en contacto uno con el otro. Esto se debe a que tales materiales se encuentran muy cercanos en sus posiciones y el potencial generado entre ellos no es grande. Además de lo indicado en las series, el potencial generado es el mayor determinado.

El potencial generado por una celda galvánica, consistiendo de metales diferentes, puede variar con el tiempo. El potencial generado causa un flujo de corriente y la corrosión ocurre en electrodo anódico. A medida que la corrosión avanza, los productos de la reacción o productos de corrosión pueden acumularse cerca del ánodo o del cátodo o de ambos, lo cual reduce la velocidad de corrosión.

En la corrosión galvánica, generalmente predomina la polarización de la reacción de reducción (polarización catódica). De esta manera, el grado de polarización catódica y su efectividad varían con respecto a los diferentes metales y aleaciones, por lo que es necesario tener conocimiento de algo de las características de la polarización, antes de predecir el grado de corrosión galvánica de un par dado.

Por ejemplo, el titanio es muy noble (presenta excelente resistencia a la corrosión) en agua de mar, más aún, la corrosión galvánica en metales menos resistentes cuando forman par galvánico con el titanio, generalmente no se acelera mucho o es mucho menos de lo que se espera. La razón es que el titanio se polariza catódicamente muy fácil en agua de mar.

2.3 CORROSIÓN EN ESQUICIOS (CREVICE CORROSION)

La corrosión localizada ocurre frecuentemente dentro de esquicios y otras áreas cubiertas sobre la superficie metálica expuesta a medios corrosivos. Este tipo de ataque generalmente se asocia con pequeños volúmenes de solución causados por hoyos, juntas, uniones, depósitos en la superficie, y hendiduras debajo de tornillos.

Generalmente ésta forma de corrosión se denomina corrosión por esquicios (crevice corrosión).

2.3.1 FACTORES AMBIENTALES

Algunos ejemplos de depósitos los cuales pueden producir corrosión por esquicios son depósitos de arena, polvo, productos de corrosión, y otros sólidos. El depósito actúa como una cubierta y crea un sistema con condiciones especiales debajo de ella. El depósito también puede ser un producto de corrosión permeable. La figura 6 muestra la corrosión por esquicios de un serpentín de calentamiento de plata pura después de unas pocas horas de operación. Los sólidos en suspensión o solución tienden a depositarse sobre la superficie del calentador. Esto fue lo que sucedió en este caso, causando la corrosión que se muestra en la figura 6. La película de plata en el tanque que contiene el serpentín no mostró ataque debido a que no se formaron depósitos sobre esta película.

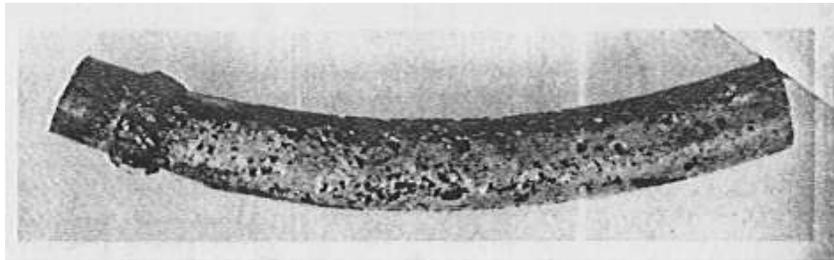


Figura 6. Corrosión por esquicios de un serpentín de calentamiento de plata.



Figura 7. Corrosión por esquicios de una junta de acero inoxidable.

La figura 7 es un buen ejemplo de corrosión por esquicios en una interfase de una junta de acero inoxidable. El interior de la tubería está corroída. Los aceros inoxidables son particularmente susceptibles al ataque por esquicios. Por ejemplo, una hoja de acero inoxidable 18-8 puede cortarse si se le coloca una liga de hule alrededor y se sumerge en agua de mar. El ataque por esquicios empieza y progresa en el área donde el metal y el hule están en contacto.

Para funcionar como un sitio de corrosión, una hendidura debe ser lo suficientemente ancha para permitir que el líquido entre, pero lo suficientemente estrecha para mantener una zona estancada. Por ésta razón, la corrosión por esquicios ocurre generalmente en aberturas con un ancho menor a unas pocas milésimas de pulgada. Raramente ocurre en ranuras o muescas más amplias (1/8 pulgada).

2.3.2 MECANISMO.

Hasta hace poco se creía que la corrosión por esquicios resultaba simplemente de diferencias en las concentraciones de iones metálicos y oxígeno entre la hendidura y sus alrededores. Consecuentemente, el término de “celda de concentración de corrosión” ha sido utilizado para describir esta forma de ataque. Estudios más recientes han demostrado que aunque existen diferencias en las concentraciones de iones metálicos y oxígeno durante la corrosión por esquicios, ésta no es su causa principal.

Para ilustrar el mecanismo básico de corrosión por esquicios, considere una sección de una placa ribeteada del metal M (acero o fierro) sumergido en agua de mar aireada (pH 7) como se muestra en la figura 8. La reacción global involucra la disolución del metal M y la reducción del oxígeno a iones hidróxido. De tal modo que la reacción queda como sigue:



Inicialmente, estas reacciones ocurren uniformemente sobre la superficie completa, incluyendo el interior de la hendidura. La conservación de cargas se mantiene tanto en el metal como en la solución.

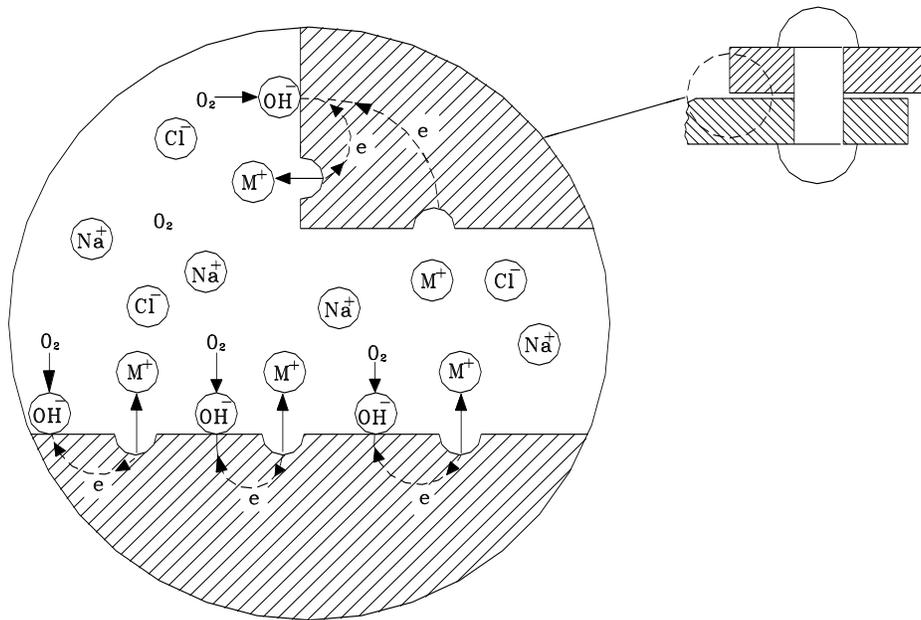


Figura 8. Estado inicial de la corrosión por esquicios.

Cada electrón que se produce durante la formación de un ión metálico se consume inmediatamente por la reacción de reducción de oxígeno. Del mismo modo, se produce un ión hidroxilo por cada ión metálico en la solución. Después de un intervalo de tiempo corto, el oxígeno dentro de la hendidura se agota debido a la convección restringida, de tal modo que cesa la reducción de oxígeno en ésta área. Esto, por sí mismo, no causa ningún cambio en el comportamiento de corrosión. .

Por lo tanto, la velocidad de corrosión dentro y fuera del esquicio permanece igual. Después de que se agota el oxígeno, no ocurre ninguna reducción posterior del mismo, aunque continúe la disolución del metal M, como se muestra en la figura 9.

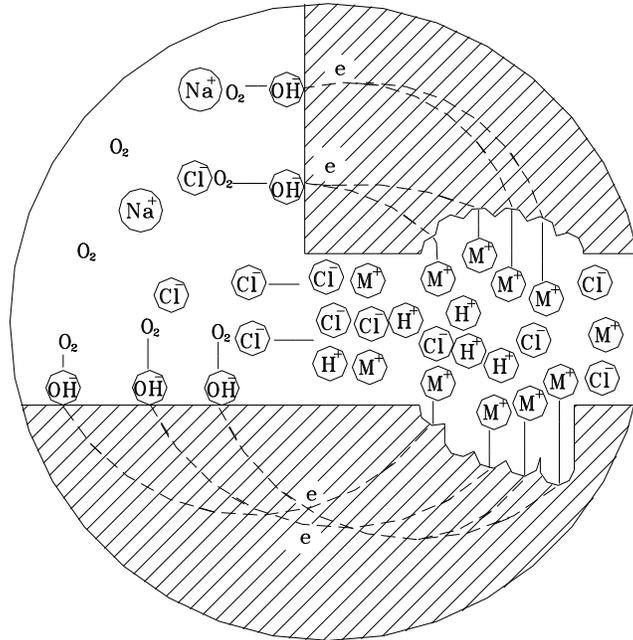


Figura 9. Estado posterior de corrosión por esquicios.

Lo anterior tiende a producir un exceso de cargas positivas en la solución (M^+) la cual se balancea necesariamente con la migración de iones cloruro dentro del esquicio. Esto causa un incremento en la concentración del cloruro metálico dentro del esquicio, el cual se hidroliza en presencia de agua; excepto para los metales alcalinos (sodio y potasio):



La ecuación 3 muestra que una solución acuosa de un cloruro metálico típico se disocia dentro de un hidróxido insoluble y libera un ácido. Los iones de cloruro e hidrógeno aceleran las velocidades de disolución de la mayoría de los metales y aleaciones (ec. 1). Ambos están presentes en las hendiduras como un resultado de la migración e hidrólisis; consecuentemente la velocidad de disolución de M se incrementa como se indica en la figura 9. Este incremento en la disolución incrementa también la migración, y el resultado es un proceso auto catalítico o que

se acelera rápidamente. Se ha observado que el fluido dentro de los esquicios expuesto a soluciones neutras diluidas de cloruro de sodio, contiene de 3 a 10 veces más cloruros que el resto de la solución, y que posee un pH de 2 a 3. A medida que la corrosión dentro de los esquicios se incrementa, la velocidad de reducción de oxígeno sobre las superficies adyacentes también se incrementa como se muestra en la figura 9. De éste modo se protege catódicamente las superficies externas, y durante la corrosión por esquicios el ataque se encuentra localizado dentro de áreas encerradas, mientras que el resto de la superficie permanece con poco o ningún daño.

El mecanismo anterior es consistente cuando están presentes las características de corrosión por esquicios. Este tipo de ataque ocurre en mucho medios, aunque generalmente es más intenso en aquellos que contienen cloruros. Casi siempre se presenta un período largo de incubación asociado con el ataque en el esquicio. Algunas veces se requieren de 6 meses a un año antes de que comience un ataque. Sin embargo, una vez que se ha iniciado, procede con una velocidad que se incrementa constantemente.

Los metales o aleaciones cuya resistencia a la corrosión depende de la formación de películas de óxidos o capas pasivadoras, son particularmente susceptibles a la corrosión por esquicios. Estas películas se destruyen debido a las altas concentraciones de iones cloruro o hidrógeno, y la velocidad de disolución se incrementa marcadamente.

2.3.3 CORROSIÓN FILIFORME.

La corrosión filiforme es un tipo especial de corrosión. En éste tipo se forman filamentos sobre la superficie del metal. En la mayoría de los casos ocurre bajo de películas protectoras, y por ésta razón casi siempre se describe como corrosión bajo película. Este tipo de corrosión es poco común, el caso que más frecuentemente se presenta es el ataque de superficies esmaltadas o laqueadas de recipientes para procesos de alimentos y bebidas, los cuales están expuestos a la atmósfera.

Se ha observado que éste tipo de corrosión ocurre sobre superficies de acero, magnesio y aluminio cubiertas por estaño, plata, oro, fosfatos, esmaltes y lacas.

También se ha observado en los papeles recubiertos con una película de aluminio, que ocurre corrosión filiforme en la interfase entre el papel y el aluminio.

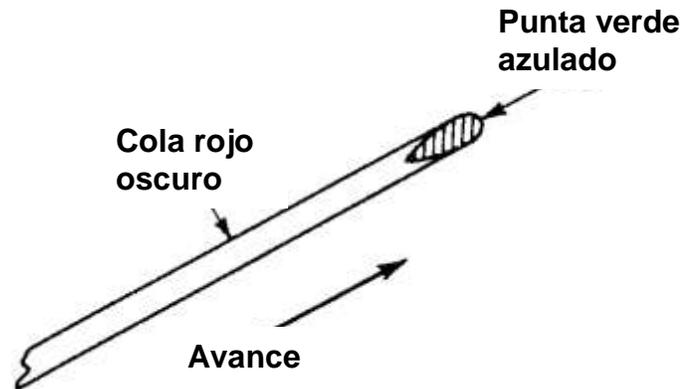


Figura 10. Diagrama esquemático del crecimiento de un filamento de corrosión sobre una superficie de hierro⁵.

La corrosión filiforme es un tipo de ataque poco común, debido a que no debilita o destruye los componentes metálicos, y afecta solamente la apariencia superficial. La apariencia es muy importante en el empaquetado de alimentos, y ésta forma particular de corrosión es un problema muy fuerte en la industria del envasado. Aunque el ataque filiforme en el exterior de una lata de comida no afecta a su contenido, si afecta la venta de éstas latas.

Bajo películas superficiales transparentes, el ataque aparece como una red de colas de productos de corrosión. Los filamentos están formados por una cabeza activa y una cola café-rojiza de producto de corrosión como se indica en la figura 10. Los filamentos tienen un espesor de 1/10 de pulgada o menos, y la corrosión ocurre sólo en la cabeza del filamento. El color verde-azulado de la cabeza activa es el color característico de los iones de hierro, y la coloración café rojiza de la cola inactiva se debe a la presencia de óxido férrico u óxido férrico hidratado.

La interacción entre los filamentos de la corrosión es más interesante (ver figura 11). Los filamentos se inician en los ejes y tienden a moverse en línea recta. Los filamentos no cruzan colas inactivas de otros filamentos. Como se ilustra en la

figura A, una vez que un filamento de corrosión ha topado con la parte inactiva de otro, tiende a reflejarse. Si un filamento que está creciendo activamente choca con la parte inactiva de otro filamento a un ángulo de 90° , puede volverse inactivo, o más frecuentemente, partirse en dos nuevos filamentos, reflejándose cada uno de ellos a un ángulo de aproximadamente 45° como se muestra en la figura B. Las cabezas activas de dos filamentos pueden unirse para formar un nuevo filamento si es que llegan a aproximarse oblicuamente entre ellas como en la figura C. Quizá la forma más interesante de interacción es la que se ilustra en la figura D, que ocurre cuando los filamentos no pueden cruzar las colas inactivas, y entonces frecuentemente quedan atrapados entre redes de los mismos y “mueren” a medida que el espacio para desplazarse se vuelve más pequeño. Algunos ejemplos de esto se encuentran en las superficies de las latas que han sido expuestas a la humedad de la atmósfera.

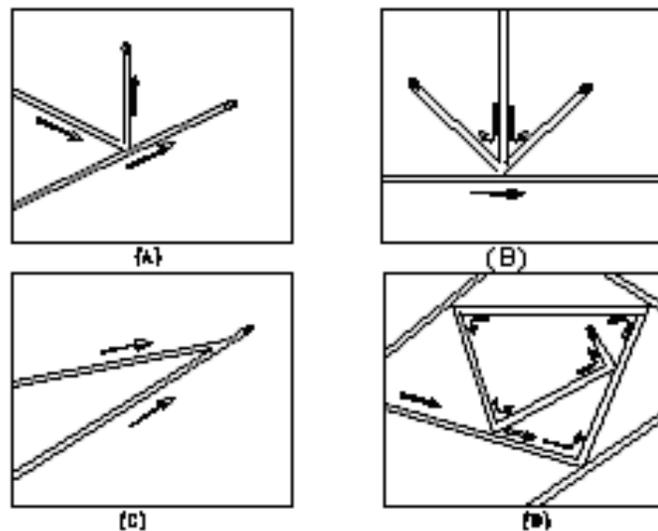


Figura 11. Diagrama esquemático que ilustra la interacción entre los filamentos de corrosión. (a) Reflexión de un filamento; (b) división de un filamento de corrosión; (c) unión de dos filamentos de corrosión; (d) trampa muerta⁵.

2.3.4 FACTORES AMBIENTALES

El factor más importante que interviene en la corrosión filiforme es la humedad relativa de la atmósfera. La tabla 4 muestra la corrosión filiforme que ocurre entre

65 y 90 % de humedad relativa. Si la humedad relativa es menor al 65 %, el metal no se ve afectado, pero a humedades mayores al 90% la corrosión aparece en forma de película.

Algunos estudios experimentales han demostrado que el tipo de recubrimiento protector sobre una superficie metálica es poco importante debido a que se ha observado la presencia de corrosión filiforme debajo de películas de esmaltes, lacas y recubrimientos metálicos. Sin embargo, los recubrimientos con baja permeabilidad para el agua evitan la corrosión filiforme.

Tabla 4 Efecto de la humedad sobre corrosión filiforme de un acero esmaltado.

Humedad relativa %	Apariencia
0 – 65	Ausencia de corrosión
65 – 80	Filamentos muy delgados
80 – 90	Filamentos de corrosión anchos
93	Filamentos muy anchos
95	Principalmente ampollas
100	Ampollas

Mediante estudios microscópicos se ha demostrado que existe una correlación muy baja entre la formación de los filamentos y la estructura metalúrgica. Los filamentos tienden seguir las marcas de desbaste y la dirección del pulido.

La adición de inhibidores de corrosión a los esmaltes o lacas tiene relativamente poca influencia sobre la naturaleza y la extensión de los filamentos de la corrosión. Debido a la apariencia de gusano de los filamentos, y sus inusuales interacciones, en recientes investigaciones se ha sospechado la presencia de actividad microbiológica. Sin embargo, se ha observado que los filamentos crecen en presencia de reactivos tóxicos, de tal modo que se descarta la presencia de organismos biológicos.

2.3.4.1 MECANISMO.

El mecanismo de la corrosión filiforme es una forma especial de corrosión por esquicios como se ilustra en la figura 12. Durante el crecimiento, la cabeza del filamento es abastecida con agua de la atmósfera circundante por medio de una acción osmótica debido a la alta concentración de iones ferrosos disueltos. La ósmosis tiende a eliminar el agua de los tallos inactivos, debido a la baja concentración de sales solubles (el hierro ha precipitado como hidróxido férrico). Aunque el oxígeno se difunde a través de la película en todos los puntos, la concentración de oxígeno en la interfase entre el tallo y la cabeza es alta debido a la difusión lateral. El fenómeno de corrosión queda restringido a la cabeza donde la hidrólisis de los productos de la corrosión produce un ambiente ácido. Así, la corrosión filiforme puede ser considerada como una forma de corrosión por esquicios de autopropagación. Aunque la figura 12 explica adecuadamente el mecanismo básico de la corrosión, las características inusuales de crecimiento y las interacciones entre los filamentos no se han logrado comprender aún.

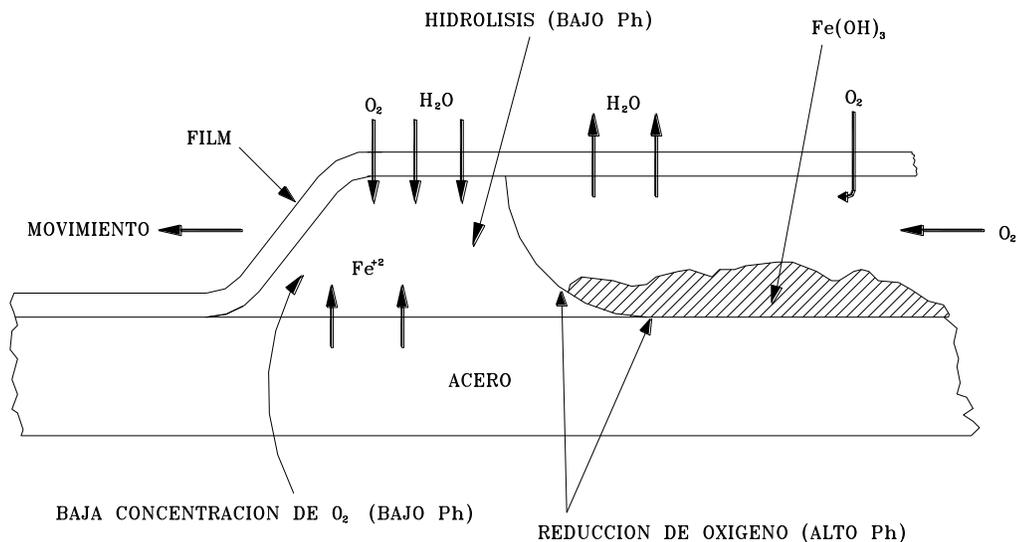


Figura 12. Sección transversal de un filamento de corrosión sobre una superficie de acero⁵.

2.4 CORROSIÓN POR PICADURAS

La corrosión por picadura es una forma de ataque estrictamente localizado que ocasiona que se formen hoyos en el metal. El diámetro de éstos hoyos puede ser pequeño o grande, pero en la mayoría de los casos son relativamente pequeños. Las picaduras algunas veces están aisladas, o tan cerca las unas de las otras que la superficie luce como si estuviera rugosa. Generalmente una picadura debe describirse como una cavidad u hoyo con un diámetro superficial igual o menor que su profundidad.

Esta es una de las formas de corrosión más destructivas e insidiosas, ocasiona que los equipos fallen debido a que presentan perforaciones aún y cuando la pérdida en peso de la estructura sea baja. Con frecuencia es difícil detectar picaduras debido a su tamaño tan pequeño, y a que casi siempre están cubiertas con productos de corrosión. Además, es difícil medir y comparar cuantitativamente la extensión de las picaduras debido a la variación en sus profundidades y el número de picaduras que pueden existir en condiciones de dos pruebas similares⁵.

2.4.1 CRECIMIENTO Y FORMA DE LAS PICADURAS.

La figura 13 es un ejemplo de picaduras en acero inoxidable 18-8 en contacto con un ambiente conteniendo cloruro férrico.

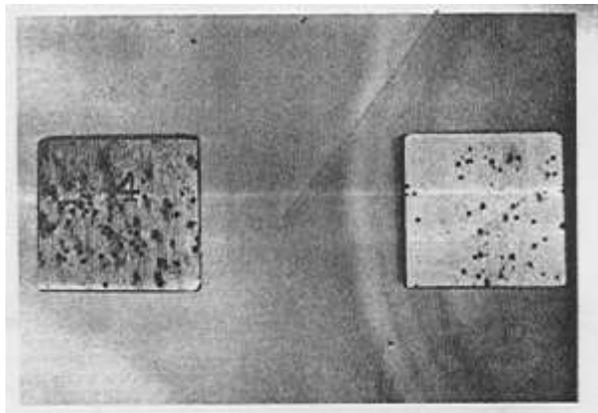


Figura 13. Picaduras de un acero inoxidable 18-8 por soluciones de ácido clorhídrico⁵.

Ahí se observan los hoyos perfectamente definidos y la ausencia de ataque en la mayor parte de la superficie del metal. Este ataque se desarrolla en pocos días.

Sin embargo, éste es un ejemplo extremo, debido a que las picaduras generalmente requieren de meses o años para perforar una sección del metal. La figura 14 muestra una tubería de cobre que maneja agua potable y que falló después de varios años de servicio. Se observan varias picaduras, junto con depósitos en la superficie.

Generalmente las picaduras crecen en la dirección de la gravedad. La mayoría de las picaduras se desarrollan y crecen hacia abajo desde las superficies horizontales. Las picaduras se presentan en menor proporción sobre superficies verticales, y raramente crecen desde el fondo en superficies horizontales.

La corrosión por picaduras generalmente requiere de un período de iniciación largo antes de que ellas sean visibles. Este período puede durar desde meses hasta años, dependiendo del metal y del medio corrosivo. Sin embargo, una vez iniciada, una picadura penetra el metal con una velocidad que se incrementa constantemente. Además, las picaduras tienden a socavar o minar la superficie a medida que crecen. Este aspecto se ilustra en la figura 15, en donde se muestra una sección magnificada de un tubo de acero inoxidable 16% Cr (tipo 430), el cual falló debido a un pequeño agujero causado por goteo.

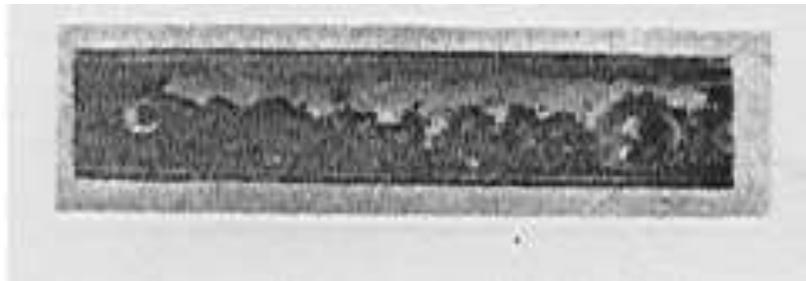


Figura. 14 Picadura de una tubería de cobre usada para agua potable.

En el tubo circulaba agua de enfriamiento, y operaba en un equipo instalado en una planta de ácido nítrico. El exterior del tubo se expuso al ácido nítrico, y no se presentó corrosión que pudiera ser considerada como corrosión por picaduras. El agua de enfriamiento contenía una pequeña cantidad de cloruros. La corrosión por picaduras empezó en la superficie interior y progresó hacia fuera. Se formó un

hoyo en la superficie del fondo por goteo. La tendencia de las picaduras a socavar la superficie hace mucho más difícil su detección. El daño sub-superficial es generalmente mucho más severo que el que se supone por la apariencia de la superficie.



Figura. 15 Picaduras de un tubo condensador de acero inoxidable.

La picadura puede ser considerada como un estado intermedio entre la corrosión general y una completa resistencia a la corrosión. Esto se muestra en el diagrama de la figura 16. La muestra A no presenta ataque. La muestra C presenta disolución o eliminación uniforme del metal sobre la superficie completamente expuesta. La corrosión intensa por picadura ocurre sobre la muestra B. Esta situación puede demostrarse fácilmente si se exponen tres muestras idénticas de acero inoxidable 18-8 a una solución de cloruro férrico, y se incrementa la concentración y/o la temperatura como se mostrara mas adelante en la Fig 19.

Las soluciones muy diluidas, o frías no producen ataque como se observa en A (en un período corto de tiempo), pero una solución fuerte de cloruro férrico disuelve la muestra C. Riggs, Sudbury y Hutchinson⁵ observaron éste mismo comportamiento en sus experimentos sobre el estudio de los efectos de una presión de oxígeno y pH altos sobre la corrosión del acero en una solución de NaCl 5%. La figura 17 muestra que a medida que se incrementa el pH, la corrosión progresa desde un estado de corrosión general hasta una corrosión localizada por picaduras. Empezando en un pH de 4, las picaduras están cubiertas por una capa de productos de corrosión. A un pH de 12 los productos de corrosión

toman una forma tubular inusual y las velocidades de corrosión son de 17,000 mpy en el fondo de los tubos.

El mecanismo de éste efecto se discute en la siguiente sección.

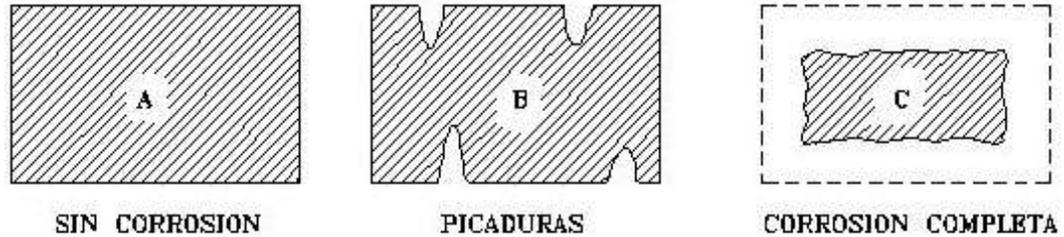


Figura 16 Representación de la corrosión por picaduras como un estado intermedio.

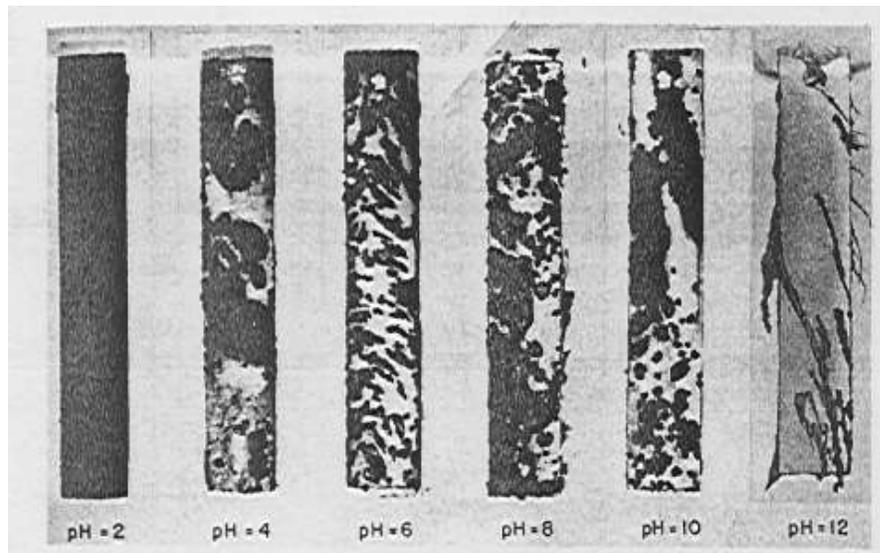


Figura. 17 Corrosión del acero después de 24 horas en una solución de NaCl 5% y 500 lb/in² de presión de oxígeno.

2.4.2 NATURALEZA AUTOCATALÍTICA DE LA CORROSIÓN POR PICADURAS.

Una corrosión por picadura es un tipo único de reacción anódica. Este es un proceso autocatalítico. Este es, el proceso de corrosión dentro de la picadura produce condiciones las cuales son estimulantes y necesarias para que la actividad de las picaduras sea continúa. Esto se ilustra esquemáticamente en la figura 18. Aquí el metal M se está picando por la presencia de una solución

aireada de Cloruro de sodio. La disolución rápida ocurre dentro de la picadura, mientras se lleva a cabo la reducción de oxígeno sobre las superficies adyacentes.

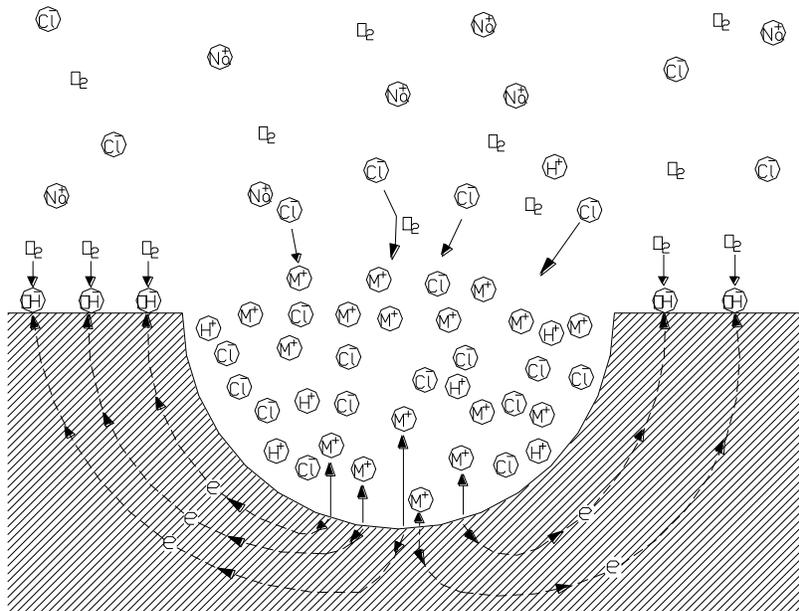


Figura 18. Proceso autocatalítico que ocurre dentro de una picadura por corrosión.

Este proceso es auto estimulante y auto propagante. La disolución rápida del metal dentro de la picadura tiende a producir un exceso de carga positiva en ésta área, ocasionando la migración de los iones cloruro para mantener la electro neutralidad. De éste modo, en la picadura existe una alta concentración de MCl y, una alta concentración de iones hidrógeno como resultado de la hidrólisis (Ec. 3). Tanto los iones hidrogeno como cloruro estimulan la disolución de la mayoría de los metales y aleaciones, y aceleran con el tiempo al proceso completo. Debido a que la solubilidad del oxígeno es prácticamente cero en soluciones concentradas, no ocurre una reducción de oxígeno dentro de la picadura. La reducción catódica del oxígeno sobre la superficie adyacente a la picadura tiende a reprimir la corrosión. En éste sentido, las picaduras protegen catódicamente al resto de la superficie del metal.

Aunque la figura 18 indica como crece una picadura a través de la auto estimulación, esto nos sugiere como se inicia éste proceso. Evans y sus colaboradores⁵ han indicado mediante sus estudios como ésta situación puede conducir al inicio de la picadura. Considere una pieza de metal M que no presenta hoyos o picaduras, y que se encuentra inmersa en una solución aireada de cloruro de sodio. Si, por cualquier razón, la velocidad de disolución del metal es momentáneamente alta en un punto en particular, los iones cloruro tenderán a emigrar hacia éste punto. Este cambio tiende a producir condiciones que son favorables para una disolución rápida posterior en éste punto, debido a que los cloruros estimulan la disolución del metal.

Localmente, la disolución es momentáneamente alta debido a una rayadura en la superficie, una dislocación o cualquier otro defecto, así como también debido a variaciones aleatorias en la composición de la solución. Aparentemente durante la iniciación o durante primeros los estados de crecimiento de una picadura las condiciones son considerablemente inestables. Una concentración local alta de iones cloruro e hidrógeno puede ser eliminada por las corrientes de convección dispersas en la solución debido a que no existe una cavidad protectora de la picadura. Las nuevas picaduras son muy inestables, y muchas de ellas se vuelven inestables a los pocos minutos de crecimiento.

El efecto de la gravedad es un resultado directo de la naturaleza autocatalítica de la picadura. Las picaduras son más estables cuando crecen en dirección de la gravedad, debido a que, para tener un crecimiento continuo de la picadura, es necesario tener una solución densa y concentrada dentro de ellas. Del mismo modo, las picaduras se inician generalmente sobre las superficies superiores de las muestras debido a que los iones cloruro son retenidos más fácilmente bajo estas condiciones.

Las picaduras con productos de corrosión tubular que se muestra en la figura 17 crecen por un mecanismo similar al que se describió antes. En la figura 19 indica el mecanismo propuesto por Riggs, Sudbury y Hutchinson⁵.

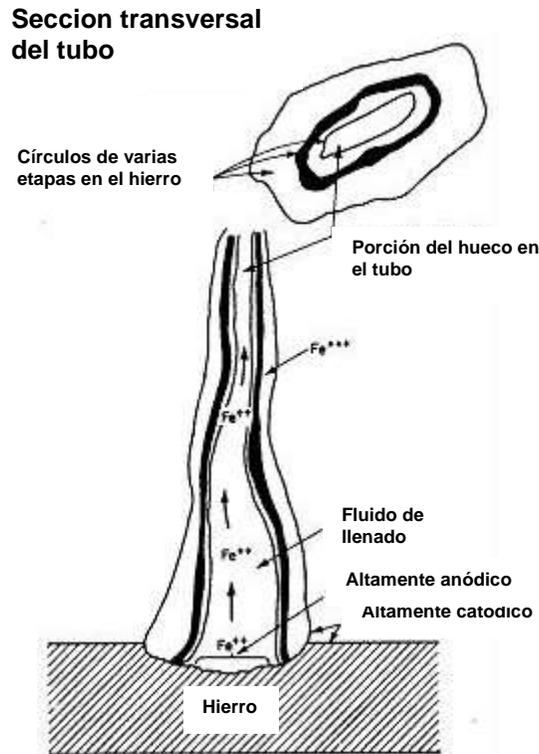


Figura. 19 Mecanismo de crecimiento de corrosión en forma de tubo.

En la interfase entre la picadura y la superficie adyacente se forma hidróxido de hierro debido a la interacción entre los OH^- producidos por la reacción catódica y los productos de corrosión de la picadura. Estos productos son oxidados posteriormente por el oxígeno disuelto en la solución, y forman otros óxidos como $Fe(OH)_3$, Fe_3O_4 , etc. Este círculo de herrumbre crece en forma de tubo como se muestra en la figura 19. Los óxidos que forman el tubo fueron identificados por rayos X.

Al comparar las figuras 19 y 18 se observa que el mecanismo de crecimiento de las picaduras es virtualmente idéntico al de corrosión por esquicios. Esta similitud ha orillado a los investigadores a concluir que la picadura es realmente un caso especial de corrosión por esquicios. Esta visión tiene algunos méritos, debido a que todos los sistemas que muestran ataque por picadura son particularmente susceptibles a la corrosión por esquicios (por ejemplo acero inoxidable en agua de mar o cloruro férrico). Sin embargo, esto no siempre ocurre en el sentido inverso, muchos sistemas que muestran ataque por esquicios no sufren picadura sobre

superficies expuestas libremente. Al parecer la corrosión por picaduras, aunque presentan mucha similitud con la corrosión por esquicios, merece consideración especial debido a que es una forma autoiniciante de corrosión por esquicios. Simplemente, la corrosión por picaduras no requiere de la existencia de un esquicio, ella misma lo crea.

2.4.3 COMPOSICIÓN DE LA SOLUCIÓN.

Desde un punto de vista práctico, la mayoría de las fallas por picadura son causadas por soluciones que contienen cloruros con presencia de iones. Los cloruros están presentes en varios grados en casi todos los tipos de agua y soluciones hechas con agua. Existe mucho equipo que opera en agua de mar y agua saladas. Los hipocloritos son difíciles de manejar debido a su fuerte tendencia a provocar picaduras. Los mecanismos para que ocurra picadura debido a cloruros son controversiales y no están bien establecidos. Quizás la mejor explicación es la tendencia que tienen las sales de cloruros a formar ácido y la alta fuerza iónica de su ácido libre (HCl). La mayoría de las picaduras están asociadas con iones haluros, con cloruros, bromuros, y con hipocloritos que son los más comunes. Los fluoruros y yoduros tienen baja tendencia a la corrosión por picaduras en comparación con los cloruros.

Los iones metálicos oxidantes con cloruros son formadores de picaduras agresivos. Los haluros cúprico, férrico, y mercúricos son extremadamente agresivos. Aun las aleaciones más resistentes a la corrosión pueden ser picadas por CuCl_2 y FeCl_3 . Los haluros de los iones metálicos no oxidantes (ej. NaCl , CaCl_2) causan picaduras pero en un grado mucho menor de agresividad.

Los cloruros férrico y cúprico no requieren de la presencia de oxígeno para promover ataque debido a que sus cationes pueden ser reducidos catódicamente.

Estos iones son reducibles mediante el siguiente mecanismo:



En otras palabras, son aceptores de electrones. Esta es una de las razones por las cuales el cloruro férrico es ampliamente usado para realizar estudios acerca de corrosión por picaduras. Las reacciones no se ven afectadas apreciablemente por la presencia o ausencia de oxígeno.

2.4.4 VELOCIDAD.

La corrosión por picaduras generalmente se asocia con condiciones de estancamiento como un líquido en un tanque, o un líquido atrapado en la parte baja de un sistema de tuberías inactivo. La velocidad del flujo, o el incremento del mismo, casi siempre disminuye el ataque por picaduras en las estructuras. Por ejemplo, una bomba de acero inoxidable debe dar un mejor servicio si maneja agua de mar y se encuentra continuamente en operación, pero puede sufrir picaduras si se suspende su operación por períodos largos. Lo anterior se ilustra en la figura 20. El material es un acero tipo 316, y el ambiente es una mezcla de cloruro férrico a una temperatura elevada. Esta prueba se corrió durante 18 horas, con el mismo período de tiempo y la misma solución. La muestra C se expuso a un flujo de alta velocidad (alrededor de 40 p/seg) y la muestra A a una velocidad e pocos pies por segundo, mientras que la muestra B permaneció dentro de una solución completamente estática. Al finalizar la prueba todos mostraron picaduras, pero la profundidad de la penetración en C es relativamente pequeña. La corrosión por picaduras es más intensa en A, y B presentó perforaciones más grandes y profundas pero en menor cantidad, y con forma de “hoyos de gusano”⁵.

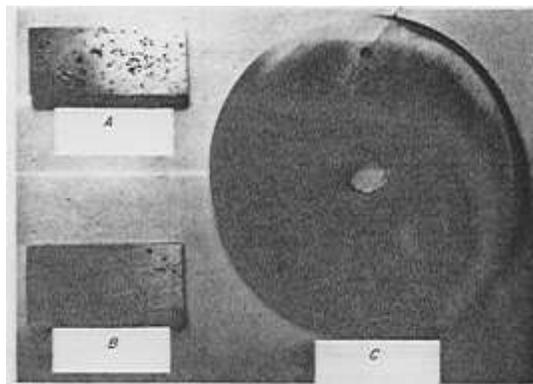


Figura 20. Efecto de la velocidad en picaduras del acero inoxidable.

Variables metalúrgicas.

Los aceros inoxidables son más susceptibles a ser dañados por corrosión por picaduras que cualquier otro grupo de aleaciones metálicas por ésta razón se han desarrollado numerosos estudios para mejorar su resistencia. Algunos resultados se muestran en la tabla 5.

La resistencia a la corrosión por picaduras de los aceros inoxidables tipo 304 y 316 disminuye si éstos se mantienen dentro del rango de temperatura de sensibilización (500 a 780 °C).

Los acero inoxidables austeníticos muestran la mayor resistencia a la corrosión por picaduras cuando se solubilizan a arriba de 980°C.

Tabla 5. Efecto del aleado sobre la resistencia a la corrosión por picaduras de aleaciones de acero inoxidable⁵.

Elemento	Efecto de la resistencia a la picadura
Cromo	Incrementa
Níquel	Incrementa
Molibdeno	Incrementa
Silicio	Disminuye, incrementa cuando hay Molibdeno presente
Titanio y Niobio	Disminuye la resistencia en FeCl ₂ ; otros medios no lo afectan
Azufre y Selenio	Disminuye
Carbono	Disminuye, especialmente en condiciones de sensibilizado
Nitrógeno	Incrementa

2.4.5 EVALUACIÓN DEL DAÑO CAUSADO POR LA CORROSIÓN POR PICADURAS.

Ya que la corrosión por picaduras es una forma de corrosión localizada, el método de la evaluación de pérdida en peso que normalmente se usa no puede emplearse para establecer criterios de comparación. La pérdida de metal en éste caso es muy pequeña y no indica la profundidad de la penetración. La medición de

la profundidad de las picaduras es complicada por el hecho de que existe una variación sobre una muestra expuesta, como se muestra en la figura 21.

Nótese que el promedio de la profundidad de las picaduras es una medición poco efectiva de estimar el daño, debido a que la falla es causada por la picadura más profunda.

Esta aseveración es correcta, sin embargo, nunca debe usarse para predecir la vida útil de un equipo, debido a que la profundidad es también una función del tamaño de la muestra.

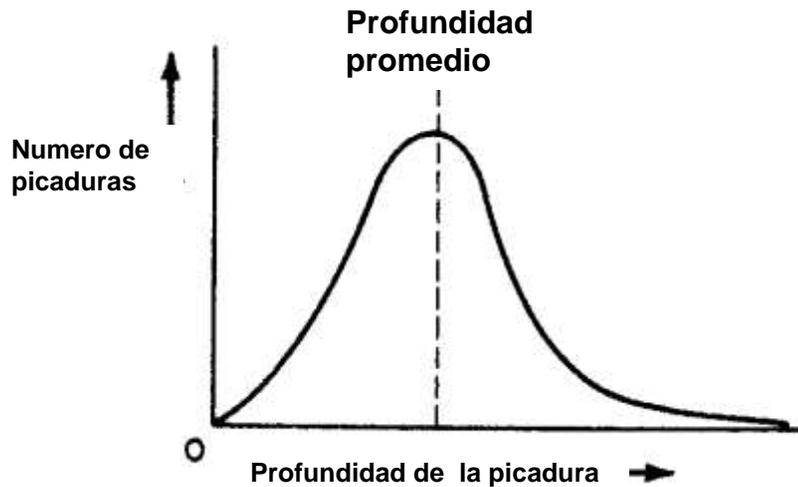


Figura 21. Relación entre la profundidad de picadura y el número de picaduras que se presentan en una superficie corroída⁵.

Lo anterior se observa en la figura 22, donde se observa la probabilidad relativa de encontrar una picadura de una profundidad dada como una función del área expuesta. Esto indica claramente que el intento de predecir la vida de una planta basándose en la conducta observada por pequeñas muestras en el laboratorio puede ser erróneo. Sin embargo, para comparaciones en el laboratorio de resistencia a la corrosión por picaduras, la medición de los máximos en profundidad de picaduras pueden ser un tanto seguras.

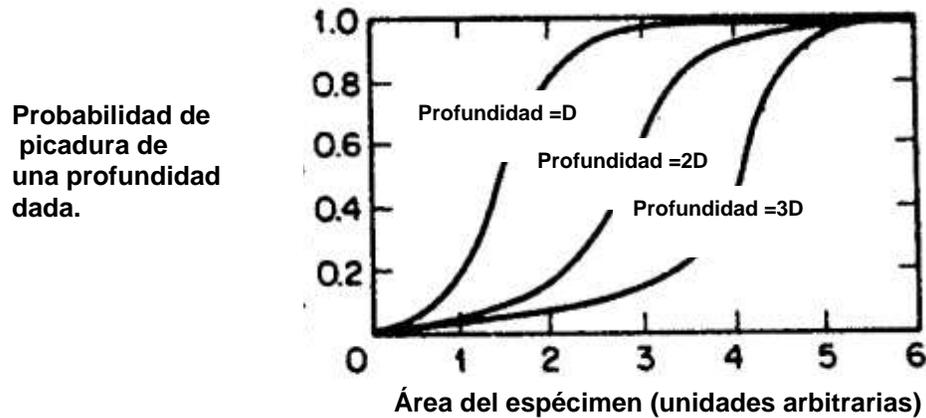


Figura 22. Profundidad de la picadura en función del área expuesta

2.5 CORROSIÓN INTERGRANULAR.

Cuando un metal se corroe, el ataque uniforme preferentemente aparece en los límites de grano que son un poco más reactivos que la matriz. Generalmente, bajo ciertas condiciones, los límites de grano son muy reactivos y se genera la corrosión intergranular. La corrosión que se presenta cerca de los límites de grano se le considera como "corrosión intergranular".

La corrosión intergranular puede ser originada por impurezas en los límites de grano, enriquecimiento de elementos de aleación en ciertas zonas de la matriz, o agotamiento de uno de estos elementos en las áreas cercanas a los límites de grano.

Un ejemplo es la adición de pequeñas cantidades de hierro al aluminio, donde la solubilidad del hierro es menor, estas han mostrado segregación del hierro en los límites de grano y causa corrosión intergranular.

Se ha demostrado que, basados en consideraciones de tensión superficial, el contenido de zinc en un bronce es mayor al de los límites de grano.

El agotamiento de cromo en las regiones de los límites de grano genera la corrosión intergranular de aceros inoxidables.

2.5.1 ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

Numerosas fallas de aceros inoxidables 18-8 han ocurrido debido a la corrosión intergranular. Esto pasa en ambientes donde las aleaciones deben presentar excelente resistencia a la corrosión. Cuando estos aceros se calientan a temperaturas aproximadas a los 500 – 780 °C, son sensibilizados o se vuelven susceptibles a la corrosión intergranular. Por ejemplo, un procedimiento para sensibilizar intencionalmente es calentar a 650°C por una hora.

La teoría más aceptada universalmente para corrosión intergranular, está basada en el empobrecimiento o agotamiento de cromo en las áreas de los límites de grano. La adición de cromo al acero ordinario provee resistencia a la corrosión del acero en muchos ambientes. Generalmente se requiere más del 10% de cromo para un acero inoxidable de lo contrario el material contara con una resistencia a la corrosión baja.

En el rango de temperatura indicado el Cr_{23}C_6 (y el Carbono) es virtualmente insoluble y precipita si el contenido de carbono es cercano a 0.02% o más. El cromo es así removido de la solución sólida y el resultado es un metal con menor contenido de cromo en el área adyacente a los límites de grano. El carburo de cromo no es atacado en el límite de grano. El acero empobrecido en la zona cercana a los límites de grano es corroído debido a que no contiene suficiente resistencia a la corrosión para resistir el ataque en muchos ambientes corrosivos. El acero inoxidable común 18-8, tipo 304, contiene normalmente de 0.06 a 0.08% de carbono, y el exceso de carbono está disponible para combinarse con el cromo y precipitar el carburo.

El carbono se difunde hacia los límites de grano saliendo fácilmente a temperaturas sensibilizadas, pero el cromo es mucho más móvil. La superficie ya está disponible en los límites de grano, facilitando la formación de una nueva superficie, debido al carburo de cromo. Esta situación se muestra esquemáticamente en la figura 23.

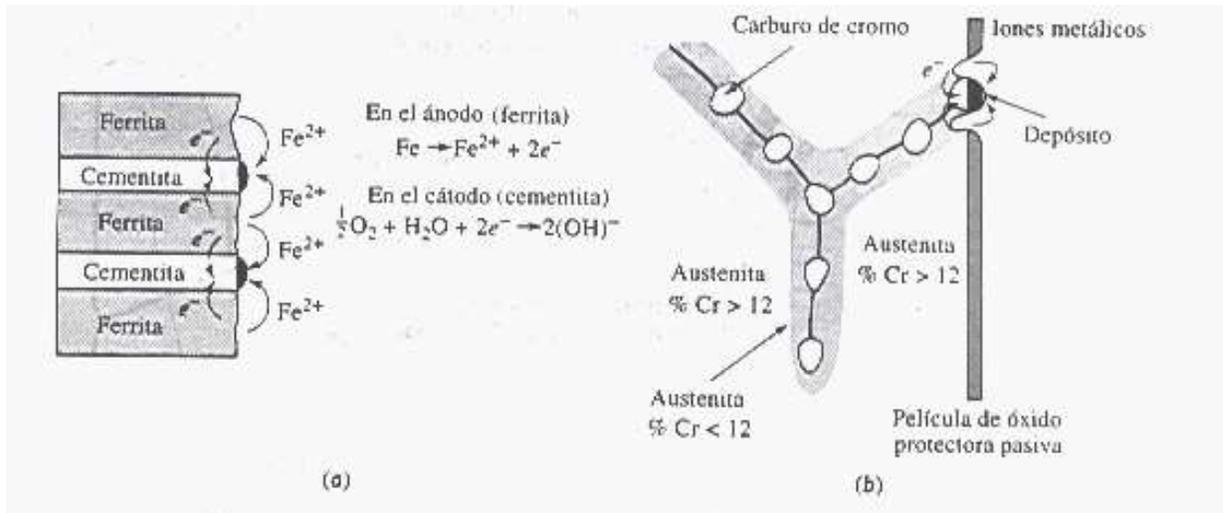


Figura 23. Ejemplo de celdas micro galvánicas en aleaciones de dos fases: (a) En el acero la ferrita es anódica en relación con la cementita. (b) En el acero inoxidable austenítico, la precipitación del carburo de cromo hace que la austenita en los bordes de grano sea anódica¹.

Hay evidencias que indican que el contenido de cromo en los límites de grano puede ser reducido a un nivel muy bajo hasta ser eliminado. El efecto es un ataque rápido en el área empobrecida, con poco o cero ataque sobre los granos.

Si la aleación se cortara en una hoja fina en el área de sección transversal de los límites de granos, se observará algo semejante a la figura 24. El área corroída aparecerá como un lecho, como una zanja estrecha que rodea a una zona en la que están los carburos de cromo.

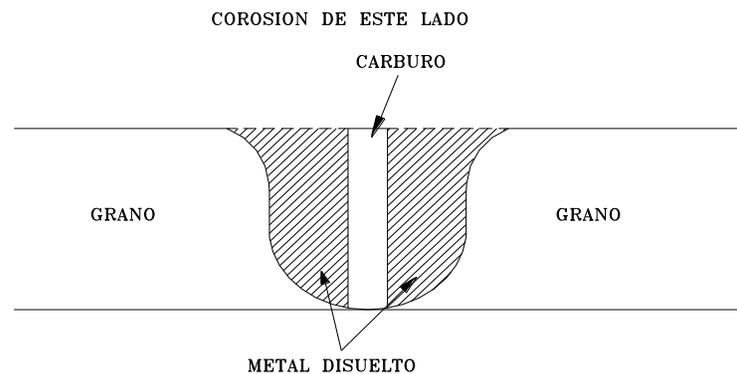


Figura 24. Sección de área transversal mostrada en la Fig. 23 b).

El carburo de cromo precipitado ha sido descrito por muchos años como partículas, porque son muy pequeñas para examinarse detalladamente por la luz del microscopio.

2.5.2 SOLDADURA CARCOMIDA.

Han ocurrido muchas fallas de aceros 18-8 a lo largo de la historia de este material hasta que el mecanismo de corrosión intergranular fue entendido. Fallas no visibles ocurren cuando este efecto no se considera. Están asociados con estructuras soldadas, y el material atacado intergranularmente es llamado soldadura carcomida. La zona de la soldadura carcomida es usualmente una banda en la placa de las piezas soldadas, algo removida de la soldadura. Un ejemplo se muestra en la figura 25 a la derecha de la soldadura. La apariencia "azucarada" es debido a pequeños granos sobresalientes cercanos a la exterior de la gota. Este espécimen se expuso a ácido nítrico en ebullición después de soldarse. La ausencia de soldadura carcomida del lado izquierdo de la soldadura se explica más adelante.

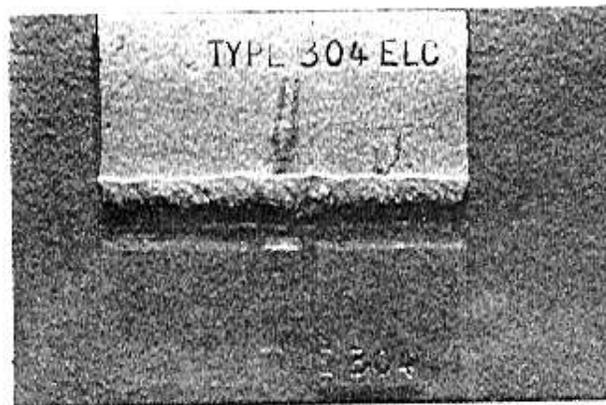


Figura 25 Eliminación de soldadura carcomida por tipos.

El metal en la zona que contiene la soldadura carcomida deberá ser calentado en el rango de sensibilización, la figura 26 es una "analogía de mantel" (tablecloth) del flujo de calor y temperaturas asociados con el soldado. Visualizando un bloque con una montaña siendo movido sobre una mesa de tela elástica laminada, este

bloque moviéndose representa la subida y bajada de la temperatura en la placa soldada. La línea central oscura en la figura 26 está al centro de la soldadura, el cual es el punto más caliente (arriba del punto de fusión), las líneas con x's representan las temperaturas en la zona sensibilizada, estas líneas corresponden a la zona de soldadura carcomida de la figura 27 b.

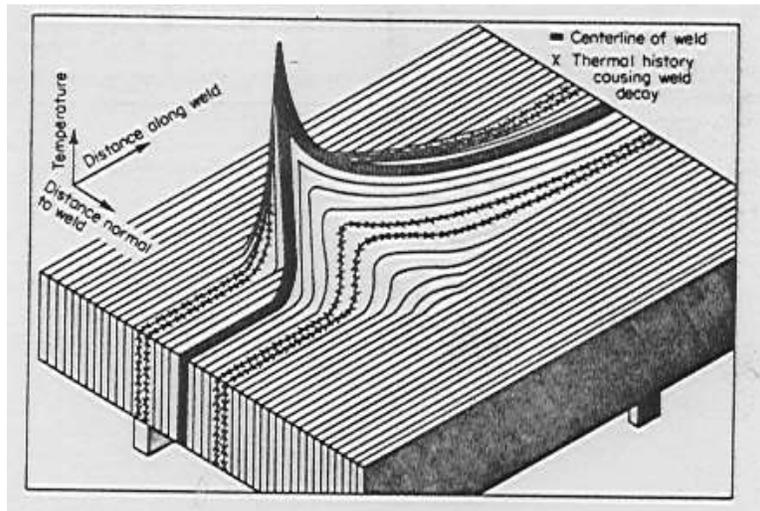


Figura 26. Analogía de mantel (tablecloth) del flujo de calor y de temperaturas durante el soldado. Se visualiza un bloque con una montaña siendo movido sobre una mesa de tela elástica laminada. La línea oscura está al centro de la soldadura, el cual es el punto más caliente (arriba del punto de fusión)⁵.

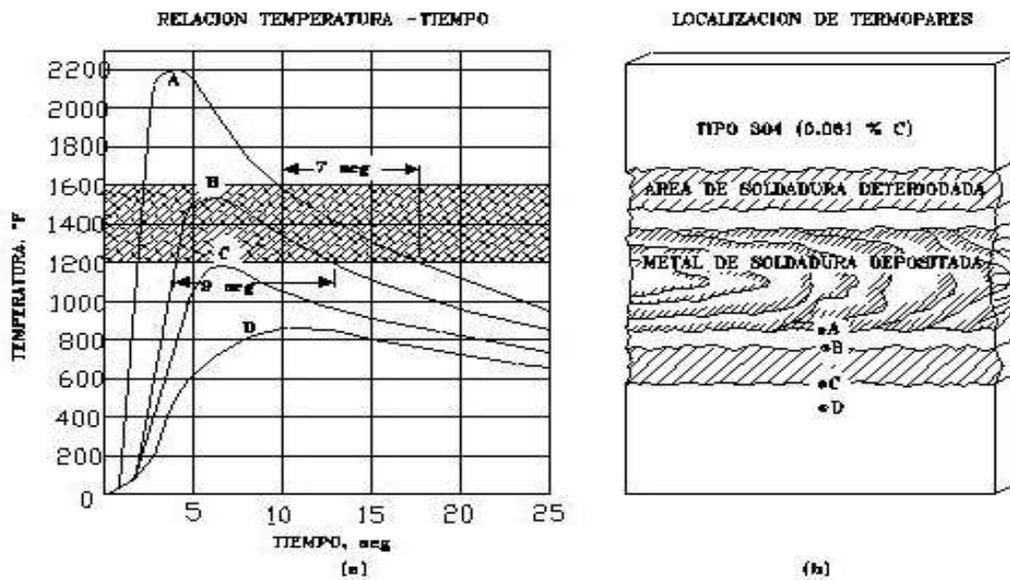


Figura 27. Temperaturas que se presentan durante la aplicación de soldadura de arco eléctrico a aceros inoxidables tipo 304. (Du Pont Company).

La figura 27 representa de diferente manera la figura 26. Se instalaron termopares en los puntos A, B, C, y D, y se tomaron tiempos y temperaturas durante el soldado.

Los metales de los puntos B y C (y entre los puntos) se encuentran en el rango de temperatura de sensitización, algunas veces las relaciones de tiempos y temperaturas varían con el tamaño o espesor del material soldado, el tiempo para hacer la soldadura, y el tipo de proceso de soldadura. Por ejemplo, una hoja delgada es rápidamente soldada por un cordón, mientras que una placa de metal puede requerir de varias capas para poder realizar el depósito completo de la unión. La soldadura transversal duplica el tiempo en este rango, y una apreciable precipitación del carburo puede ocurrir.

Los efectos del tiempo y de la temperatura explican el porqué la soldadura de arco se utiliza más que la soldadura a gas para acero inoxidable. La primera produce más y mayor intensidad de calentamiento en tiempos cortos. La segunda mantendrá al metal en una zona más amplia en el rango de sensibilizado por un tiempo mayor, lo cual dará mayor precipitación del carburo.

Debe hacerse énfasis que el acero inoxidable no falla en todos los ambientes corrosivos, porque estos aceros se utilizan algunas veces donde no se requiere una completa resistencia a la corrosión de la aleación o donde la corrosión selectiva no es un problema. Ejemplos de esto son equipos alimenticios, fregaderos de cocina, caparazones de automóviles, y revestimientos de edificios. Casi siempre, es deseable tener al metal en las condiciones de la mejor resistencia a la corrosión para la mayor parte de aplicaciones corrosivas.

2.5.3 ATAQUE EN LÍNEA DE CUCHILLA O FILO DE CUCHILLA.

Los aceros inoxidables Austeníticos estabilizados son atacados intergranularmente bajo ciertas condiciones, debido a la precipitación del carburo de cromo. Los elementos como el Niobio y el Titanio se combinan con el Carbono preferentemente de este modo se evita o disminuye la formación de carburos de cromo. La figura 28 muestra una sección de un cuerpo de acero tipo 347 (18-

8+Cb) el cual contuvo ácido nítrico en el que ocurrió un ataque intergranular severo en una banda estrecha, de tan solo algunos granos de ancho sobre ambos lados de la soldadura e inmediatamente adyacentes a esta. Prácticamente no se observa la corrosión sobre el resto del contenedor. Este fenómeno fue estudiado en la Universidad del Estado de Ohio y se estableció el mecanismo básico de la falla. Este mecanismo se nombro como ataque de cuchilla debido a su apariencia distintiva.

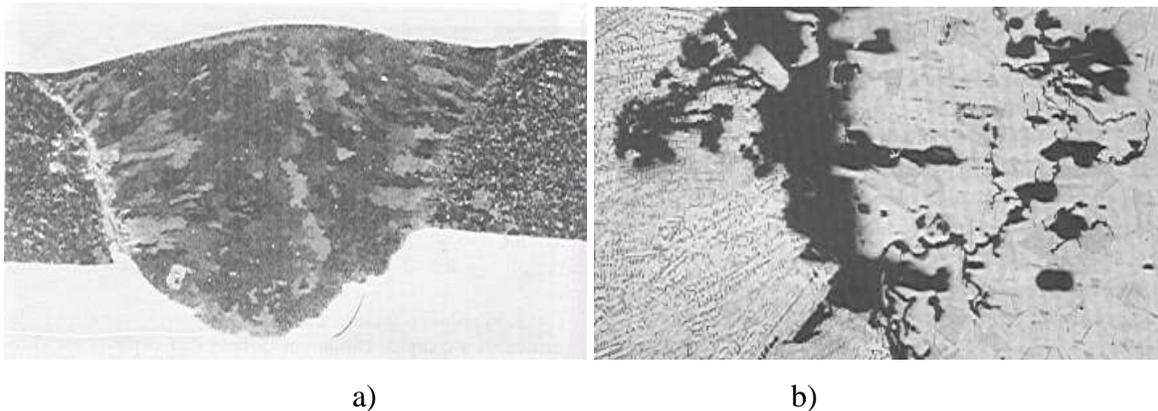


Figura 28. Corrosión tipo navaja en acero inoxidable tipo 347 tubo de 8" con una pared de 0.109", conducía agua con un contenido aproximado de 60ppm de cloruros. a) 13x, b) 100x.

El ataque de cuchilla (KLA) es parecida a la soldadura carcomida en que ambas resultan de la corrosión intergranular y ambas están asociadas con la soldadura. Las dos principales diferencias son (1) KLA ocurre en una banda estrecha en el metal base inmediatamente adyacente a la soldadura, mientras que la soldadura carcomida se desarrolla a una distancia apreciable de la soldadura, (2) KLA ocurre en aceros estabilizados, y (3) la historia térmica del metal es diferente.

El mecanismo para la falla de la pieza anterior está basada sobre la solubilidad del Niobio en el acero inoxidable. El Niobio y el carburo de Niobio se disuelven en el metal cuando éste se calienta a muy altas temperaturas y permanecen en solución cuando se enfría rápidamente, (a permanencia del coulombio en solución cuando el metal es calentado en el rango de precipitación del carburo de cromo) el coulombio no se forma, y el metal actúa como si fuera un acero 18-8 sin coulombio.

La temperatura del metal de aporte es bastante alta para fundir la aleación durante la soldadura, 1650°C. El metal adyacente a la soldadura también está a altas temperaturas debido a que está en contacto con el metal fundido. La hoja que no está fundida está antes de su punto de fusión el cual es alrededor de 1450 a 1500°C. Un gradiente térmico agudo existe en el metal debido a su relativamente pobre conductividad térmica de 18-8 y por la operación de soldado debe ser hecha rápidamente sobre esta hoja delgada (1/16" para evitar "quemadura pasante"). La hoja delgada se enfría velozmente después del soldado.

La situación puede ser mejor explicada por medio del mapa mostrado en la figura 29. Como el acero inoxidable proviene de un acero que contiene carburos de Niobio y no carburo de Cromo debido a que fue sometido a tratamiento térmico por templado en agua desde 1050°C. La atención se centra ahora sobre la banda estrecha de metal adyacente a la soldadura, esta alcanza temperaturas alrededor de 1450°C y enfriada rápidamente.

De acuerdo con el mapa, esta banda de metal tiene todo en solución (no-precipitación de su carburo). Si este metal se sensitiza ahora en el rango de 500 a 750°C (como en el relevado de esfuerzos), solamente el carburo de cromo precipita, porque la temperatura no es bastante alta como para formar el carburo de cromo. Si el cuerpo no fue calentado después de la soldadura, no ocurrirán fallas, debido a que los carburos no están presentes.

1250°C Temperatura de fusión	Disolución del carburo de Columbio o Niobio. disolución del carburo de Cromo.
780 a 1250°C	Precipitación del carburo de columbio o Niobio. Disolución del carburo de cromo.
500 a 780°C	Precipitación del carburo de cromo
500 a 20°C	Ninguna reacción.

Figura 29. Temperaturas de precipitación de carburos.

Un remedio sencillo para evitar el ataque de cuchilla es calentar la estructura completa (después de soldar) a alrededor de 1050°C. De acuerdo al mapa, el carburo de cromo se disuelve y se forma el carburo de culombio, según se deseaba. La razón de enfriamiento luego de los 1050°C no es importante.

2.6 CORROSIÓN-EROSIÓN.

La corrosión-erosión es la aceleración o el incremento en la velocidad de deterioración o ataque de un metal debido al movimiento relativo entre el fluido corrosivo y la superficie del metal. Generalmente este movimiento es rápido, y se involucran efectos mecánicos de abrasión o desgaste. El metal se desprende de la superficie como un ion disuelto, o en forma de producto de corrosión sólido, cuando se afecta mecánicamente la superficie del metal. En algunas ocasiones el movimiento del ambiente disminuye la corrosión, particularmente cuando ocurre corrosión localizada bajo condiciones de estancamiento, pero no se considera como erosión-corrosión.

La corrosión-erosión se caracteriza por la apariencia de hendiduras ondas, orificios redondeados y valles, y generalmente presenta un patrón direccional. La figura 30 muestra la apariencia típica de un daño por corrosión-erosión. La propela que se presenta en esta foto quedó fuera de operación después de tres semanas. En la figura 31, se presenta un corte transversal de un tubo de intercambiador de calor que conducía agua. En muchos casos, las fallas por erosión-corrosión ocurren en tiempos relativamente cortos, y es difícil predecir el tiempo de vida del equipo, ya que los ensayos que se realizan en laboratorio generalmente se realizan a condiciones estáticas, o no se consideran los efectos de la erosión.

Muchos metales y aleaciones son susceptibles a dañarse por corrosión-erosión. Algunos dependen del desarrollo de una capa superficial (pasivación) para resistir el ataque por corrosión. Algunos ejemplos son el Aluminio, plomo y aceros inoxidable. La corrosión-erosión resulta de un daño mecánico provocado sobre las películas pasivantes, y el metal se desgasta por una alta velocidad del

fluido. Los metales que son suaves y se dañan fácilmente en forma mecánica son por ejemplo, el cobre y el plomo, los cuales son susceptibles a corroerse por este mecanismo.

Muchos tipos de medios corrosivos pueden causar corrosión-erosión, estos incluyen gases, soluciones acuosas, sistemas orgánicos y metales líquidos. Por ejemplo, los gases calientes podrían oxidar un metal, y a altas velocidades del fluido, puede desprender la capa pasivante de óxido. Los sólidos en suspensión en líquidos (pastas), son medios esencialmente destructivos de las películas pasivantes.

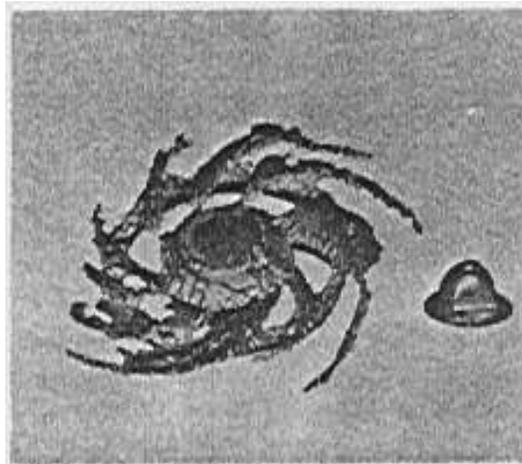


Figura 30. Erosión corrosión de una aleación inoxidable de un impulsor de una bomba.

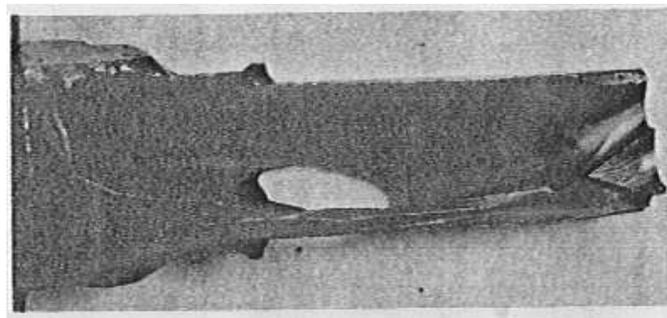


Figura 31. Erosión corrosión de una válvula a 480°C en la refinación del petróleo.

Todo tipo de equipo expuesto a un fluido en movimiento esta sujeto a dañarse por el mecanismo de corrosión-erosión; algunos de estos son sistemas de tuberías, retornos, bombas, Tee's, válvulas, centrífugas, propelas, agitadores, tubos de intercambiadores de calor y condensadores, etc.

2.6.1 EFECTOS GALVÁNICOS.

La corrosión galvánica o de dos metales, puede influenciar la corrosión-erosión, cuando en un sistema de flujo se encuentran en contacto metales diferentes. El efecto galvánico puede ser despreciable bajo condiciones estáticas, pero cuando se incrementa el movimiento del fluido afecta grandemente.

2.6.2 NATURALEZA DEL METAL O ALEACIÓN.

La composición química, resistencia a la corrosión, dureza e historia metalúrgica de los metales y aleaciones puede influenciar el desarrollo de estos materiales bajo condiciones de corrosión-erosión. Si es un metal activo, o una aleación compuesta de elementos activos, su resistencia a la corrosión se debe principalmente a su habilidad de formar y mantener su capa protectora. Si un metal es más noble, posee una buena resistencia inherente a la corrosión.

2.6.3 COMBATE DE LA CORROSIÓN-EROSIÓN.

Existen cinco métodos para prevenir o minimizar el daño debido a la corrosión-erosión, estos son:

1. Materiales con mejor resistencia a la corrosión-erosión.
2. Diseño.
3. Alteración del ambiente.
4. Recubrimientos y
5. Protección catódica

2.6.4 DAÑO POR CAVITACIÓN.

El daño por cavitación es una forma especial de corrosión-erosión, la cual es causada por la formación y colapso de burbujas de vapor en un líquido, cerca de la superficie del metal. El daño por cavitación ocurre en turbinas hidráulicas,

bombas y otras superficies en donde se encuentran condiciones de alta velocidad de flujo y cambios de presión.

Antes de examinar el daño por cavitación, analicemos el fenómeno de éste. Si la presión de un líquido, por ejemplo el agua, se reduce lo suficiente como para que hierva a temperatura ambiente; ahora considere un cilindro lleno de agua, la cual se comprime con un pistón dentro del cilindro en contacto con el agua. Si se retira el pistón de tal forma que no comprima al agua, la presión se reduce y el agua se vaporiza formando burbujas. Si ahora el pistón se oprime hacia dentro del cilindro, se incrementa la presión y las burbujas se colapsan. Si se repite este proceso a alta velocidad, como es el caso de una bomba de agua en operación, las burbujas de vapor de agua se forman y se colapsan rápidamente.

La apariencia del daño por cavitación es algunas veces similares al de la picadura, excepto que las picaduras se encuentran muy cerca entre sí y la superficie es generalmente rugosa. El daño por cavitación es atribuido tanto a corrosión como a daño mecánico, y se asume que las burbujas de vapor colapsado destruyen la capa protectora de la superficie del metal, lo que resulta en un incremento en la corrosión⁵. Este mecanismo se presenta esquemáticamente en la figura 32.

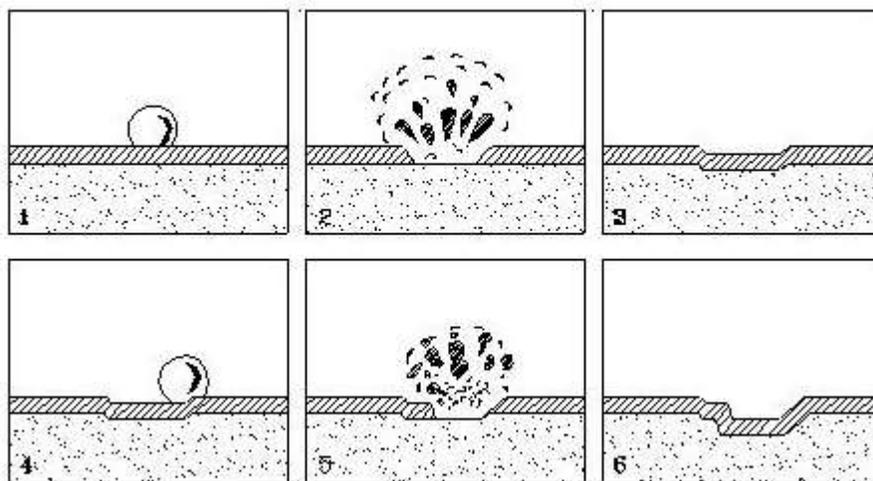


Figura 32. Representación esquemática de los pasos de la cavitación.

Los pasos que sigue el proceso de cavitación son: (1) se forma una burbuja en la superficie de la capa protectora, (2) la burbuja se colapsa y destruye la capa protectora, (3) el metal queda expuesto nuevamente al fluido agresivo y forma una nueva capa protectora (4) se forma una nueva burbuja, (5) la burbuja se colapsa y destruye la capa protectora, (6) la superficie del metal queda expuesta al medio, etc. La repetición de este proceso genera la formación de cavidades.

El daño por cavitación puede prevenirse mediante las mismas técnicas utilizadas para evitar la corrosión-erosión, y también puede reducirse cambiando el diseño para minimizar diferencias de presión hidrodinámicas en procesos de flujo.

2.7 CORROSIÓN MICROBIANA.

Varios microbios como los hongos y las bacterias crean condiciones que facilitan la corrosión electroquímica particularmente en entornos ácidos. Algunas bacterias reducen los sulfatos del entorno y producen ácido sulfhídrico el cual ataca el metal, las bacterias pueden ser aeróbicas o anaeróbicas. Estas bacterias causan ataques a una diversidad de metales incluyendo aceros al carbono, aceros inoxidables, aluminio y cobre, figura 33.

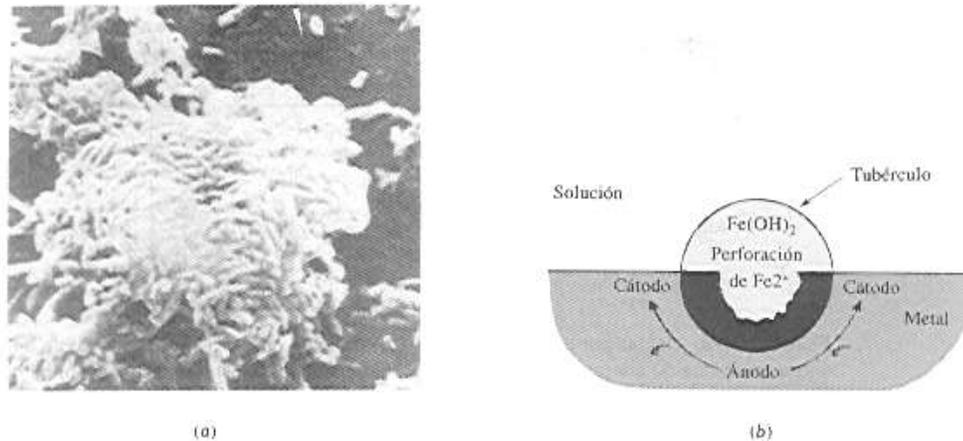


Figura 33. a) Celdas bacterianas creciendo en colonia (2700x). (b) Formación de un tubérculo y de una cavidad bajo una colonia de organismos biológicos¹.

Las áreas debajo de las colonias son anódicas por la creación de una celda galvanica que corroe al metal, además las colonias de organismos reducen la tasa de difusión del oxígeno hacia el metal e incluso si el oxígeno llega a difundir los organismos tienden a consumirlo.

La aglomeración de estos organismos que puede incluir productos de corrosión del metal produce acumulaciones conocidas como tubérculos que pueden llegar a tapar tuberías y obstruir sistemas de refrigeración.

2.8 DAÑO POR HIDRÓGENO.

El daño por hidrógeno es, en general, un término que se refiere al daño mecánico de un metal causado por la presencia, o interacción, del hidrógeno. El daño por hidrógeno puede clasificarse en cuatro tipos:

- a. Ampollamiento.
- b. Fragilización.
- c. Decarburización.
- d. Ataque por hidrógeno.

El ampollamiento por hidrógeno resulta de la difusión del hidrógeno atómico dentro del metal que es acumulado en trampas (discontinuidades) formando hidrógeno molecular H_2 , por las presiones ejercidas dentro de la discontinuidad se llega a una deformación local, y en casos extremos la destrucción total de la pared. El agrietamiento por hidrógeno también es causado por la penetración de este en el metal, lo que resulta en una disminución en la ductilidad y la resistencia a la tensión.

La decarburización o la eliminación del carbono se produce por hidrógeno húmedo a altas temperaturas, y disminuye la resistencia a la tensión del acero.

El ataque por hidrógeno se refiere a la interacción entre el hidrógeno y alguno de los componentes de la aleación, y se lleva a cabo a altas temperaturas.

El agrietamiento y la fragilización por hidrógeno pueden ocurrir en el acero durante la exposición con petróleo, en diferentes procesos químicos, durante operaciones por soldadura, o como resultado de la corrosión.

El ampollamiento es uno de los daños más comunes que se presentan en los aceros que están en contacto con H_2S y humedad, a este medio se le conoce como “ambiente amargo”.

2.8.1 MECANISMO DEL AMPOLLAMIENTO POR HIDRÓGENO

El ampollamiento por HIC (Hydrogen Inducción Cracking) resulta de la penetración de éste en el metal. El resultado es una deformación local y, en casos extremos, la destrucción completa de la pared del tubo o recipiente.

En la figura 34 se presenta un corte de la sección transversal de la pared de un tubo o de un recipiente, en donde se muestra esquemáticamente el mecanismo de ampollamiento por HIC.

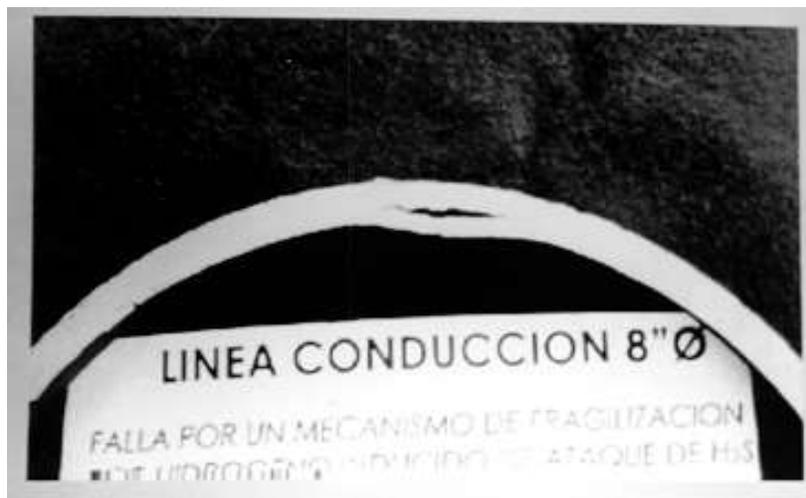


Figura 34. Corte transversal de una tubería dañada por HIC.

En el interior del recipiente o tubo, se encuentra un electrolito ácido, y por el exterior esta en contacto con la atmósfera. La evolución de hidrógeno ocurre en la superficie interior como resultado de una reacción de corrosión. Para cualquier tiempo, existe una concentración fija de átomos en la superficie interna, y algunos de estos difunden en el metal, combinándose para formar moléculas⁶. El átomo de hidrógeno difunde fácilmente en el acero, dado que su tamaño es muy pequeño comparado con el tamaño de los espacios interatómicos de la red cúbica del hierro, ver figura 35.

Mucho del hidrógeno que difunde en el acero se combina para formar hidrógeno molecular en la superficie exterior. Si el hidrógeno que difunde en el acero, se encuentra con una cavidad, inclusión, microestructuras tales como la Bainita y Martensita, defectos de laminación, o cualquier discontinuidad, se “atrapa” en esta zona formando ahí el hidrógeno molecular. Dado que el hidrógeno molecular no puede difundir, la concentración y la presión del hidrogeno gas se incrementa en las zonas en donde anidó. La presión de equilibrio del hidrógeno molecular en contacto con el hidrógeno atómico es del orden de cientos de miles de atmósferas, lo cual es suficiente para romper un acero al carbono de alta resistencia.

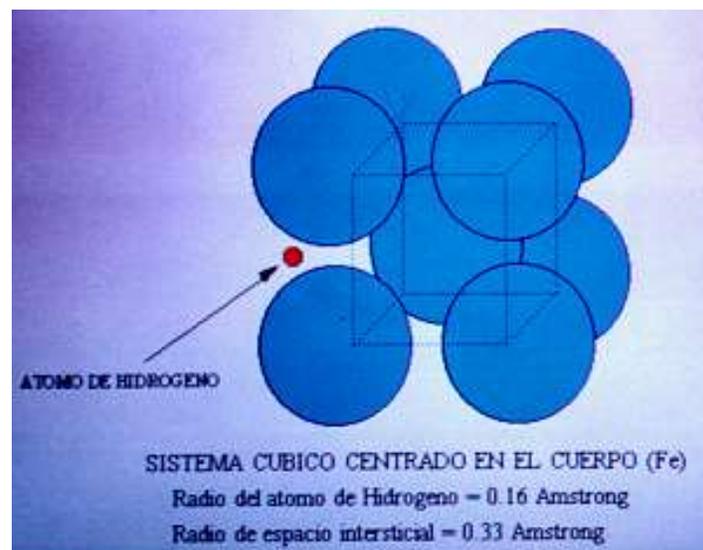


Figura 35. Relación del tamaño entre los átomos de Fe y H⁵.

2.8.2 LAS CARACTERÍSTICAS PRINCIPALES DE ESTA FALLA SON.

- Generalmente esta asociado a las inclusiones no metálicas de sulfuro de manganeso sin globulizar.
- El agrietamiento también se presenta en bandas duras formadas por la segregación de impurezas en aceros de baja resistencia.

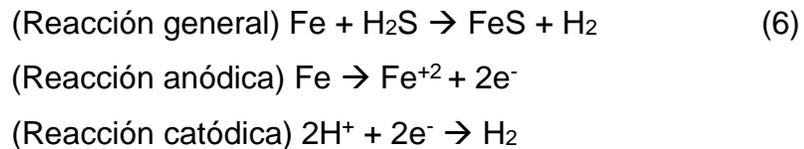
- No se requiere la aplicación de tensión externa, para provocar el agrietamiento.
- Ocurre en medios severos (con alta fugacidad de hidrógeno).
- Se presenta en aceros de alta y baja resistencia por lo cual no puede evitarse reduciendo dureza.

2.8.3 AMPOLLAMIENTO.

De acuerdo a la definición y los conceptos de corrosión, ésta se lleva a cabo en el ánodo y se genera por una reacción de oxidación. El H₂S gas que se encuentra en algún fluido, como el crudo, se combina con la humedad de acuerdo a la reacción:



El H₂S reacciona entonces con el fierro del acero, de acuerdo a la reacción:



El FeS es una capa que se forma en la superficie como producto de corrosión. Una gran cantidad del H₂ formado se disocia en el agua formando iones H⁺. Así mismo el H₂S en medio acuoso se disocia en iones H⁺.

El hidrógeno atómico (H⁺) es la única especie capaz de difundir a través del acero y otros metales. La forma molecular del hidrógeno (H₂) no puede difundir a través de ellos. Existen varias fuentes en que el hidrógeno atómico se genera: humedad en atmósferas a alta temperatura, procesos de corrosión y electrólisis. La reducción de los iones hidrógeno involucra la producción de átomos de hidrógeno y la subsiguiente formación de moléculas.

Dado que el hidrógeno atómico que causa el HIC, se genera principalmente por procesos de corrosión, a éste mecanismo de daño se le cataloga y se considera dentro de los mecanismos de esta.

Si la cavidad se forma cerca de la mitad del espesor, esto dará origen a una grieta planar llamada delaminación, ahora bien si la cavidad se forma cerca de la superficie libre, la presión interna de la cavidad provocara la deformación plástica de la pared remanente formándose una ampolla o “blister”.

El desarrollo de las ampolla se realiza en tres pasos. El primero es la formación de la grieta por HIC cerca de la superficie libre donde la presión interna del hidrógeno en la misma provoca que el espesor remanente se deforme elásticamente. El segundo se realiza cuando la grieta empieza a crecer y expandirse hacia la superficie libre, a partir de este momento se le denomina ampolla. Lo anterior origina que el espesor remanente se deforme plásticamente iniciando en el centro de la ampolla y continuara propagándose hacia los extremos hasta cubrir completamente el espesor. En la ultima etapa la ampolla alcanza un grado de expansión de abertura critico que origina la formación de un agrietamiento secundario el cual puede ocurrir de dos formas⁶.

Primero: originándose en los extremos de la ampolla hasta conectarse con la superficie libre, este tipo de agrietamiento se cree que es debido al efecto mecánico provocado por la presión interna del hidrógeno en combinación con las características metalúrgicas del material, además que en los extremos el metal se encuentra fragilizado debido a la presencia del hidrógeno dentro de la ampolla, figura 36.

Segundo: originado en la superficie libre aproximadamente al centro de la ampolla y que se propaga hacia ella, este tipo de agrietamiento es provocado por un mecanismo llamado agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo (SSC), el cual es propicio debido a la combinación de esfuerzos aplicados y al efecto fragilizante del hidrogeno.

Cualquiera de estos dos tipos de agrietamiento secundario enunciados previamente son peligrosos, debido a que cuando la grieta en los extremos de la ampolla alcance la superficie libre, el gas penetrara, directamente hasta la

ampolla y la presión de operación es soportada solo por el espesor existente entre la ampolla y la superficie.

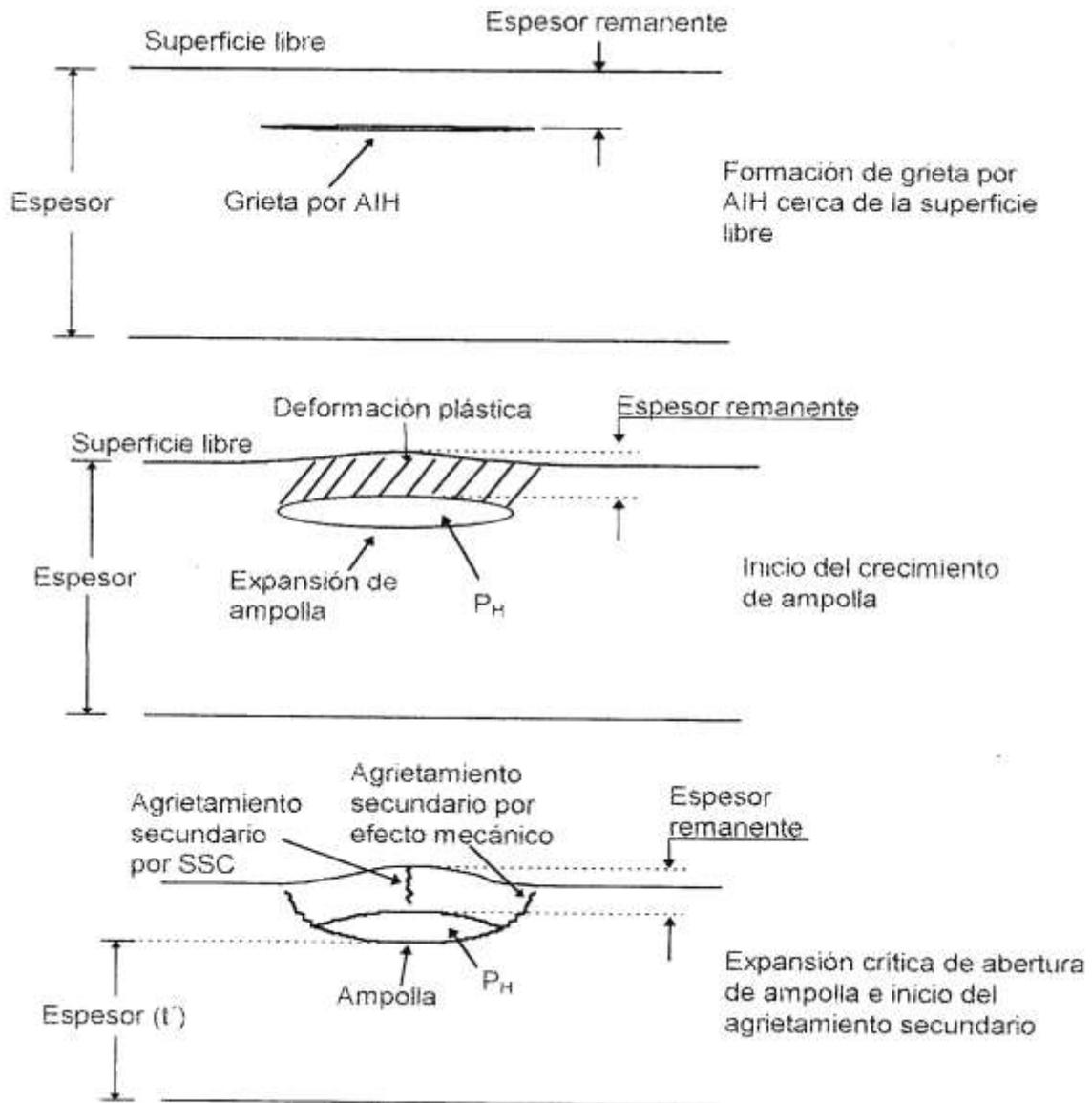


Figura 36. Esquema de la evolución y crecimiento de una ampolla por HIC en una pared de tubería.

Existe el mecanismo de corrosión bajo esfuerzos en un ambiente de ácido sulfhídrico (SSC Sulfide Stress Corrosión Cracking), el cual es el efecto combinado de los esfuerzos y el daño por hidrógeno. La figura 37 muestra la diferencia entre el SCC y el SSC.

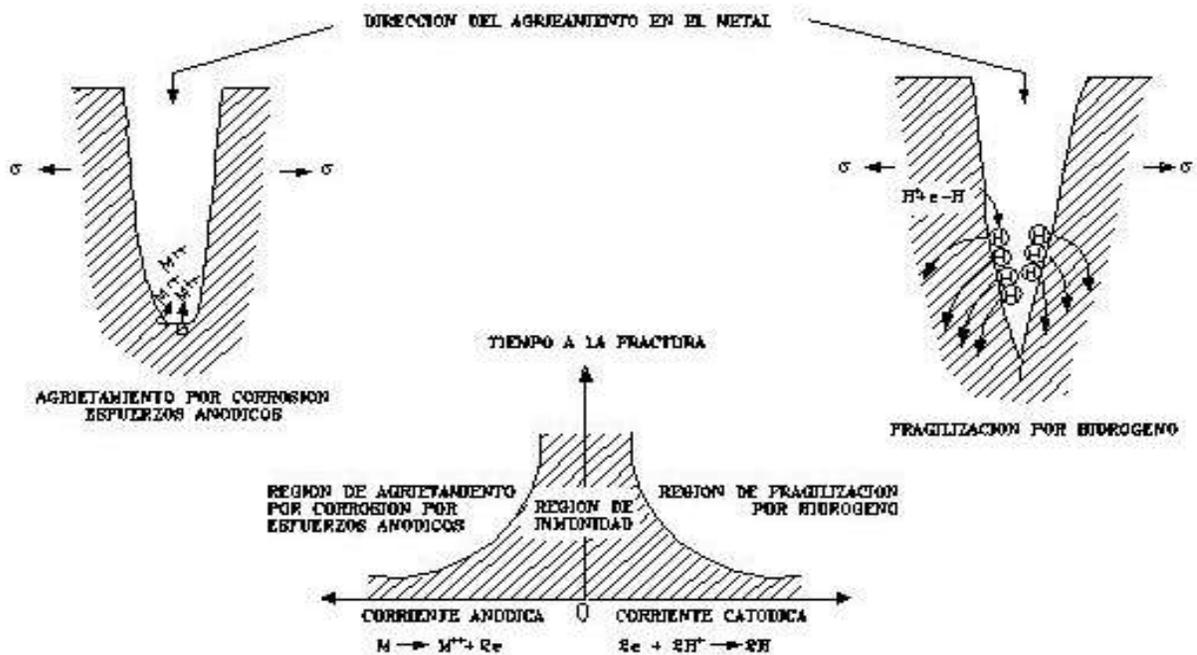


Figura 37. Diferenciación esquemática y una fragilización por hidrógeno catódicamente sensible.

2.8.4 CARACTERÍSTICAS DE LOS MATERIALES SUSCEPTIBLES AL HIC.

Como se explicó anteriormente, el hidrógeno que difunde a través de la red cristalina del hierro, se atrapa en zonas preferenciales como lo son las discontinuidades generadas por defectos durante la fabricación. Algunas de estas discontinuidades son:

Inclusiones alargadas de sulfuro de manganeso. Figura 38. El sulfuro de manganeso (MnS) es un compuesto no metálico que se genera durante la fabricación del acero, en la etapa de fusión. El hidrógeno presenta una mayor facilidad a causar una separación o ruptura en las inclusiones que están alargadas ya que los extremos de estas actúan como concentradores de esfuerzos. Si las inclusiones se encuentran en forma de esferas (globulizadas) la geometría de la esfera le permite soportar una mayor presión que cualquier otra forma geométrica ya que no cuenta con concentradores de esfuerzos donde núclea el agrietamiento.

Fases frágiles.- figura 39. Los aceros se componen de diferentes “fases” los cuales tienen propiedades particulares de cada una de ellas.

Porosidades.- Las cavidades, cualquiera que sea su tamaño, en los aceros son sitios de atrapamiento para el hidrógeno.

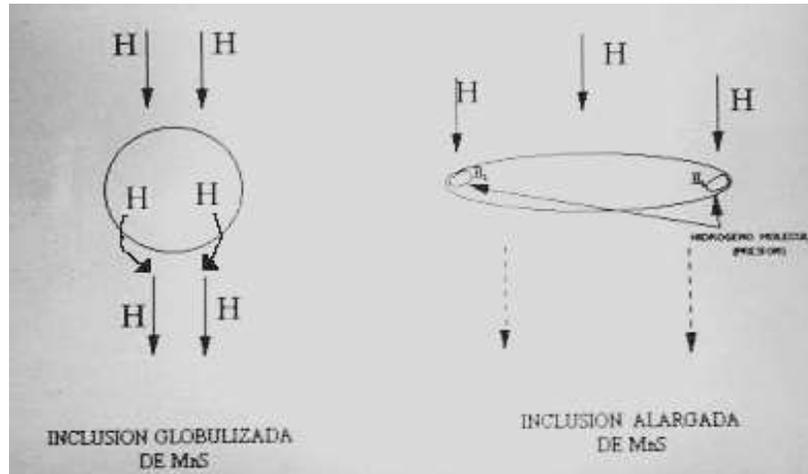


Figura. 38 Efecto de la globulización de las inclusiones de sulfuro de manganeso.

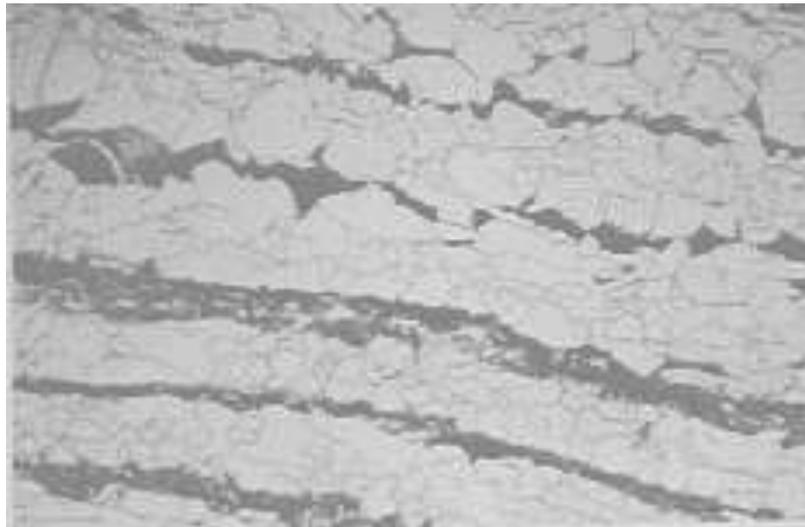


Figura 39. Segregación de fases nótese los bandeos presentes.

2.8.5 OBTENCIÓN DE ACEROS RESISTENTES AL HIC.

El mecanismo de agrietamiento por hidrógeno en tuberías de conducción de gas amargo de alta y baja resistencia consiste en la descomposición del H_2S al tener contacto con la superficie del acero, generando hidrógeno atómico, el cual

difunde a través del acero y se convierte en hidrógeno molecular; los sitios preferenciales para llevar a cabo este mecanismo son discontinuidades tales como inclusiones de sulfuro de manganeso alargadas o zonas segregadas, formando en ésta, acumulaciones con presión alta, lo cual deforma el material. El último paso es la vinculación entre grietas en forma escalonada a causa de la alta presión existente en estas zonas.

Es por eso que la modificación de inclusiones alargadas de sulfuro de manganeso mediante la adición de calcio en el proceso de desoxidación del acero, es el factor más importante para poder obtener un material resistente al agrietamiento inducido por hidrógeno. Día a día, los tecnólogos y científicos en materiales estudian la forma de desarrollar nuevas tecnologías, para la obtención de aceros resistentes al HIC. Una de las características más importantes con la que un acero debe cumplir para ser resistente al HIC, es el de la limpieza, es decir que debe contener una cantidad compuestos no metálicos (inclusiones) en su interior tan baja como lo permita el proceso de laminación, tales como óxidos y sulfuros, principalmente de manganeso.

Las inclusiones de sulfuro de manganeso juegan un papel muy importante en la susceptibilidad de los aceros al HIC, éstas pueden presentarse en forma alargada, como se explicó anteriormente, siendo sitios preferenciales para atrapar el hidrógeno atómico. Sin embargo, las inclusiones de sulfuro de manganeso no son dañinas para el material si se encuentran globulizadas (esféricas), por lo que los fabricantes de estos aceros tratan en lo más posible de obtener aceros libres de inclusiones o, si contiene algunas, que estén globulizadas. Para lograr que las inclusiones de sulfuro de manganeso se encuentren globulizadas, la fabricación del acero se lleva a cabo con adiciones de calcio, en forma de carburo. Así mismo, se controla la solidificación del metal para evitar segregaciones (acumulación de un producto en alguna zona específica de la pieza) de fases frágiles, las cuales son sitios de atrapamiento de hidrógeno.

CAPITULO 3.

AGRIETAMIENTO POR CORROSION BAJO ESFUERZOS (STRESS CORROSION CRACKING).

El Stress Corrosion Cracking es un tipo de daño que ocurre bajo condiciones específicas de esfuerzo a los que está sometido un material medio al que está expuesto⁷. Este fenómeno es propio de una amplia gama de materiales dentro de los que están contenidos metales y cerámicos. Cada material es susceptible a un tipo específico de ambiente, por ejemplo el ambiente en el que un acero al carbono podría generar una falla por SCC no será el mismo para el que un acero inoxidable falle aunque a las condiciones a las que se expongan sean las mismas. Los esfuerzos tensiles a los que la falla ocurre son por debajo del esfuerzo de cedencia lo que hace que este tipo de fallas sean sujetas a un tipo de atención especial.

3.1 MECANISMOS DEL SCC.

A lo largo del desarrollo de la investigación del SCC se han elaborado una gran cantidad de teorías buscando explicar el mecanismo bajo el cual ocurre, dos de estas teorías son las que tienen mayor aceptación hasta el momento. La teoría electroquímica y la teoría esfuerzo adsorción.

3.1.1 TEORIA ELECTROQUÍMICA.

La teoría electroquímica se basa en la idea de que en la superficie del material se forma una celda galvanica. Esta se presenta cuando en una aleación en la que actúan esfuerzos de tensión es expuesta a un ambiente corrosivo en la que resulta una disolución localizada del metal, combinada con una deformación plástica localizada abriendo con esto una grieta, al irse generando la corrosión anódica se genera una fina capa pasivante, detiene la corrosión en la punta, los esfuerzos a los que esta sometido el material provocan una deformación de este ocasionando que la capa se rompa exponiendo el metal desnudo reiniciándose así el proceso.

3.1.2 TEORIA ESFUERZO - ADSORCION.

De acuerdo a esta teoría el SCC ocurre generalmente por un debilitamiento de la unión cohesiva entre los átomos de la superficie del metal a través de la absorción de substancias dañinas del ambiente. La energía de la superficie del metal se dice que es reducida incrementando la posibilidad de que en el material se forme un agrietamiento.

Solo una capa de adosorbante es necesaria para que los átomos de la superficie del metal pierdan significativamente su cohesión.

3.2 CARACTERÍSTICAS DE STRESS CORROSIÓN CRACKING

Los sitios preferentes para la aparición de agrietamiento por SCC son sitios de alta energía como por ejemplo grietas preexistentes por acción mecánica, picaduras por corrosión y concentradores de esfuerzos. Una vez iniciada una grieta esta sirve por si sola como un concentrador de esfuerzos debido a que la punta de este tipo de grietas tiene un radio pequeño lo que favorece esta condición.

El agrietamiento propio del SSC tiene una morfología definida, esta es perpendicular a los esfuerzos con una serie de ramificaciones, se puede presentar de modo intergranular o transgranular. Este comportamiento principalmente se debe a la forma en que la corrosión es condicionada es decir a las propiedades del material a su microestructura, al ambiente expuesto y al tratamiento térmico, por ejemplo en aluminios laminados de alta resistencia tratados térmicamente el camino del agrietamiento se presenta siempre de modo intergranular, debido a que los tratamientos térmicos requeridos para conseguir la alta resistencia nunca eliminan el potencial electroquímico existente entre los límites de grano y el centro de estos, SCC en aluminios de alta resistencia es probablemente el ejemplo mas ampliamente conocido del efecto de la orientación del grano sobre el camino de la grieta.

En aceros inoxidables laminados el agrietamiento sigue un camino transgranular si se ha empleado un tratamiento térmico inadecuado, pero si el tratamiento térmico llego a producir una sensitización por la precipitación de carburos de cromo en límites de grano, el camino que tomara el SCC será intergranular debido a que las zonas a lo largo del límite de grano pobres en cromo, creando una región anódica con respecto al interior del grano.

El camino del SCC en algunos metales no es totalmente gobernada por la composición y estructura del metal, también es influenciada por el ambiente, por ejemplo, el camino del agrietamiento en aleaciones cobre zinc puede ser de modo transgranular o intergranular por un ajuste del pH de la solución acuosa en la que esta aleación este inmersa. No ha sido posible encontrar una explicación

única para el SCC, sin embargo se ha encontrado que existen ciertas características que son comunes para ayudar a entenderla:

- Solo ciertos ambientes específicos contribuyen a este tipo de falla para un tipo de metal o aleación.
- Los metales puros son menos susceptibles a ser afectados por el SCC que las aleaciones
- La protección catódica ha sido exitosamente útil en prevenir el inicio del SCC y en detener la propagación del agrietamiento cuando este ya ha iniciado pero siempre y cuando esta grieta no haya alcanzado su tamaño crítico.
- La adición de sales solubles conteniendo ciertos aniones específicos puede inhibir la aparición de grietas en un ambiente específico.
- Ciertos aspectos de la estructura metalúrgica de una aleación tales como el tamaño de grano, estructura cristalina y número de fases influyen a la susceptibilidad de la aleación al SCC en un ambiente específico.

3.3 FUENTES DE ESFUERZOS.

Los esfuerzos presentes en este tipo de falla son los esfuerzos aplicados o bien residuales que pueden provenir de la manufactura o ser propios del servicio. El tiempo para la aparición del SCC está en función a la magnitud de los esfuerzos que estén presentes en la componente, la relación entre la dirección de los esfuerzos y la dirección de los granos del metal influyen al SCC, los esfuerzos transversales son considerablemente más dañinos que los esfuerzos longitudinales.

Se han establecido esfuerzos en los que las posibilidades de aparición del agrietamiento son extremadamente bajas esta magnitud es la llamada "umbral de esfuerzos" (threshold stress) que depende de la temperatura, la composición y la estructura metalúrgica de la aleación y la composición del ambiente, en algunas pruebas el agrietamiento ha ocurrido a esfuerzos cercanos al 10% del esfuerzo de cedencia, para otra combinación de metal y ambiente el umbral de esfuerzos es de alrededor del 70%.

Para muchas de las combinaciones de metal-ambiente que son susceptibles al SCC se ha establecido la "intensidad del umbral de esfuerzos K_{ISCC} bajo el cual el SCC no ocurrirá.

3.3.1 FUENTES DE ESFUERZOS EN LA MANUFACTURA.

Las principales fuentes de altos esfuerzos localizados en la manufactura incluyen el proceso térmico, concentradores de esfuerzos, acabado de superficies, fabricación y ensambles.

Proceso térmico:

Una de las fuentes frecuentemente encontrada es la soldadura, el encogimiento del metal de soldadura durante el enfriamiento y las restricciones impuestas por el metal adyacente pueden causar esfuerzos residuales a la tensión hasta de 30 o 40 ksi. Otro proceso es la solidificación de piezas fundidas, esto se presentara preferencialmente si la pieza contiene grandes cambios de sección o en aquellas donde las piezas vaciadas contengan insertos, un adecuado tratamiento térmico es un practica común en la elaboración de piezas, este paso cuando no es aplicado correctamente es decir cuando las temperaturas de austenitización no son homogeneizadas proveen zonas que debido a los cambios de fases generan esfuerzos residuales altos.

3.3.2 CONCENTRADORES DE ESFUERZOS.

Los concentradores de esfuerzos son deficiencias que se provienen de la manufactura, algunos inherentes al diseño y otros por defectos en la fabricación.

Algunos tipos comunes de concentradores de esfuerzos son los geométricos, como lo son los cambios de sección o esquinas, estas provienen del diseño o bien cualquier tipo de muesca, rayadura o inhomogeneidad producidas por daño mecánico o eléctrico.

Las causas de este tipo de inhomogeneidades son variadas, muchas de ellas se relacionan con la temperatura como por ejemplo el caso del agrietamiento por

un inadecuado tratamiento térmico de la componente, defectos del proceso de soldado como pueden ser los poros, inclusiones de escoria, grietas, ojos de pescado y una geometría inadecuada en el deposito de soldadura.

3.3.3 ACABADO SUPERFICIAL.

Los esfuerzos residuales son dañinos o potencialmente dañinos cuando se combinan condiciones ambientales y condiciones de superficie.

Muchos tratamientos superficiales incluyen electroplating, maquinados por descargas eléctricas y acabados convencionales como pulido y maquinado. El granallado de superficies y el rolado son frecuentemente usados para producir esfuerzos compresivos en las superficies del material, en el caso del granallado llega a producir zonas localizadas de altos esfuerzos que pueden ser dañinas para el material

3.3.4 FABRICACIÓN.

Debido a los altos esfuerzos residuales a la de tensión que resultan de muchas operaciones de dobles, estampado, embutido que se llevan a cabo durante la fabricación, se considera que favorecen la aparición de problemas relacionados con el SCC.

Esfuerzos de tensión residuales han sido medidos con magnitudes de 30 a 60ksi, estos esfuerzos favorecen al avance de la corrosión, ya que ayudan a fracturar la capa pasivante que se crea en la superficie del metal dejando expuesto metal fresco para que se continúe corroyendo, los esfuerzos ayudan a distorsionar la red cristalina favoreciendo la aparición y crecimiento de trampas en las que se deposita el hidrógeno.

3.3.5 ENSAMBLE.

Las operaciones de ajuste y ensambles son muchas frecuentemente las fuentes de esfuerzos a tensión son las operaciones típicas empleadas son el ajuste por compresión, el ajuste por encogimiento, y el ensamble por soldadura.

3.4 FUENTES DE ESFUERZOS EN SERVICIO.

Estos esfuerzos sumados con los provenientes de la manufactura son los que condicionan la aparición de las fallas.

3.4.1. CONCENTRADORES DE ESFUERZOS.

Son frecuentemente introducidos cuando la componente ya es puesta en operación debido a algún daño mecánico accidental proveniente de algún impacto o arco eléctrico, muchos concentradores de este tipo proviene de desgaste local, erosión cavitación o por la aparición de escamas. Los concentradores de esfuerzos también pueden provenir de cualquier forma de corrosión localizada tal como picaduras, corrosión intergranular o transgranular, celdas de concentración, esquicios o corrosión galvanica

3.4.2 FUENTES AMBIENTALES.

En este tipo de factores encontramos la exposición de las partes a altas o bajas temperaturas en las cuales se crean gradientes de temperatura en el interior del material debido a que las velocidades de calentamiento no son uniformes generalmente en toda la pieza esta es la principal fuente de esfuerzos que provee el ambiente, otro comúnmente encontrado es el que generan los productos de corrosión por ataque local en espacios confinados, los que producen

altos esfuerzos debido a que los productos de corrosión ocupan un mayor volumen que el metal original del cual se formaron, la acción de cuña que realizan los productos de corrosión sobre las paredes de la grieta llegan a ser de magnitudes de 4 a 7 ksi, ayudando al inicio y propagación de una falla por procesos mecánico-ambientales.

3.5 FENOMENOLOGIA DEL PROCESO DE PROPAGACIÓN DE LA GRIETA.

El inicio y propagación son relacionados pero ocurren por diferentes procesos, por lo tanto si una grieta inicia, esta podrá propagar, las grietas se pueden iniciar en cualquier defecto superficial siempre y cuando se cumplan las condiciones mecánicas, electroquímicas y metalúrgicas necesarias, o por medio de la creación de defectos de superficie por corrosión como son las picaduras o corrosión localizada⁷. Las condiciones que generan una picadura o corrosión localizada en cualquier inhomogeneidad química tal como límites de grano, inclusiones, segundas fases no son necesarias para que el crecimiento de la grieta ocurra. Por ejemplo las condiciones electroquímicas cerca de la superficie son similares a las condiciones en las que se encuentra el electrolito en general, el electrolito cuando se esta llevando a cabo la propagación difiere en la punta de la grieta de la que esta fuera de la grieta. Si las condiciones en la punta del crecimiento de la picadura o corrosión localizada no alcanzan el adecuado pH, potencial o química la propagación de la grieta puede detenerse o no ocurrir.

También si el radio de la picadura no es mayor que un valor crítico, los esfuerzos locales y deformación resultantes no serán lo suficientemente importantes para que la grieta pueda propaga.

Para que el crecimiento de una grieta por corrosión bajo esfuerzos resultante del hidrógeno catódico, una corta grieta pueda iniciar por un proceso de disolución anódico, aunque si bien la propagación dependerá de la actividad del hidrógeno. Las condiciones citadas como requerimientos para que el SCC se

pueda dar son, un material susceptible, un ambiente corrosivo, y esfuerzos adecuados.

3.5.2 FACTORES AMBIENTALES.

Los factores ambientales son frecuentemente sumarizados simplemente en una lista que relaciona la combinación de la aleación y el ambiente en las cuales se ha observado que el SCC ha ocurrido. Las condiciones de operación de las componentes empleadas en la actualidad a forzado el desarrollo de materiales cada vez más resistentes a ambientes agresivos, por lo tanto es conveniente contar con información específica para poder decidir cual es el material más conveniente para una aplicación en un ambiente específico, debido a la dependencia del SCC de la aleación del material, microestructura, microquímica, parámetros de carga y de factores ambientales específicos tales como potencial de oxidación y pH. La tabla 6 deberá ser empleada tan solo como un punto de referencia general en la elección del material mas adecuado.

Tabla 6. Combinaciones de aleación-ambiente donde se ha presentado el SCC⁷.

Aleación	Ambiente.
Acero al carbono.	Nitrato caliente, hidróxido, soluciones de carbonatos y bicarbonatos.
Aceros de alta resistencia.	Electrolitos acuosos, particularmente cuando contenga H ₂ S.
Aceros inoxidable.	Soluciones calientes que contengan cloruros, vapor contaminado con cloruros.
Aleaciones de alto níquel.	Vapor de alta pureza.
Bronces α	Soluciones de amoniaco.
Aleaciones de aluminio.	Soluciones acuosas de Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ .
Aleaciones de titanio.	Soluciones acuosas de Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , líquidos orgánicos de N ₂ O ₄ .
Aleaciones de magnesio.	Soluciones acuosas de Cl ⁻ .
Aleaciones de Zirconio.	Soluciones acuosas de Cl ⁻ , líquidos orgánicos I ₂ A 350°C

3.5.2 TERMODINÁMICA DEL SCC.

Las condiciones termodinámicas de la corrosión anódica, por la que se da el SCC son la disolución u oxidación del metal. La disolución de este en el electrolito debe ser termodinámicamente posible y la capa protectora tal como un óxido o sal, deben ser termodinámicamente estable. La primera condición es un requisito por que sin oxidación el avance de la disolución puede no seguir. El proceso es controlado por disolución anódica pero no indica que la extensión total de la grieta sea la suma de los coulombs de carga intercambiados en la punta de la grieta. Por lo tanto es importante notar que si el proceso de avance de la grieta es iniciado y controlado por una disolución anódica, la velocidad de crecimiento de la grieta puede ser cero si la densidad de corriente anódica es cero y puede incrementarse con el incremento de la densidad de corriente. Los requerimientos termodinámicos de la formación simultanea de la capa-película y oxidación para el crecimiento de la grieta por corrosión bajo esfuerzos, puede ser conocida por medio de la figura 40 en el cual la proporción de las corrientes de corrosión de las paredes relacionadas a la punta de la grieta es el parámetro crítico.

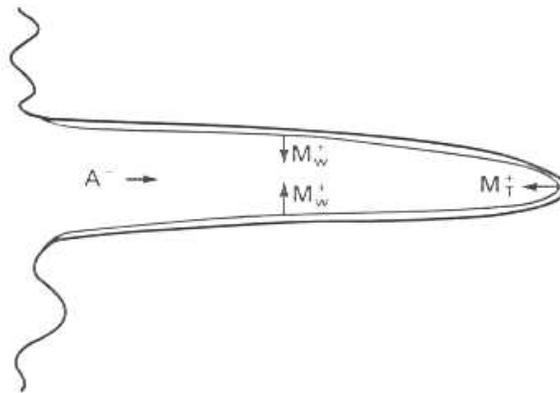


Figura 40. Esquema del SCC mostrando la importancia del transporte y de las reacciones de corrosión. A^- representa los aniones negativamente cargados migrando a la punta de la grieta, M^+_w representan los iones del metal entrando a la solución provenientes de las paredes de la grieta y M^+_T son los iones de metal entrando a la solución provenientes de la punta de la grieta⁷.

Esta proporción debe ser substancialmente menor que 1 para que una grieta pueda propagarse, de otro modo la grieta puede detenerse o la solución en la punta de la grieta puede saturarse. El inicio de la grieta puede también ser controlada por esta proporción debido a que una picadura con una alta velocidad de corrosión en las paredes pueda ensancharse más rápido de lo que penetra en el metal resultando en un modo de corrosión general en vez de un crecimiento de grieta. Es una idea general que la relación entre la actividad de las paredes de las grietas y la punta sea una consecuencia de una mayor deformación en la punta que a lo largo de las paredes.

Un requerimiento termodinámico de la formación simultánea de la capa y la oxidación del material subyacente conduce a la identificación de un potencial crítico para que exista o no el mecanismo del SCC. Un ejemplo de estos potenciales críticos es mostrado en la figura 41 para la formación de una capa pasiva en un acero inoxidable.

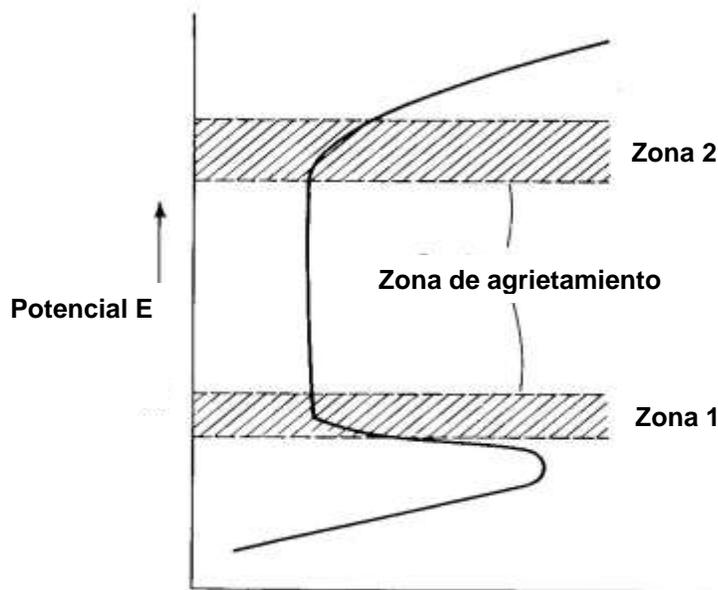


Figura 41. Curva de polarización potencio-cinética y valores del potencial de electrodos en los cuales el SCC aparece⁷.

Las zonas 1 y 2 son en las que el SCC aparecerá probablemente de forma transgranular, la forma de corrosión intergranular ocurrirá en un amplio rango entre las zonas 1 y 2. El SCC ocurre de modo transgranular en la zona 1 debido a que

se encuentra en la zona de transición de corrosión activa a la formación de una capa pasivante tal que las condiciones simultáneas para la formación de la capa sobre las paredes de la grieta y la corrosión en la punta de la grieta son cumplidas. Una condición similar existe en la zona 2, adicionándole que el potencial está cerca o arriba del potencial de picadura así que la grieta podrá iniciarse por picadura.

El SCC de modo intergranular ocurrirá en el rango de potenciales entre la zona 1 y 2 debido a las inhomogeneidades en el límite de grano producto de una diferencia electroquímica que reacciona con el material base.

Las formas de las curvas como la de la figura 41 nos sirven para indicar los potenciales en los cuales las condiciones simultáneas de la formación de la capa pasivante y la oxidación puede ocurrir.

3.5.3 CINÉTICA DEL SCC.

El conocimiento de las condiciones termodinámicas en las cuales el SCC puede ocurrir es insuficiente sin un conocimiento de la cinética del crecimiento de grieta, debido a que la vida de una componente puede ser adecuada si la velocidad de crecimiento de la grieta es lo suficientemente lenta siempre y cuando el SCC termodinámicamente sea posible. Como en la termodinámica las condiciones en las que se desarrolla el SCC como son el pH, concentración de oxígeno, temperatura y química en la punta de la grieta tienen un fuerte efecto en la cinética del crecimiento de la grieta. Las reacciones en la punta de la grieta determinan la velocidad y controlan el crecimiento de la grieta en una relación de ambiente-aleación específico. Para el caso del crecimiento de una grieta por disolución anódica el avance total es una función de la carga total transferida a la punta de la grieta, si bien la velocidad de la grieta estará en función de la densidad de corriente en la punta de la grieta. Para un crecimiento de grieta con fractura mecánica, el avance total excede la carga total transferida a la punta de la grieta, pero la velocidad de la grieta puede todavía ser controlada por la densidad de corriente en la punta de la grieta. El límite de velocidad puede ser

descrito para un avance de grieta por disolución anódica pura por la relación de Faraday siguiente⁷.

$$\frac{da}{dt} = \frac{i_a M}{z F \rho} \quad \text{ec (6)}$$

donde i_a es la densidad de corriente anódica de una superficie expuesta, M es el peso atómico, z es la valencia, F es la constante de Faraday y ρ es la densidad del material, ha sido mostrado que esta relación puede ser aplicable a una amplia variedad de materiales como se presenta en la figura 42 .

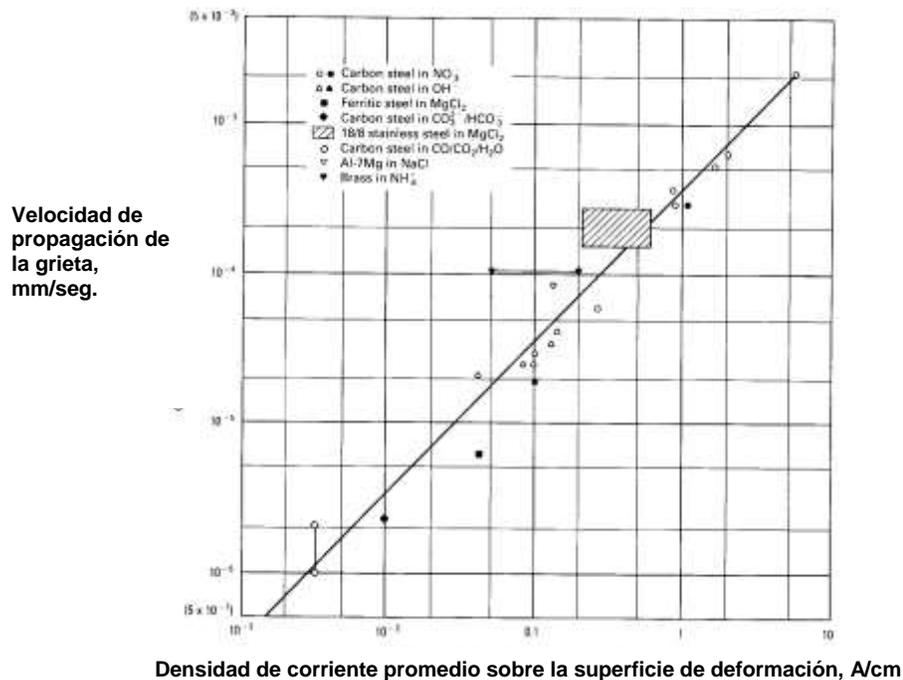


Figura 42. Relación entre el promedio de la velocidad de propagación y la cinética de la oxidación (disolución y crecimiento de óxidos) sobre la superficie para distintas aleaciones dúctiles en ambientes acuosos⁷.

Esta ecuación asume que la que la punta de la grieta es mantenida expuesta, y si bien las paredes son relativamente inactivas. Una punta de grieta expuesta y paredes pasivas puede resultar de la diferencia entre la condición electroquímica

en la punta de la grieta y en otras regiones de la grieta. Una diferencia en química en la punta de la grieta causa que esta sea mas activa que las paredes (como podría ser en un material sensitizado o que presente segregaciones en los limites de grano), o la velocidad de deformación de la punta de la grieta que impida la formación de una capa pasivante. En general la velocidad de crecimiento de una grieta depende de la velocidad a la cual la capa pasivante sea rota y reformada. La cantidad de corrosión que ocurre entre estos dos eventos ha sido usada para determinar la velocidad de crecimiento de la grieta.

Otro factor que puede reducir la velocidad de crecimiento de la grieta por debajo del limite dado por la ecuación de Faraday son los limites en la velocidad de difusión de especies dentro o fuera de la punta de la grieta, esta es la mayor limitante para llegar a la velocidad de crecimiento de grieta predicha.

3.6 COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL MATERIAL Y MICROESTRUCTURA.

La relación entre el contenido químico del material y microestructura con el comportamiento al SCC es igual de complejo como la relación entre el ambiente y el SCC, el siguiente sumario será dividido en los efectos que provocan que se presente el SCC en un modo transgranular e intergranular.

3.6.1 INTERGRANULAR SCC.

El efecto de la microestructura y contenido químico en el SCC cuando se presenta de modo intergranular puede generalmente ser dividido en dos categorías, los precipitados en limites de grano y las segregaciones hacia limites de grano. El efecto de la precipitación en limites de grano incluye la precipitación de carburos en aceros inoxidables austeníticos que normalmente ocurren en el rango de temperaturas de 500 a 800°C y aleaciones base níquel en las cuales causa un empobrecimiento de cromo en las zonas adyacentes a los limites de

grano y la precipitación de compuestos intermetálicos en aluminios los cuales se convierten en sitios con actividad anódica.

La segregación de impurezas en los límites de grano tales como sulfuros, fósforo, carbono y silicio, pueden producir un límite de grano con un porcentaje de impurezas incluso de 50%, estas impurezas pueden alterar las propiedades de corrosión y mecánicas del límite de grano y por lo tanto causar agrietamiento por disolución anódica y quizá fractura mecánica.

3.6.2 TRANSGRANULAR SCC.

Numerosos factores metalúrgicos afectan el comportamiento transgranular del SCC, estos son por ejemplo la estructura cristalina, anisotropía, tamaño de grano y forma, densidad de dislocaciones y geometría, cedencia, composición de fases y ordenamiento.

El efecto de los elementos de aleación en la forma del deslizamiento planar son la clave de la aparición del SCC transgranular. El deslizamiento planar ocurre en aleaciones que contienen un bajo almacenamiento de energía, aleaciones conteniendo fases con cierto orden, o aleaciones que exhiban un rango corto o largo de ordenamiento. Las consecuencias del deslizamiento planar sobre el comportamiento transgranular del SCC han sido explicadas por medio del modelo de deslizamiento-disolución discutido en la referencia⁸. En este modelo la capa pasivante es rota por efecto de un deslizamiento. En ambiente conteniendo alto cloro se ha encontrado que la corrosión preferencialmente aparece a lo largo de planos con una alta densidad de dislocaciones creados por deslizamiento planar⁹. Numerosos procesos de crecimiento de grieta fueron sugeridos basados sobre la corrosión localizada por el deslizamiento planar, por ejemplo, el control del avance una grieta por solamente disolución anódica de un plano de deslizamiento, la fractura de la mancha producto de la corrosión a lo largo del camino de la corrosión localizada. Un concepto que ha recibido considerable atención es el propuesto por la referencia¹⁰ el cual propone que un avance rápido de la grieta es iniciada por una fractura frágil de la capa pasivada y que debido

a esto hace que el avance de la punta de la grieta sea de modo frágil aunque el material sea dúctil.

3.7 FACTORES MECANICOS.

Como se ha dicho antes muchos de los factores ambientales o metalúrgicos son específicos para una combinación dada de material ambiente, de tal manera que un factor metalúrgico o de otro tipo pueda ser dañino para un ambiente pero no para otro. La intensidad del umbral de esfuerzos, los esfuerzos, la presencia de una independencia entre la aparición de la grieta y los esfuerzos y la dependencia de la velocidad de crecimiento de la grieta con la velocidad de deformación son características comunes en una gran variedad de ambientes que originan agrietamiento en distintos materiales. La dependencia de la intensidad de esfuerzos con el ambiente que induce un crecimiento subcrítico de una grieta es dada en la figura 43 con una relación para el modo I de intensidad de esfuerzos.

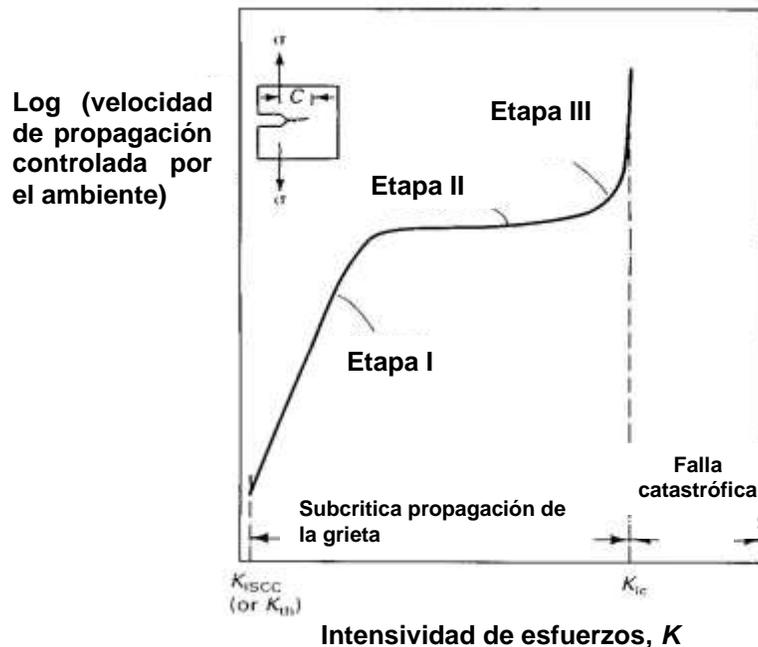


Figura 43. Típica velocidad de propagación subcrítica contra la relación de intensidad de esfuerzos⁷.

La intensidad de esfuerzos aplicados es una función del esfuerzo uniforme y de la longitud de la grieta, por lo tanto para una prueba a carga constante la intensidad de esfuerzos se incrementa con el incremento de la extensión de la grieta.

$$K = a\sigma\sqrt{\pi\frac{C}{B}} \quad \text{ec (7)}$$

Donde σ es el esfuerzo total a la tensión, C es la longitud de la grieta, A y B son constantes geométricas⁷.

Un gran número de procesos físicos pueden ser asociados con el umbral de intensidad de esfuerzos incluyendo, la deformación y fractura de una capa pasivada resolver el mecanismo de esfuerzos cortantes para el mecanismo de deslizamiento disolución, o para los esfuerzos en una capa pasivada frágil que induce el mecanismo de clivage o una abertura en la punta de la grieta crítica para el transporte de especies del exterior al interior de la grieta.

El umbral de intensidad de esfuerzos es generalmente asociado con el desarrollo de una zona plástica en la punta de la grieta. La etapa de crecimiento de la grieta subcrítica 1 de la figura 43 es marcada por un rápido incremento en la velocidad de la grieta con un pequeño incremento en K, una explicación es que en la etapa 1 la velocidad de deformación plástica de la punta de la grieta es incrementada rápidamente con la K, y otra explicación es que el transporte de especies dentro y fuera de la grieta se incrementa rápidamente con el incremento de volumen en la etapa 1.

Parámetros ambientales tales como el potencial de la punta de la grieta, velocidad de corrosión y pH pueden afectar la velocidad de la grieta en la etapa 2 así como en muchos sistemas el límite de la velocidad de la grieta está en función de la velocidad de corrosión de la punta, velocidad de deformación y velocidad de transporte.

Para el SCC que aparece de modo transgranular es evidente que un la velocidad de la grieta es una función de la velocidad de corrosión, pero que el avance de la grieta resulta de pequeños avances de un agrietamiento frágil.

El umbral de esfuerzos es sensible al ambiente, composición de la aleación y estructura y no estrictamente a las propiedades del material, el umbral de esfuerzos esta relacionado a la cedencia del material, normalmente por encima de la mitad, se dice que cuando la K es igual a la cedencia el material tiene altas posibilidades de fallar de modo frágil, en las condiciones que haya sido llevada a cabo la prueba.

El inicio del crecimiento de grieta se da por la aparición de una picadura o con una ranura proveniente de corrosión intergranular que lleva la intensidad de esfuerzos a un K_{ISCC} , debido a que los esfuerzos son constantes. La intensidad de esfuerzos se incrementa a medida que se aumenta la longitud de la grieta como es dada en la expresión dada anteriormente para la K así que la grieta progresara a través de la etapa 1 a la 2 y finalmente fracturara en la etapa 3, por lo tanto el tiempo de la falla en una prueba de esfuerzos constantes es dependiente de la velocidad de inicio, el valor de K_{ISCC} , la velocidad de crecimiento de la grieta en la etapa 2 y el valor de crítico K_{IC} .

Las velocidades de crecimiento de la griete son frecuentemente estimadas de pruebas de carga constante, basadas en la profundidad de la grieta dividida entre el tiempo total de la prueba. Para materiales que forman capas pasivadas el umbral puede ser relacionado a la velocidad de formación de la capa y la velocidad de ruptura, con valores por debajo del umbral de esfuerzos la velocidad de formación de capa será lo suficientemente rápida para mantenerla, a altos esfuerzos la velocidad de ruptura de la capa pasivante excede la velocidad de formación tal que una picadura o una ranura producto de la corrosión intergranular pueden crecer.

3.8 MECANISMOS DE PROPAGACIÓN DEL AGRIETAMIENTO.

Los mecanismos presentes para la propagación de grietas caen dentro de dos clasificaciones básicas, aquellas basadas sobre la disolución, como la causa principal de la propagación de la grieta y aquellas que involucran fractura mecánica en el proceso de crecimiento de la grieta.

3.8.1 MODELO DE DISOLUCIÓN.

De acuerdo a los modelos de este tipo, la grieta avanza por disolución preferencial en la punta de la grieta. Por ejemplo de la disolución preferencial en la punta de la grieta ha sido atribuida a la formación de un camino activo en el material, a los esfuerzos en la punta de la grieta, la reacciones químico-mecánicas¹¹⁻¹⁶.

3.8.2 RUPTURA DE LA CAPA PASIVADA.

El modelo de ruptura de la capa pasivada también referida como el modelo de deslizamiento-disolución, asume que los esfuerzos actúan para abrir la grieta y para romper la capa pasivada que cubre la superficie. Dos investigadores, trabajando independientemente, postularon primero que la deformación plástica localizada era la responsable de la ruptura de la capa en la punta de la grieta¹⁷ exponiendo el metal desnudo de la punta de la grieta¹⁸ iniciando nuevamente el proceso de disolución de un modo rápido, aumentando con esto la extensión de la grieta. Algunos investigadores¹⁹⁻²¹ asumieron que una vez que la propagación inicia, la punta de la grieta sigue desnuda, debido a la velocidad de la ruptura en la punta de la grieta es mayor que la velocidad de pasivación figura 44.

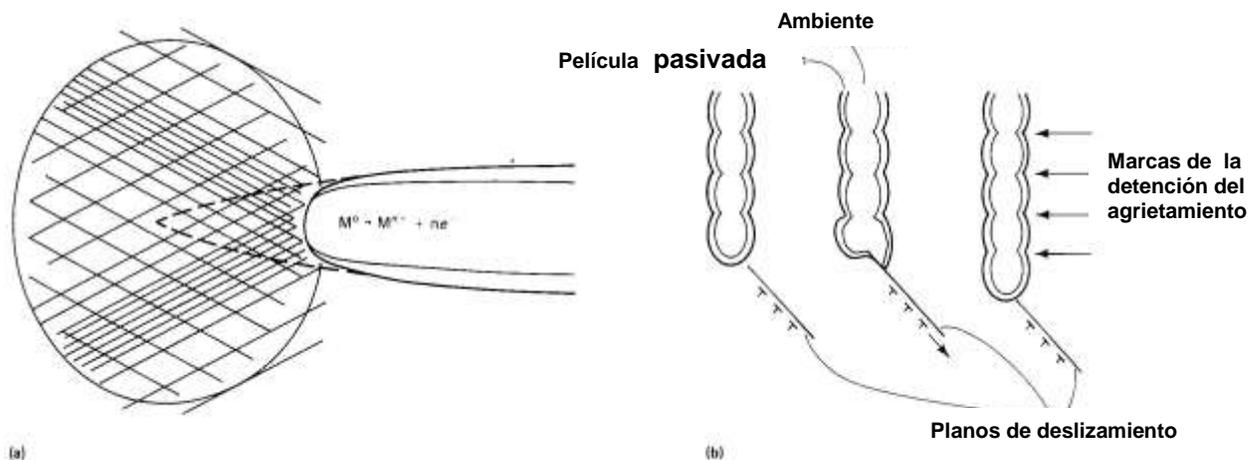


Figura 44. representación de la propagación de una grieta por el modelo de ruptura⁷.

Otros asumen ²²⁻²⁵ asumen que la punta de la grieta es cubierta totalmente por la capa pasivante y que es rota periódicamente por la aparición de deslizamientos figura 44b.

3.9 MODELOS DE FRACTURA MECANICA.

Los modelos de fractura mecánica originalmente asumen que la concentración de esfuerzos en puntos donde es presente la corrosión por picaduras o por túneles aplanados (slots) que incrementan estos esfuerzos hasta el punto de una deformación dúctil y fractura²⁶. Las propuestas anteriores asumen que la grieta esencialmente propaga mediante disolución y que el material restante tiende a fallar por fractura mecánica de modo dúctil o frágil.

3.9.1 MODELO DE CORROSIÓN TIPO TÚNEL.

En este modelo se asume que una fina línea de corrosión en forma de túneles surge en el paso de deslizamiento, estos túneles crecen en diámetro y longitud hasta que los esfuerzos en el material restante causen una deformación dúctil y fractura. La grieta de este modo propaga por dos pasos alternados que son el crecimiento del túnel y la fractura dúctil, figura 45. Las grietas que propagan por este mecanismo resultaran en una coalescencia con los micro vacíos en los picos como se ilustra en la figura 45(a).

Esto no es consistente con las características de la fractografía común discutidas previamente. Como un resultado de esto se sugirió ²⁷ que la aplicación de esfuerzos tensiles resulto en un cambio en la morfología del daño por corrosión, de la forma de túneles a túneles aplanados (slots) como se muestra en la figura 45(b). Se encontró que el ancho de los slots era de dimensiones atómicas, y como resultado se concluyo que el SCC de modo transgranular puede ser explicado en términos de la formación y separación mecánica de la corrosión por slots.

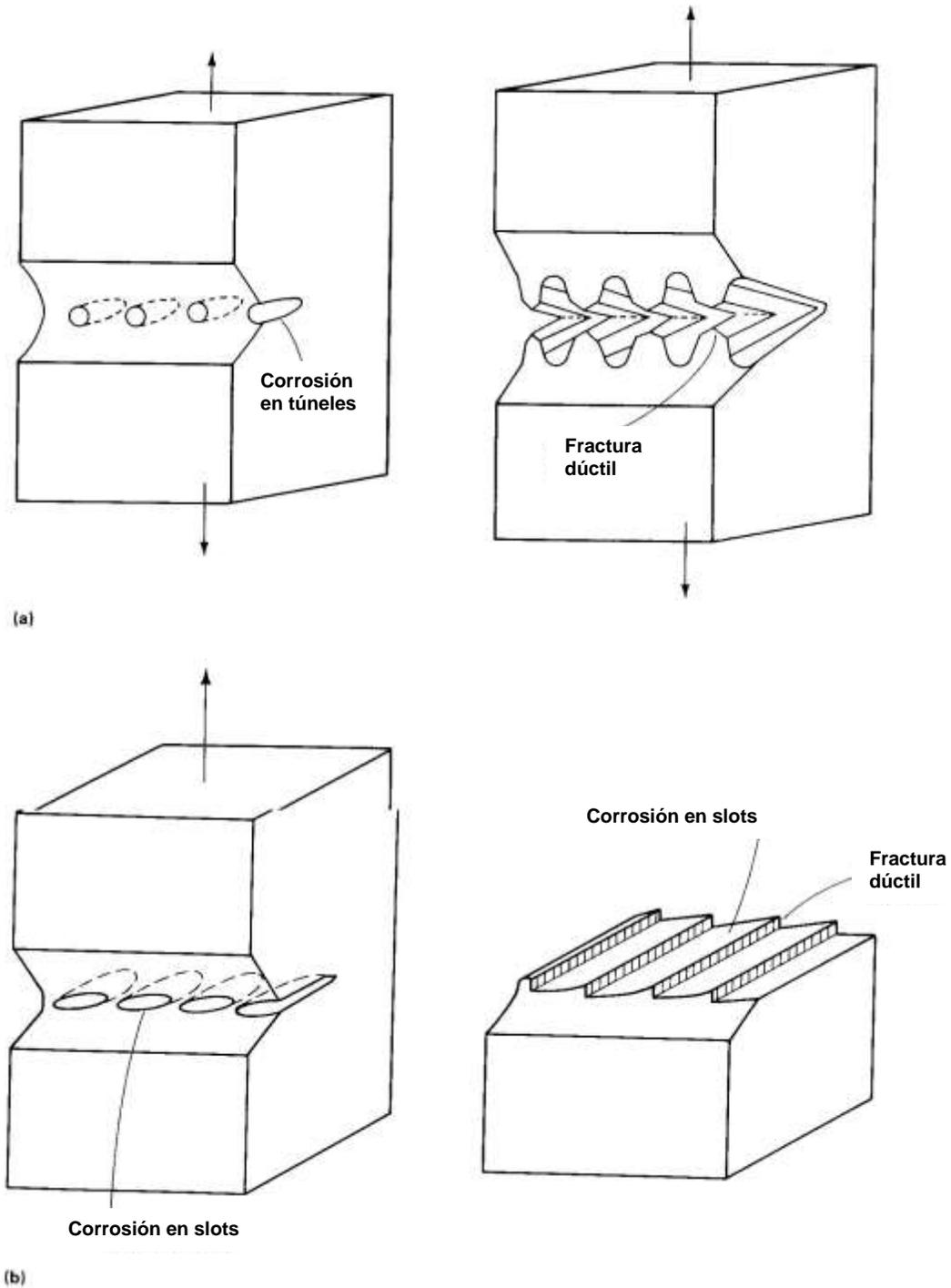


Figura 45. Modelos de corrosión tipo túnel. a) Esquema del modelo tipo túnel mostrando el inicio de la grieta por la formación de túneles por acción de la corrosión en los pasos de deslizamiento por una deformación dúctil y fractura del material restante. b) Esquema de el mecanismo de SCC tipo túnel para la formación de slots planos.

3.9.2 MODELO DE AUMENTO DE LA PLASTICIDAD POR ABSORCIÓN.

La fragilización por hidrógeno y el SCC han presentado características similares en el modo de fractura, debido a que la absorción química es común en los dos, se ha concluido que este proceso es responsable de la propagación de grietas inducidas por el ambiente²⁸. Basados en estudios fractograficos se concluyó que la fractura por clivage no es un proceso atómicamente frágil, pero ocurre por un deslizamiento alternado de la punta de la grieta en conjunto con la formación de pequeños vacíos en extremo del agrietamiento. Se ha propuesto también que la absorción química de especies provenientes del ambiente facilita la nucleación de dislocaciones en la punta de la esta, promueve el proceso cortante responsable de la fractura frágil por clivage.

3.9.3 MODELO DE RUPTURA DE CASCARILLA.

Este modelo fue propuesto²⁹ en un principio para explicar el SCC que se presentaba de modo transgranular, posteriormente fue modificado por otros investigadores³⁰⁻³², en el modelo original la capa frágil pasivada en la superficie forma en el metal una fractura bajo los esfuerzos aplicados.

La fractura de la capa expone la superficie del metal, el cual rápidamente reacciona con el ambiente para reformar la superficie de la capa, la grieta propaga por un alternado crecimiento de la capa y la ruptura posterior como se muestra en la figura 46(a).

Esta hipótesis fue modificada posteriormente para explicar el crecimiento intergranular del SCC basada sobre la idea la capa de oxido penetra a lo largo del limite de grano hasta la cabeza de la punta de la grieta como se muestra en la figura 46(b). Nuevamente la propagación de la grieta consiste de un periodo alternado de crecimiento y fractura de la capa, para el crecimiento de la capa se requiere del transporte de especies a través la capa y como resultado el espesor de la capa es limitado por la ausencia de esfuerzos.

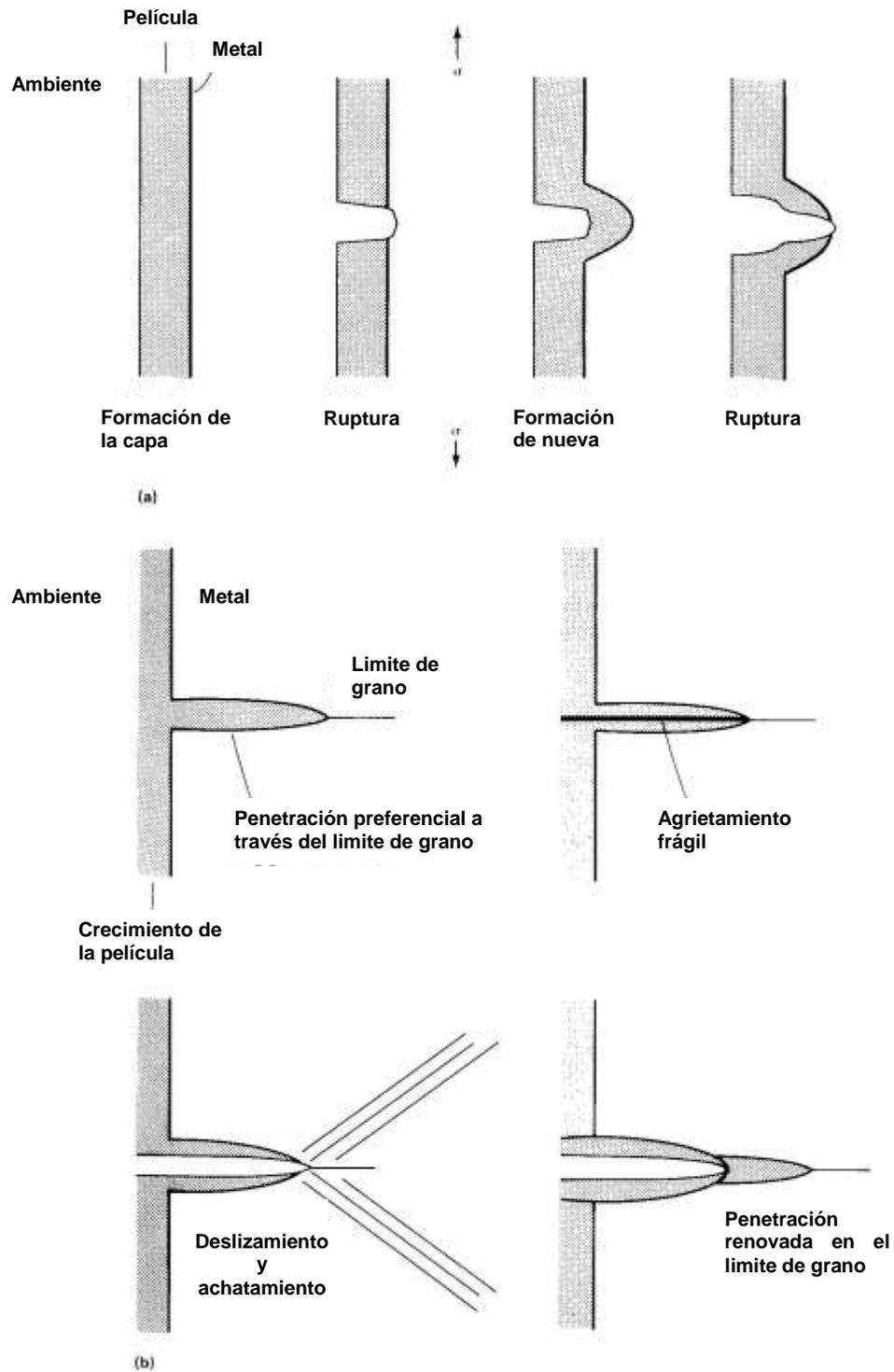


Figura 46. Modelo de ruptura de la cascarilla. a) Esquema de el modelo de ruptura de la cascarilla para SCC propuesto. b) Modelo de ruptura de la cascarilla para SCC modificado, para sistemas con penetración intergranular de óxidos⁷.

3.10 AGRIETAMIENTO EN PRESENCIA DE H₂S Y ESFUERZOS (SULFIDE STRESS CRACKING).

La aparición del SCC en algunas combinaciones de ambiente-material puede inducir un crecimiento subcrítico de grieta por la formación de hidrógeno molecular, proveniente de la reacción catódica. La manera como el hidrógeno molecular se crea dentro del metal cuando está presente en la superficie del material ya sea proveniente de un gas o de una fuente catódica es la siguiente:

Primero el hidrógeno catódico es absorbido de la superficie como hidrógeno atómico, si bien el hidrógeno en gas necesariamente debe disociarse para formar hidrógeno atómico.

Segundo la actividad del hidrógeno molecular producido por la acción del hidrógeno catódico es grande alrededor de miles de psi y es dependiente de la velocidad de la reacción anódica, si bien las presiones producidas por el hidrógeno gaseoso son generalmente mucho menores.

Tercero, por último la superficie del material en la punta de la grieta puede ser substancialmente diferente bajo las condiciones de la corrosión electroquímica que en presencia de hidrógeno gaseoso conteniendo cantidades importantes de otros gases tales como O₂ y CO₂.

El crecimiento de grieta por efecto del hidrógeno ha sido el mecanismo sugerido en la corrosión por esfuerzos para aceros ferríticos, aleaciones base níquel, aleaciones de titanio y aleaciones de aluminio, aunque es más frecuente en aceros ferríticos. Mecanismos específicos que expliquen las grietas inducidas por hidrógeno catódico no han sido desarrollados debido a que ha sido suficiente con los datos hasta ahora obtenidos para identificar al hidrógeno como la causa para el agrietamiento, aunque un mecanismo fue presentado en el cual las impurezas en el límite de grano actúan como venenos (poisons) recombinando el hidrógeno y facilitando el atrapamiento del hidrógeno catódico³³. Un esquema de este proceso es mostrado en la figura 47 en la cual el estaño y el antimonio que segregan en límites de grano de una aleación de níquel aumentan la cinética del atrapamiento del hidrógeno.

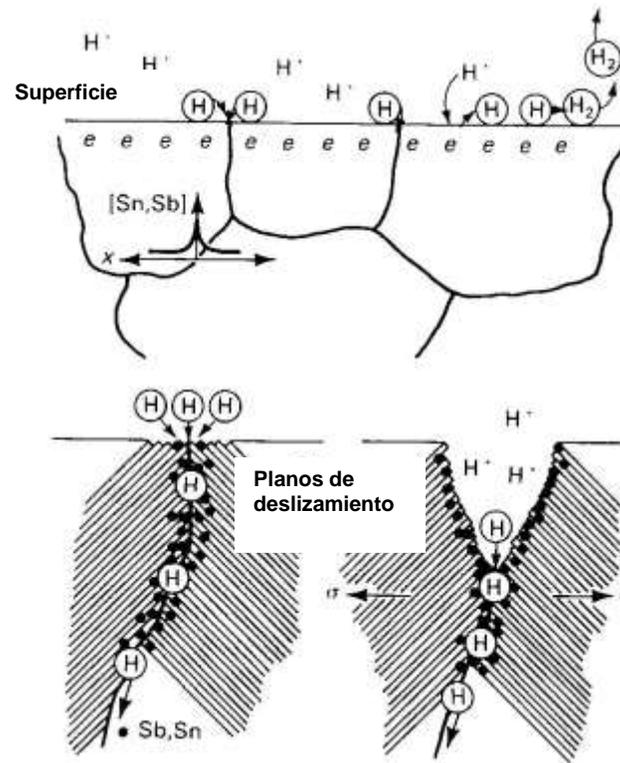


Figura 47. El esquema muestra el efecto de algunas impurezas sobre el mecanismo por el cual la fragilización intergranular del níquel se cree que ocurre por la acción de potenciales catódicos.

Este no es un mecanismo nuevo que explique el agrietamiento por hidrógeno, pero propone un modo por el cual la segregación de impurezas puedan aumentar el atrapamiento. Por lo tanto una revisión de los efectos combinados de la segregación de impurezas y de la fragilización por hidrógeno da como resultado que las impurezas en el límite de grano ayudan de igual manera al crecimiento de las grietas. Tanto por el atrapamiento del hidrógeno independientemente de que provenga de hidrógeno catódico o gaseoso, como por la combinación de procesos que fragilizan el límite de grano mediante el aumento de atrapamiento del hidrógeno.

Por lo tanto debe tomarse en cuenta que la segregación de impurezas tales como sulfuros, fósforo, antimonio y estaño en límites de grano son susceptibles a todas las formas de hidrógeno catódico, gaseoso o interno.

Desde hace mucho tiempo ya han sido una preocupación para la industria mundial la aparición de fallas relacionadas con el sulfide stress corrosión cracking.

Estas son causadas por la acción de esfuerzos tanto internos como externos de la componente y la absorción de hidrógeno proveniente de ambientes acuosos que contienen H_2S (ácido sulfhídrico), la susceptibilidad al SSC esta determinada por el tipo de microestructura, concentración del H_2S , dureza del material y nivel de esfuerzos(internos y aplicados).

Debido a que las soldaduras son susceptibles a generar zonas de altas durezas y de altos esfuerzos residuales producto de la solidificación del metal fundido, estas se convierten en sitios preferentes para la aparición del SSC.

La tendencia hacia el empleo cada vez mayor de materiales de alta resistencia utilizados en ambientes de mayor contenido de H_2S ha hecho que en años recientes se estudie el comportamiento de dichos materiales, buscando minimizar en estas las condiciones que favorecen la aparición de fallas relacionadas al SSC.

El SSC en tuberías puede aparecer de dos fuentes, una interna que es el transporte de fluidos que contengan H_2S y humedad y externamente por la acción de bacterias que reducen azufre que esté presente en ambiente que contenga sulfuros alrededor del tubo. De las dos posibilidades la segunda es la menos común. Como ya habíamos dicho uno de los factores involucrados en el SSC es la presencia de esfuerzos, hay que tomar en cuenta que los esfuerzos presentes en una componente soldada son la suma de los esfuerzos aplicados más los esfuerzos residuales producto de la soldadura o algún trabajo mecánico.

Los esfuerzos aplicados provienen principalmente de las cargas a las que este sometida la componente estas pueden ser en el caso de un tubo la presión interna del flujo que transporta y los esfuerzos provenientes del modo como este instalada la componente, las tuberías normalmente no operan a un 100% de su resistencia, debido a que se manejan ciertos márgenes de seguridad para prevenir posibles fallas.

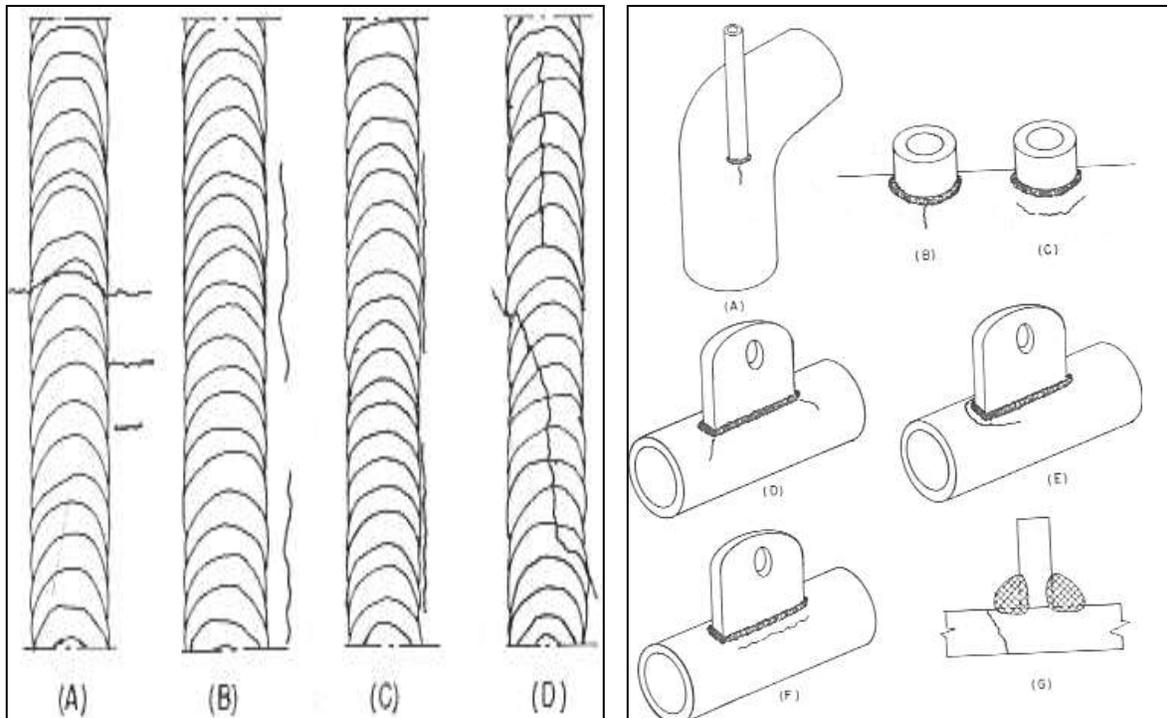
Los esfuerzos residuales que actúan en componentes soldadas son una combinación de esfuerzos del formado de la pieza, como son rolado, estampado dobles etc., y los esfuerzos generados debidos al calor introducido por la soldadura y la solidificación del metal fundido.

En el caso del arco sumergido estos esfuerzos son una relación directa al espesor del material, al número de pases que se emplean en el depósito y a las velocidades de enfriamiento

Los problemas de SSC se generan en ambientes que contienen H_2S en concentraciones superiores 5 – 10 partes por millón³⁴ considerándolo dañino, otra de las condicionantes encontradas ha sido las zonas que presentan durezas altas, mayores a $22HR_c$ las que son susceptibles a la aparición de fracturas frágiles. Se han encontrado que las grietas de SSC tienen una morfología particular como se muestra en la figura 48.

3.10.1 CARACTERÍSTICAS DEL SSC.

- a) La falla ocurre por iniciación de la grieta y propagación discontinua.
- b) Con un tiempo de incubación para la iniciación de la grieta, previo al cual el ciclo de daño es reversible permitiendo difundir el hidrógeno.
- c) La nucleación de la grieta es en alguna discontinuidad física, química o mecánica.
- d) Una un límite de cadencia crítico bajo el cual la deformación puede ser absorbida por el material y en el cual la falla frágil puede no ocurrir.
- e) El esfuerzo crítico aplicable bajo el cual la falla puede no ocurrir, primeramente depende del esfuerzo de cedencia del material, la temperatura y el estado de esfuerzo residuales de la pieza.
- f) Es sensible como una función de la temperatura, esta sensibilidad decrece de la temperatura ambiente hasta los $150^\circ C$ para aceros al carbono y baja aleación.
- g) El trabajo en frío puede incrementar la sensibilidad a la fragilización por hidrógeno.



a)

b)

Figura 48. a) Modelos de grietas debidas a corrosión bajo esfuerzo en soldaduras a tope. b) ejemplos de grietas típicas debidas a agrietamiento por corrosión y fatiga en conexiones de recipientes, tubos y soportes soldados.

CAPITULO 4

VARIABLES DEL PROCESO DE SOLDADURA POR ARCO SUMERGIDO.

4.1 DESCRIPCIÓN.

La necesidad de estandarizar y proveer lineamientos para la adecuada construcción de recipientes a presión, tuberías o cualquier otro componente que estén en contacto con algún tipo de ambiente específico, ha generado la aparición de diversos códigos, algunos locales y otros cuyo uso es nacional e internacional, este es el caso de los códigos "ASME BOILER Y PRESURE VASSEL CODE", y los códigos API, u otros como los requerimientos, recomendaciones y pruebas para materiales expuestos a ambientes corrosivos NACE, que se emplean para el

diseño, fabricación, criterios de inspección y reparación para garantizar la completa sanidad de la componente dentro de su vida útil.

El código ASME hace referencia a los procesos de soldadura más comunes empleados para la elaboración de recipientes a presión y da algunos puntos que se deben de considerar dentro de las especificaciones del procedimiento de soldadura, cuando además de presión la componente esta expuesta a ambientes corrosivos, los procedimientos mas empleados son SMAW, GMAW, FCAW Y SAW por citar algunos, para los cuales refiere procedimientos de soldadura WPS en los que se enlistan las variables de cada proceso en particular.

Para verificar que las variables del proceso de soldadura estén dentro del rango correcto es necesario calificar el procedimiento, esto se realiza a través de la elaboración de un deposito de soldadura recreando las condiciones en las que será realizada ya sea la fabricación o reparación de la componente, este procedimiento se hace de acuerdo al tipo de metal base, metal de aporte, variables eléctricas y cuidados térmicos necesarios para obtener una soldadura sana.

Los operarios una vez realizado el procedimiento, son calificados de acuerdo al mismo, con lo cual se busca asegurar la calidad final de la unión soldada. El presente escrito se enfoca al proceso de arco sumergido SAW.

4.2 PROCESO DE SOLDADURA POR ARCO SUMERGIDO.

Lo que a continuación se presenta son las generalidades del proceso de arco sumergido³⁵, dicho proceso es el mas empleado en la elaboración de recipientes a presión y componentes de gran tamaño debido a sus altas tasas de deposito y a que en su mayoría se realiza con procesos automáticos o mecánicos.

4.2.1 DESCRIPCION.

La soldadura por arco sumergido (Submerged Arc Welding SAW) produce la coalescencia de metales al calentarlos con un arco eléctrico producido entre un

electrodo de metal desnudo y el material a unir. El arco y el metal derretido están “sumergidos” en un manto de fúndente granular fusible derretido sobre la pieza de trabajo. No se aplica presión, y el metal de aporte se obtiene del electrodo y en ocasiones de un suministro complementario como una varilla para soldar o bien mediante gránulos metálicos.

En la soldadura por arco sumergido, el arco está cubierto por fúndente, el cual desempeña un papel preponderante porque, (1) la estabilidad del arco depende de los fúndentes, (2) las propiedades mecánicas y químicas del depósito de soldadura final se pueden controlar con él fúndente y (3) la calidad de la soldadura puede ser afectada por la forma como se maneje él fúndente.

La soldadura por arco sumergido es un proceso de soldadura de producción versátil capaz de soldar con corrientes de hasta 2000 amperes de ca o cc, empleando uno o varios alambres o tiras de metal de aporte. Es posible usar fuentes de potencia tanto de ca como de cc en la misma soldadura simultáneamente.

4.2.2 PRINCIPIOS DE FUNCIONAMIENTO.

En la soldadura por arco sumergido, el extremo de un electrodo continuo de alambre desnudo se inserta en un montículo de fúndente que cubre el área o la unión que se va a soldar, se enciende el arco, a continuación, un mecanismo alimentador de alambre comienza a introducir el electrodo en la unión a una velocidad controlada, y el alimentador se desplaza manual o automáticamente a lo largo de la soldadura. En la soldadura mecanizada o automática, el trabajo puede desplazarse debajo de un alimentador de alambre estacionario.

En todo momento, se alimenta fúndente adicional adelante del electrodo y a su alrededor y se distribuye continuamente sobre la unión. El calor producido por el arco eléctrico derrite progresivamente parte del fúndente, el extremo del alambre y los bordes adyacentes del metal base, creando una laguna o baño de metal fundido debajo de una capa de escoria líquida. El baño fundido cerca del arco presenta mucha turbulencia, y burbujas de gas ascienden rápidamente a la

superficie del charco. El fúndente flota sobre el metal derretido y protege por completo el cordón de soldadura de la atmósfera.

El manto de fúndente que flota sobre el charco de soldadura evita que los gases atmosféricos contaminen el metal de soldadura y disuelve las impurezas del metal y el electrodo, que entonces flotan sobre el charco. Además, el fúndente puede agregar ciertos elementos de aleación al metal de soldadura, o extraerlos de él. Al avanzar la zona de soldadura a lo largo de la unión, el metal de soldadura primero y luego el fúndente líquido se enfrían y solidifican, formando una capa protectora de escoria encima del cordón. El proceso de arco sumergido se ilustra en la Figura 49.

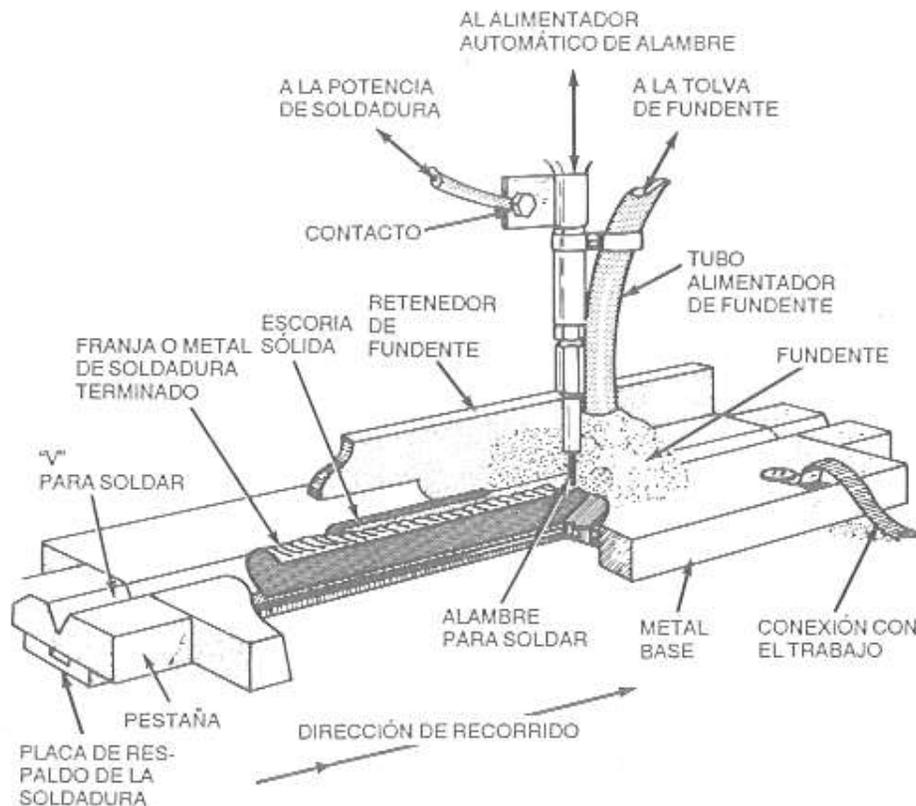


Figura 49. Esquema del proceso de soldadura por arco sumergido SAW.

4.2.3 FUNDENTES.

Los fundentes protegen el charco de soldadura de la atmósfera al cubrir el metal con escoria fundida (fúndente fusionado). Los fundentes limpian el charco

de soldadura, modifican la composición química del metal depositado e influyen en la forma que adquirirá el cordón y en las propiedades mecánicas que tendrá. Los fundentes son compuestos minerales granulados que se mezclan de acuerdo con diversas formulaciones. Dependiendo del método de fabricación elegido, los diferentes tipos de fundentes se fusionan, aglomeran o mezclan por medios mecánicos.

4.2.3.1 FUNDENTES FUSIONADOS (FUSED FLUXES)

Para fabricar un fundente fusionado las materias primas se mezclan en seco y se funden en un horno eléctrico. Una vez fundido y adicionado con los ingredientes necesarios se vacía del horno y se enfría. El enfriamiento puede hacerse disparando la mezcla a través de un chorro de agua o vaciándola sobre grandes bloques refrigerados. El resultado es un producto de aspecto vidrioso que se tritura, se pasa por mallas para uniformar su tamaño y se empaca.

Los fundentes fusionados tienen las siguientes ventajas:

- a) Buena homogeneidad química.
- b) Fácil eliminación de polvos finos sin afectar la composición del fundente.
- c) Normalmente no son higroscópicos lo que simplifica el manejo y almacenamiento y evita problemas al soldar.
- d) Se recicla fácilmente mediante sistemas de alimentación y recuperación sin que cambie significativamente el tamaño de las partículas o su composición.

Su desventaja principal es su dificultad para añadirles desoxidantes y ferroaleaciones durante la fabricación, evitar la segregación y pérdidas muy elevadas de los minerales. Las temperaturas tan altas necesarias para fundir los ingredientes limitan la gama de composiciones de los fundentes.

4.2.3.2 FUNDENTES AGLOMERADOS (BONDED FLUXES)

Para fabricar un fundente aglomerado, las materias primas se pulverizan, se mezclan en seco y se aglomeran con silicato de potasio, silicato de sodio o una mezcla de ambos. Ya aglomerada la mezcla húmeda se convierte en pelotillas y se hornea a una temperatura menor que la empleada con los fundentes fusionados. Las pelotitas se disgregan, se pasan por mallas para uniformar el tamaño y se empaican.

Entre sus ventajas están las siguientes:

- a) Es fácil añadir desoxidantes y elementos de aleación, estos últimos se agregan como ferro aleaciones o como metales elementales para producir aleaciones que están fácilmente disponibles como electrodos o para ajustar la composición del metal de soldadura.
- b) Se puede usar una capa de fundente mas gruesa al soldar.
- c) Se pueden identificar por colores.

Sus desventajas son las siguientes:

- a) Tendencia de algunos fúndentes a absorber humedad como lo hacen los recubrimientos de algunos electrodos para soldadura por arco de metal protegido.
- b) Posible generación de gases de la escoria fundida.
- c) Posibles cambios en la composición del fundente debido a la segregación o eliminación de partículas de grano fino.

4.2.4 ELECTRODOS Y FUNDENTES DE ACERO AL CARBONO

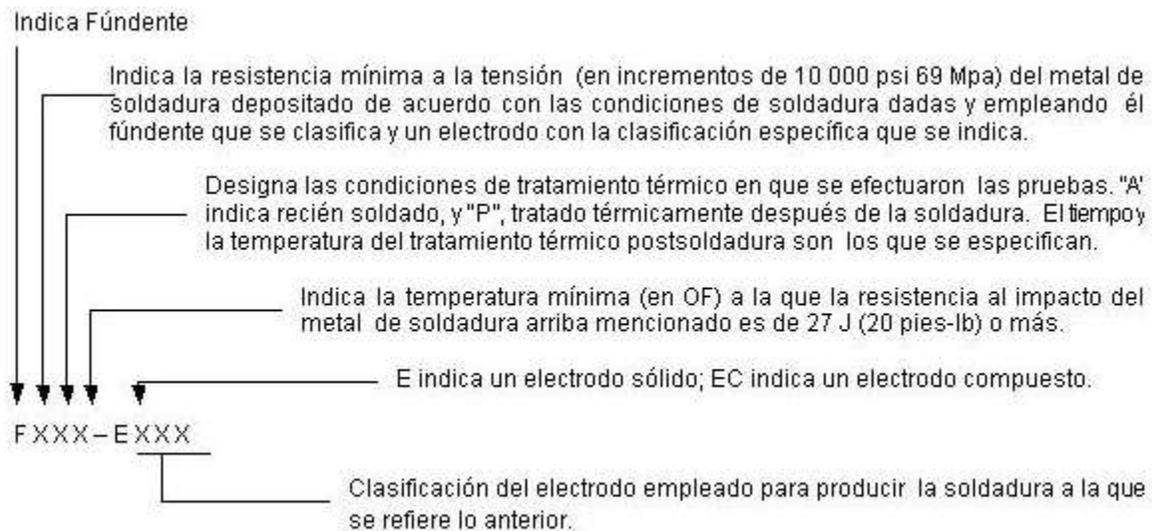
La especificación AWS A.5.17 prescribe los requisitos que deben cumplir los electrodos y fundentes para soldadura por arco sumergido de aceros al carbono. Los electrodos sólidos se clasifican según la química del depósito. Los fundentes se clasifican con base en las propiedades del metal de soldadura que se obtienen cuando se usan con electrodos específicos. En la Tabla 1 se muestra el sistema de clasificación para las combinaciones fundente-electrodo.

Los fundentes se clasifican con base en la composición química y en las propiedades mecánicas del metal de soldadura depositado con un electrodo de una clasificación específica. La selección de los consumibles de SAW dependerá de las propiedades químicas y mecánicas que deba tener el componente que fabrica, de la posición de soldadura (1G, 2G, 2F), y de la preparación que deba recibir la superficie del acero para soldar.

Los fabricantes de consumibles para SAW producen combinaciones del electrodo-fúndente formuladas para satisfacer requisitos específicos de propiedades químicas y mecánicas y de condiciones de solubilidad. Al seleccionar los consumibles para SAW, conviene tener presentes los siguientes aspectos:

- 1) Conveniencia de escoger un fúndente “neutral” o “activo”. Un fúndente neutral añade pocos elementos de aleación o ninguno, al depósito de soldadura, en tanto que un fúndente activo agrega elementos de aleación al metal de soldadura depositado.
- 2) Si los fundentes que se están considerando tienen una composición química debidamente equilibrada para usarse con una clasificación de electrodo dada.
- 3) Los requisitos de propiedades mecánicas exigidos. Esto incluye las propiedades de impacto, así como la resistencia mecánica y la ductilidad del depósito resultante.
- 4) Aplicabilidad de una combinación electrodo / fúndente dada, lo que incluye la capacidad para mojar las paredes de la unión sin socavamiento ni traslape en frío, la capacidad para soldar sobre hollín e incrustaciones y la facilidad de eliminación de la escoria.

Clasificación para combinaciones fundente-electrodo.



EJEMPLOS:

F7A6-EM12K es una designación completa. Se refiere a un fúndente que produce metal de soldadura que, en la condición recién soldada, tiene una resistencia a la tensión de por lo menos 70 000 psi (480 Mpa) y resistencia al impacto Charpy de muesca en "V" de por lo menos 27 J (20 ft-lb) a -51°C (-60°F) cuando se produce con un electrodo EM12K en las condiciones que prescribe esta especificación.

F7A4-EC1 es una designación completa para un fúndente cuando también se indica la marca del electrodo empleado para la clasificación. Se refiere a un fúndente que con dicho electrodo produce metal de soldadura que, en la condición recién soldada, tiene una resistencia a la tensión de por lo menos 70 000 psi (480 Mpa) y energía Charpy de muesca en "V" de por lo menos 27 J (20 pies -lb) a -40°C (-40°F), cuando se produce en las condiciones que prescribe esta especificación.

4.2.4 ELECTRODOS Y FUNDENTES PARA ACEROS DE BAJA ALEACIÓN.

El metal de soldadura de acero de baja aleación puede depositarse con electrodos sólidos de acero de aleación, fundentes que contienen los elementos de aleación y los electrodos compuestos cuyo núcleo contiene los elementos de aleación.

Los electrodos de acero de aleación y los electrodos compuestos normalmente se sueldan bajo un fúndente neutral.

Los fundentes con elementos de aleación generalmente se usan con electrodos de acero al carbono para depositar metal de soldadura aleado.

La especificación ANSI/AWS A5.23 prescribe requisitos para los electrodos sólidos y compuestos y los fúndentes que se usan para soldar aceros de baja aleación. Los fúndentes se clasifican de acuerdo con las propiedades del metal de soldadura que se obtienen cuando se usan con electrodos específicos.

4.3 VARIABLES DEL PROCESO.

El código ASME en su sección IX define lo que son las variables esenciales, las variables esenciales suplementarias y las no esenciales para la calificación de procedimientos de soldadura, las cuales son listadas de acuerdo al tipo de proceso de soldadura que se emplee debido a que cada proceso de soldadura cuenta con sus variables específicas ya que algunos por ejemplo emplean aporte, algunos otros emplean gases y como en el caso nuestro el proceso de arco sumergido emplea como consumibles una combinación de alambre y un fundente.

Las variables eléctricas en este caso cambian con relación a otros procesos debido a las altas velocidades de depósito que se emplean es necesario valerse de altos amperajes para obtener las características de depósito deseadas.

4.3.1 VARIABLES ESENCIALES.

Son aquellas condiciones en las cuales un cambio puede llegar a afectar las propiedades mecánicas de la unión soldada (a excepción de la resistencia al impacto) por ejemplo un cambio en el numero P, cambio de proceso de soldadura, el metal de aporte, precalentamiento y tratamiento térmicos posterior (ver figura 50).

4.3.2 VARIABLES ESENCIALES SUPLEMENTARIAS.

Un cambio en las condiciones de soldadura que pueda afectar las propiedades de resistencia al impacto de una unión soldada, como por ejemplo un cambio en el proceso de soldadura, la posición en la que se suelda el heat input, el precalentamiento y el tratamiento térmico post soldadura (ver figura 50).

4.3.3 VARIABLES NO ESENCIALES.

Un cambio en una condición de soldadura que puede no afectar las propiedades mecánicas de la unión soldada tales como el diseño de la junta el método de remoción del respaldo de soldadura o el modo de limpieza (ver figura 50).

PROCEDURE QUALIFICATIONS

QW-254

QW-254
WELDING VARIABLES PROCEDURE SPECIFICATIONS (WPS)
Submerged-Arc Welding (SAW)

Paragraph	Brief of Variables	Essential	Supplementary Essential	Nonessential	
QW-402 Joints	.1 ϕ Groove design			X	
	.4 - Backing			X	
	.10 ϕ Root spacing			X	
	.13 \pm Retainers			X	
QW-403 Base Metals	.5 ϕ Group Number		X		
	.6 T Limits		X		
	.7 $7T$ Limits > 8 in. (203 mm)	X			
	.8 ϕ T Qualified	X			
	.9 t Pass > 1/2 in. (13 mm)	X			
	.11 ϕ P-No. qualified	X			
QW-404 Filler Metals	.13 ϕ P-No. 5/9/10	X			
	.4 ϕ F-Number	X			
	.5 ϕ A-Number	X			
	.6 ϕ Diameter			X	
	.9 ϕ Flux/wire class.	X			
	.10 ϕ Alloy flux	X			
	.24 \pm Supplemental ϕ	X			
	.27 ϕ Alloy elements	X			
	.29 ϕ Flux designation			X	
	.30 ϕ t	X			
	.33 ϕ AWS class.			X	
	.34 ϕ Flux type	X			
QW-405 Positions	.35 ϕ Flux/wire class.		X	X	
	.36 Recrushed slag	X			
	.1 + Position			X	
	QW-406 Preheat	.1 Decrease > 100°F (56°C)	X		
		.2 ϕ Preheat maint.			X
		.3 Increase > 100°F (56°C) (IP)		X	
	QW-407 PWHT	.1 ϕ PWHT	X		
		.2 ϕ PWHT (T & T range)		X	
.4 T Limits		X			
QW-409 Electrical Characteristics	.1 > Heat input		X		
	.4 ϕ Current or polarity		X	X	
	.8 ϕ I & E range			X	

Figura 50. Lista de variables esenciales, variables esenciales suplementarias, variables no esenciales⁴³.

QW-254

2001 SECTION IX

QW-254
WELDING VARIABLES PROCEDURE SPECIFICATIONS (WPS)
Submerged-Arc Welding (SAW) (CONT'D)

Paragraph	Brief of Variables	Essential	Supplementary Essential	Nonessential
QW-410 Technique	.1 ϕ String/weave			X
	.5 ϕ Method cleaning			X
	.6 ϕ Method back gouge			X
	.7 ϕ Oscillation			X
	.8 ϕ Tube-work distance			X
	.9 ϕ Multi to single pass/side		X	X
	.10 ϕ Single to multi electrodes		X	X
	.15 ϕ Electrode spacing			X
	.25 ϕ Manual or automatic			X
.26 \pm Peening			X	

Legend:

+ Addition > Increase/greater than \uparrow Uphill \leftarrow Forehand ϕ Change
 - Deletion < Decrease/less than \downarrow Downhill \rightarrow Backhand

Figura 50. Lista (continuación) de variables esenciales, variables esenciales suplementarias, variables no esenciales⁴³.

CAPITULO 5.

EFECTO DE LAS VARIABLES DE SOLDADURA DEL PROCESO SAW EN LA SUSCEPTIBILIDAD DEL SSC.

5.1 EFECTO MACROSCOPICO DE LA SOLDADURA³⁶.

Es una practica común el empleo de el SAW para la fabricación de componentes que estarán expuestas a H₂S en operación, la ocurrencia de fallas ha llevado a investigadores a indagar a cerca de las posibles causas o condicionantes que originan dichos daños, detectando lo siguiente. Fueron encontradas zonas de alta dureza en soldaduras hechas en aceros de resistencia a la tensión superior a 70Ksi debido a dos grandes factores.

Primero: Si bien la dureza equivalente a la tensión de 70Ksi en el acero es sobre el orden de 150 –160 Brinell, los consumibles de arco sumergido recomendados por los fabricantes para soldadura de aceros de este nivel de resistencia o para producir soldaduras bajo determinadas condiciones de soldadura, sobrepasan esta equivalencia de dureza. Bajo estas condiciones fueron producidas en laboratorio soldaduras con durezas que van de 186 a 226 Brinell.

La dureza no es una indicación perfecta de la resistencia a la tensión, el sobre exceso puede ser mayor que el necesario para garantizar que la resistencia sea igual o exceda la resistencia del metal base. Todas las soldaduras de 225 Brinell o mayores depositadas en placas soldadas a tope bajo esfuerzos residuales de la soldadura, se agrietaron durante la exposición a ambiente amargo. En el rango de 194 a 214 algunas soldaduras se agrietaron y con durezas bajo 191 Brinell las soldaduras no fallaron.

Para realizar la prueba se empleo el estándar de la NACE T-IF-9 para pruebas de azufre en solución y con una exposición de 16 a 48 días. El agrietamiento fue transversal a la dirección de la soldadura, de esta forma siguiendo procedimientos recomendados se pudo conseguir el agrietamiento. Debe ser reconocido que las recomendaciones del fabricante son basadas sobre distintos requerimientos de códigos donde se indica, que la resistencia de la unión soldada debe ser igual o mayor a la resistencia especificada para el metal base, estos códigos se preocupan solo de las propiedades mecánicas, no fueron escritos para incluir consideraciones relacionadas con el fenómeno de corrosión como SSC.

Segundo: Se encontró que en ciertos tipos de fundentes, los cuales son consumibles recomendados, son muy sensibles cambios en el rango de voltaje del arco de soldadura.

El contenido del manganeso, silicio, y las durezas resultantes fueron fuertemente afectados por el voltaje del arco de soldadura, de esta manera a un alto voltaje es posible obtener soldaduras excediendo de 240 Brinell usando los consumibles recomendados.

Las figuras 51, 52 y 53 representan los contenidos de manganeso y silicio en la capa superior y las durezas de tres capas del deposito de soldadura usando 3 diferentes consumibles recomendados, un fused flux (F1) y un bonded flux (B2) son solamente ligeramente afectados por el voltaje pero el otro bonded flux (B1) es fuertemente afectado.

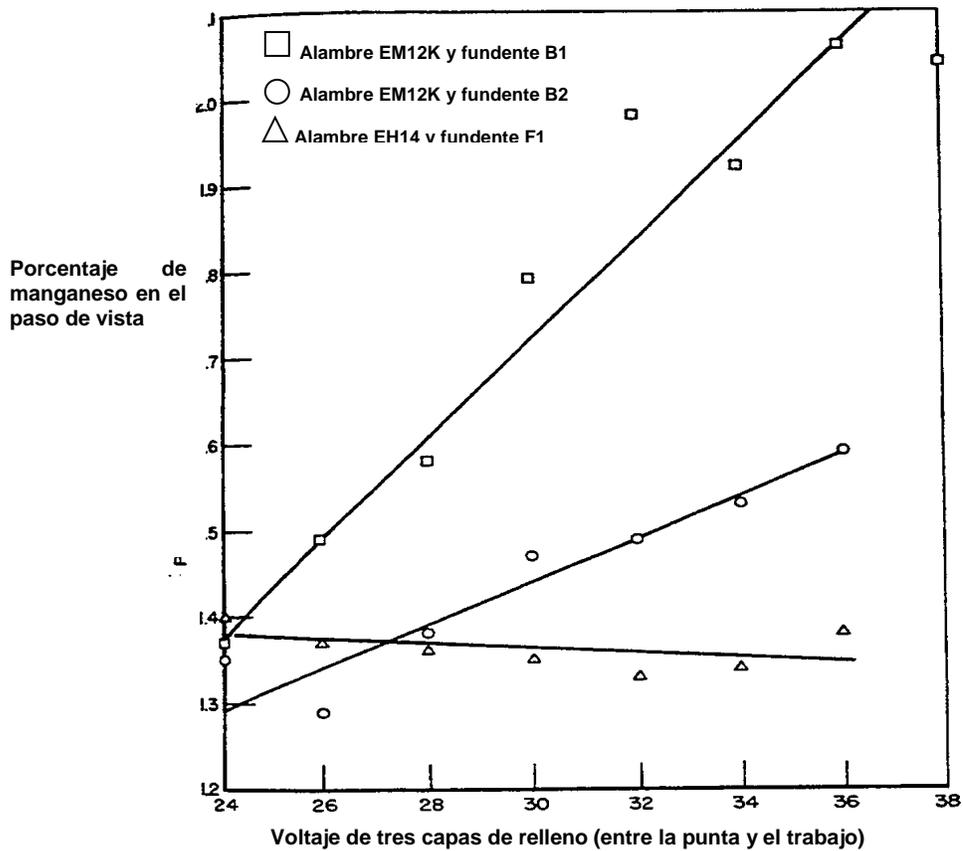


Figura 51. Contenido de manganeso contra el voltaje empleado en tres capas de soldadura.

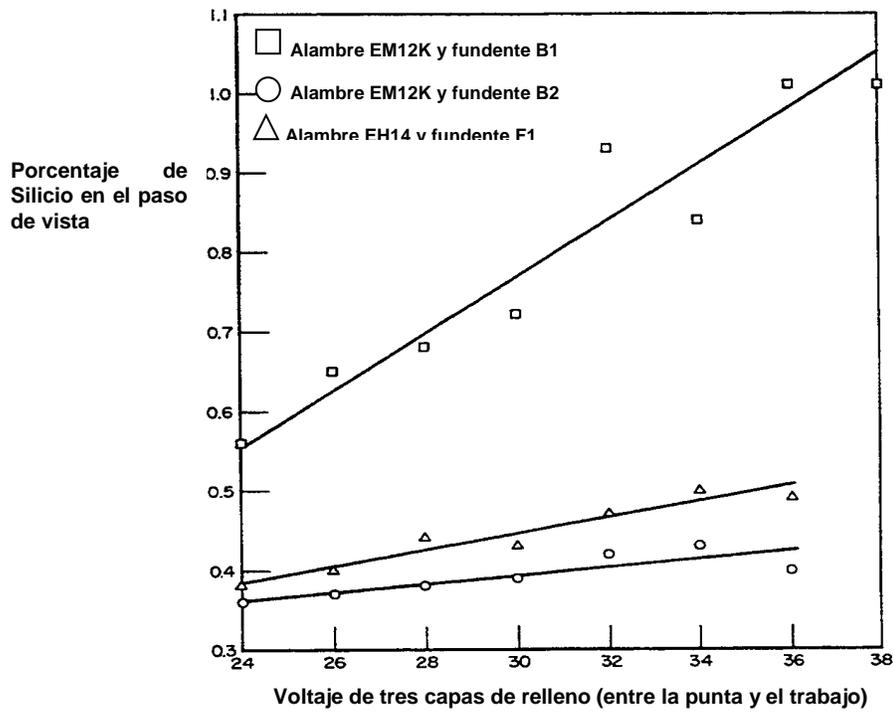


Figura 52. Contenido de silicio contra el voltaje en 3 capas de soldadura.

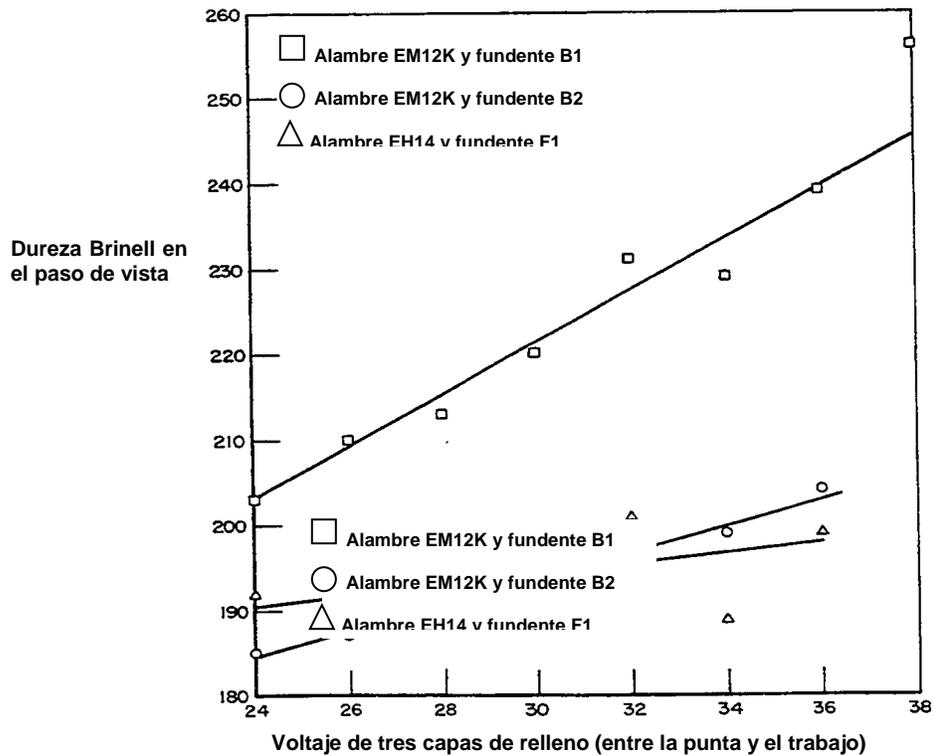


Figura 53. Dureza del paso de vista contra el voltaje en 3 capas de soldadura.

En el curso de este estudio seis bonded fluxes comerciales fueron considerados, y tres de ellos presentaron sensibilidad al incremento del voltaje. Los bonded fluxes se comportan de esta forma debido a que ellos contienen manganeso metálico y silicio el cual puede alear al metal de soldadura.

El alto voltaje funde proporcionalmente más fundente así que las posibilidades de aleación se incrementan si el fundente es alto en manganeso metálico y silicio, con el incremento del voltaje. Un tratamiento térmico de alivio de esfuerzos post soldadura fue considerado como un medio de reducción de la dureza rechazable en la soldadura, muestras de mas de 20 soldaduras que fueron expuestas por una hora a 620°C (+14°), la dureza del metal de soldadura después del tratamiento térmico presento solo 12.5 unidades Brinell menos que en su condición de recién soldado. Esto no representa prácticamente ninguna diferencia si el metal de soldadura fue inicialmente duro o blando.

En 1973 Shifrin³⁷ reporta una serie de experimentos buscando determinar la efectividad del empleo de resistencias cerámicas y bobinas de inducción para hacer el alivio de esfuerzos localizado en tubería, al ir desarrollando sus experimentos nota que en el material se crea un gradiente de temperaturas desde la superficie exterior donde es colocado el dispositivo y la superficie interna del tubo, finalmente propuso que para obtener un calentamiento efectivo y poder completar un tratamiento térmico efectivo es necesario calentar una superficie medida a partir del centro del cordón de soldadura de 5 veces el espesor de la pared del tubo. Posteriormente Goodwin³⁸ demostró que para un acero de baja aleación SA- 533 grado B, se conseguía una reducción sustancial en el nivel de esfuerzos solamente hasta que se alcanzaba un mínimo de temperatura, por arriba de esta temperatura el nivel de esfuerzos residuales es reducido notablemente a medida que se incrementa, esta reducción se lleva a cabo por los primeros 20 minutos después de los cuales la velocidad de reducción de esfuerzos se reduce. Dentro de los puntos que demostró con su investigación Goodwin es que existe una correlación entre el grado de esfuerzos residuales y la dureza de los especímenes probados como se ve en la figura 54.

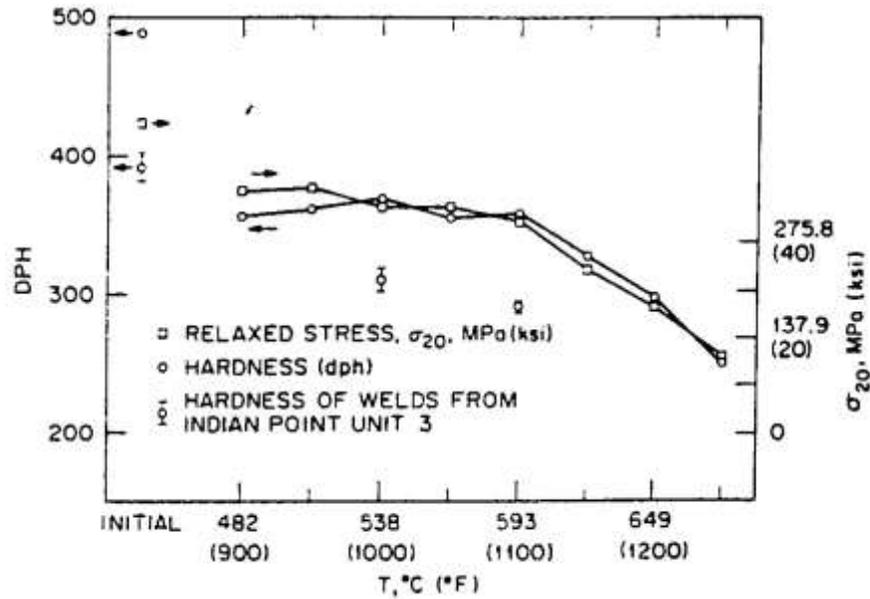


Figura 54. Dureza y reducción de esfuerzos dependientes de la temperatura para un acero SA-533 grado B.

Esto sugiere que el interior del tubo de la tabla 6 puede no conseguir una suficiente reducción en la dureza en la pared interna en la ZAC para cumplir con el requerimiento de dureza buscado, que sea menor a 22 HRC como lo sugiere la NACE, esto debido a los gradientes creados en el espesor del tubo durante el calentamiento.

Tabla 7. tubo de 18" con un espesor de 1", 5ft de longitud, 6½" de ancho de aplicación de calor³⁹.

Ubicación en pulgadas a partir del cordón	Superficie exterior °C	Superficie interior °C	Parte inferior interna °C	Gradiente de temperatura entre ambas superficies. °C
0	625	602	573	33
2	601	574	588	48
3	565	545		
4	524	511		
6	457	453		
8	409	402		

Este gradiente de temperaturas no es tan pronunciado con el empleo de hornos para hacer el tratamiento térmico post soldadura debido a que la temperatura que rodea a la pieza es casi totalmente homogénea. Debido a esto continuando con sus investigaciones Goodwin se plantean el problema que, debido a las dimensiones de algunas tuberías sería imposible construir hornos para realizar los tratamientos térmicos, por lo tanto optaron por crear las condiciones del horno en un espacio reducido, para esto fue necesario analizar las opciones más viables para llevarlo a cabo, optaron en primer caso por examinar el ancho que debía tener la fuente de calor que son normalmente instaladas en el exterior, llegando a la conclusión que debido a las pérdidas de calor por conducción en la pared del tubo y por convección con el ambiente era necesario emplear fuentes de calor muy anchas (de varias veces el espesor de la pared del tubo), aunado a estas pérdidas, en el interior del tubo se crean corrientes de aire que sirven de refrigerante. Para poder contrarrestar esto se decidió recubrir las paredes internas del tubo, en la porción donde el tratamiento térmico fuera ubicado, consiguiendo con esto reducir los gradientes de temperatura entre la superficie externa y la superficie interna.

El empleo de tapones en los extremos del tubo es otra práctica comúnmente empleada en el tratamiento térmico post soldadura, al tapar los extremos del tubo se evita que se lleve a cabo un intercambio de aire del interior del tubo con el exterior, esta técnica mostró ser más efectiva, cuando en vez de situar los tapones en los extremos del tubo se ubicaban en el interior, próximos a la unión soldada, esto mostró ser de gran ayuda, ya que el volumen de aire dentro del tubo es menor y permitía que la temperatura se homogeneizara más rápidamente.

El tiempo de empape en una sección del tubo en el que las condiciones de un horno son creadas puede alcanzar su condición estable después de 20 minutos de haber alcanzado la temperatura de empape³⁹, el trabajo de Goodwin indica que la mayor reducción de los esfuerzos inducidos por la soldadura es conseguida en la primer hora de empape, bajo tales circunstancias, es de poco beneficio el emplear tiempos mayores una vez que se haya alcanzado la temperatura indicada. Se recomendó que la temperatura de empape para el rango del relevado

de esfuerzos sea la mayor especificada y con esto evitar en lo posible que en interior del tubo no se alcance la temperatura, por efecto del gradiente térmico.

5.2 ESTUDIO DE HETEROGENEIDAD DE LA SOLDADURA.

Primero: Durante el estudio macroscópico de la soldadura descrito anteriormente ciertas inhomogeneidades de la soldadura fueron producidas, las cuales muestran tener relación con el comportamiento de la soldadura en ambientes con presencia de ácido sulfhídrico, se apreció que las soldaduras, las cuales se agrietaron en la prueba de ambiente amargo tendieron a fracturar alrededor de las impresiones de la prueba de dureza Brinell, las cuales fueron hechas antes de la exposición.

Una soldadura presento solo una fractura al lado de la impresión de dureza, por lo tanto todas las soldaduras blandas, las cuales no fallaron contenían numerosas indentaciones de la prueba de dureza también. Si bien las impresiones de dureza pueden agravar la susceptibilidad a la existencia de una grieta, ellas pueden no constituir un problema en soldaduras blandas abajo o cerca de 194 Brinell.

Segundo: Dos de las probetas de soldadura para exposición en ambiente amargo, conteniendo un reinicio de arco en el paso de vista, uno de 238 Brinell y el otro de 200 Brinell se agrietaron en otra parte también, pero una grieta transversal al metal de soldadura fue presente al lado del pie del reinicio del arco en ambos casos. La figura 55 muestra la profundidad de la grieta y la relación de esta con el reinicio del arco en la probeta blanda.

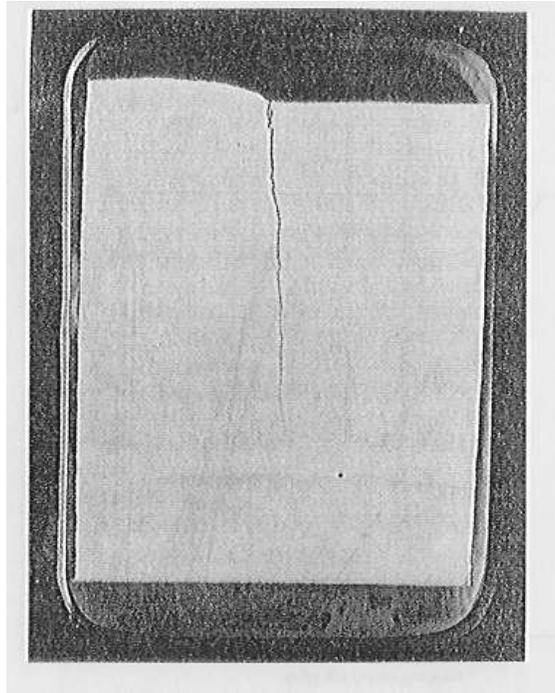


Figura 55. Muestra la superficie longitudinal de una soldadura que se agrieta en el reinicio del arco.

La superficie de la muestra presenta una dureza de 200 Brinell, esta superficie fue expuesta a un ambiente de H_2S por 48 días. El reinicio de arco es en la parte superior izquierda. La grieta inicia en el pie del reinicio del arco y ha penetrado a través del material. El pie localizado a la altura del reinicio del arco muestra ser preferido como sitio para el inicio de grieta, pero no fue conocido si es cierto también para soldaduras blandas.

Tercero: En secciones metalográficas de muchas soldaduras hechas con bonded fluxes, submacroscopicos puntos duros fueron vistos, por submacroscopico se entiende que es demasiado pequeño para ser detectado en una prueba de dureza tal como las Brinell o Rockwell pero ya visto a bajas magnificaciones 20 a 50x. Estos puntos duros son debidos a la presencia de martensita. Microdurezas realizadas con 500 gramos Knoop hechas en estos puntos duros convertidos a dureza Brinell dan valores de 300 Brinell y frecuentemente de 400 Brinell.

Estas soldaduras mantuvieron una dureza de 300 Brinell después de un tratamiento térmico de $675^{\circ}C$ por una hora. Una prueba realizada por microscopia

electrónica de barrido a través de un punto duro mostró un contenido de silicio y manganeso superior entre 50-100% en comparación al de la matriz, debido a su composición y a la tendencia a ser más numerosos a medida que se aproxima a la superficie de la soldadura, estos puntos aparentan ser originados por la fusión de la mezcla del manganeso metálico y el silicio con el charco de soldadura relacionado con las partículas del bonded flux, también son más numerosos bajo condiciones de soldadura de alto voltaje, que bajo condiciones de bajo voltaje. En general la martensita sin revenir es fuertemente susceptible a la fractura en servicio en ambiente amargo, de esta modo es aparente que los puntos duros pueden servir como iniciadores de grieta en muchas soldaduras que los contengan.

Un examen superficial después de la exposición a wet sulfide de distintas soldaduras conteniendo puntos duros revelo que muchos puntos duros no generaron agrietamiento, mientras que unos pocos si lo hicieron. Una micro grieta en un punto duro es mostrado en la figura 56.

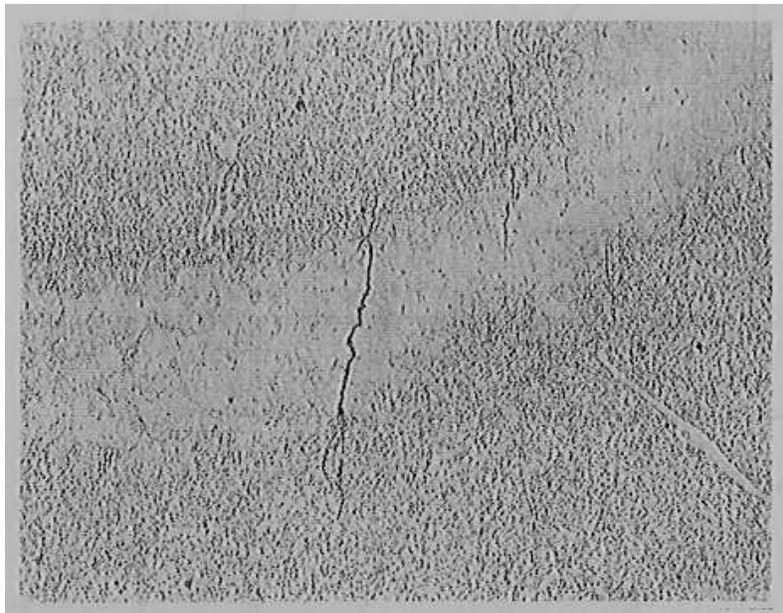


Figura 56. Una micro grieta en un punto duro 50x. Esta es una sección tomada paralela a la superficie expuesta de la probeta extensivamente agrietada por su exposición al la solución ácido sulfhídrico.

Los reinicios de arco son necesarios de cuando en cuando así que ellos deben ser considerados como parte de la operación de soldadura y los puntos duros muestran ser características del uso de bonded fluxes.

5.3 REENCENDIDO DEL ARCO.

En orden de investigar el efecto que tiene los reinicios de arco sobre las fracturas de soldadura en ambiente amargo. Fueron elaboradas soldaduras a tope de cerca de 200 Brinell conteniendo reinicios de arco pero libres de puntos duros.

Debido a que ningún punto duro fue observado en soldaduras previas hecha con fused fluxes, así estos fueron la elección lógica para realizar las soldaduras con reinicios de arco, la figura 53 muestra que este nivel de dureza puede ser obtenido con fused flux designado F1 y alambre EH14.

Dos soldaduras a tope idénticas fueron hechas de 1x 6x 30" de acero A 516 grado 70 en placa usando una barra de respaldo de 1/2" en la raíz y 30° incluido el ángulo de preparación que fue un bisel sencillo. Las condiciones de soldadura fueron 550 amperes CD con polaridad invertida con un alambre de 5/32", ocupando 38 volts, una distancia entre el tubo de contacto y la pieza de trabajo de 1 1/4" con una velocidad de 16 pulgadas de avance por minuto y 63°C de temperatura de interpaso mínima.

Catorce pasos fueron requeridos para completar la junta. La capa superior del metal de soldadura fue hecha de 3 cordones con el paso del centro hecha al ultimo y conteniendo 2 reinicios de arco localizados aproximadamente a 6 y 12 " respectivamente del punto de paro final, después de realizar el deposito de soldadura el reinicio del arco sobre uno de estas probetas fue pulido plano junto con el resto del cordón para remover el concentrador de esfuerzos geométrico cerca del pie del reinicio del arco. Un segundo par de soldaduras idénticas a tope fue hecho con el mismo consumible y de la misma manera excepto que a 28 voltios usando una temperatura de interpaso de 150°C (+-12°).

Nuevamente los reinicios de arco sobre una de las muestras fue pulido hasta quedar plano. Las primeras 11 pulgadas de cada una de las 4 soldaduras donde contenían los reinicios de arco fueron cortadas y preparadas para análisis químico y metalográfico. La tabla 7 lista los resultados de composición y dureza, los niveles de dureza deseados fueron obtenidos. Las últimas 19" conteniendo los reinicios de arco fueron cubiertas con un material de goma y puestos en una solución de prueba por wet sulfide por 21 días.

Tabla 8. Composición y dureza de el paso de vista de probetas soldadas a tope con reinicios de arco.

Voltaje de la soldadura	Condición de la superficie	C	Mn	Si	Dureza Brinell
28	Pulido	0.05	1.60	0.47	205
28	De soldada	0.05	1.63	0.50	190
38	Pulido	0.07	1.52	0.56	191
38	De soldada	0.08	1.52	0.54	200

Ha sido mostrado previamente que este tipo de probetas con sus esfuerzos residuales proveen un espécimen auto cargado para la prueba de agrietamiento por azufre.

Finalizados los 21 días de exposición, las probetas fueron limpiadas con cepillo de alambre para remover la escama del azufre y examinar la grieta con partículas magnéticas.

Unas pequeñas grietas transversales fueron encontradas pero ninguna fue notada en lugar del pie de reinicio del arco, tres de los reinicios de arco fueron seccionados longitudinalmente a la dirección de la soldadura y repetidamente desbastados, pulidos y examinados para buscar micro grietas cerca del pie de los reinicios de arco, pero ninguno fue encontrado. Por lo tanto fue concluido que si en general una soldadura no es susceptible a agrietamiento por WSC un reinicio de arco no la hará susceptible.

5.4 PUNTOS DUROS.

Consideraciones del fundente.

Durante el estudio del efecto de endurecimiento macroscópico tres bonded fluxes fueron considerados, todos ellos produjeron soldaduras conteniendo puntos duros. En adición dos de ellos B1 Y B3 produjeron soldaduras con una fuerte variación del contenido de silicio y manganeso dependiendo del voltaje.

Puntos duros fueron más numerosos en estas soldaduras hechas con el fundente B2. Para examinar el efecto de los puntos duros en soldaduras relativamente blandas fue deseado encontrar otros bonded fluxes los cuales no produzcan soldaduras duras cuando se usen voltajes altos.

Acorde a esto, tres fabricantes fueron contactados y se les pregunto cuales eran sus bonded fluxes más neutros y convenientes para su uso con aceros de resistencia superior a 70Ksi. Un ciento de libras de cada fundente fueron obtenidas designadas como B4, B5 Y B6.

Dos capas de soldadura fueron depositadas sobre 1" de espesor en un metal base A516 grado 70 a alto voltaje (35 voltios), 500 amperes DC polaridad invertida con una velocidad de deposito de 16 pulgadas por minuto $1 \frac{1}{4}$ " entre el tubo de contacto y la pieza de trabajo. La prueba fue aplicada a temperatura ambiente entre pases con un fundente B2, B4, B5 y B6 , cada uno con tres diferentes alambres de soldadura, la capa superior del metal de soldadura fue pulida y preparada metalograficamente para buscar puntos duros.

Un área de 2 x 18" de metal de soldadura fue examinada para cada combinación de fundente. Análisis químicos fueron realizados sobre perforaciones hechas en cada capa de vista de cada soldadura, mediciones de dureza fueron tomadas también, la tabla 2 presenta los resultados.

Numerosos puntos duros fueron encontrados en todas las soldaduras hechas con fundentes B2 y B5 pero ningún punto duro fue encontrado en la soldadura hecha con fundentes B4 o B6. Esto puede ser notado de la tabla 8 que las soldaduras hechas con fundentes B4 y B6 tienen casi la misma composición química como los alambres usados para hacer las soldaduras respectivas.

Tabla 9. Composición y dureza de dos capas de cordones de soldadura sobre placa hechas con bonded fluxes.

		Mn	Si	Dureza Brinell	Puntos duros
Alambre empleado	EM12K-1	0.75	0.25	----	----
Fundente usado para el deposito	B2	1.40	0.36	213	Numerosos
	B4	0.78	0.23	198	Ninguno
	B5	1.62	0.22	239	Numerosos
	B6	0.76	0.33	180	Ninguno
Alambre empleado	EM12K-2	1.00	0.34	-----	-----
Fundente usado para el deposito	B2	1.53	0.36	212	Numerosos
	B4	0.87	0.28	198	Ninguno
	B5	1.72	1.36	248	Numerosos
	B6	0.81	0.35	186	Ninguno
Alambre empleado	EL12	0.44	0.08	-----	----
Fundente usado para el deposito	B2	1.12	0.23	184	Numerosos
	B4	0.62	0.10	175	Ninguno
	B5	0.47	1.03	223	Numerosos
	B6	0.61	0.15	172	Ninguno

Es aparente que estos últimos dos fundentes contiene muy poco o nada de manganeso metálico o silicio el cual ayuda a la ausencia de puntos duros. En la otra mano el manganeso contenido con el fundente B5 fue relativamente alto y el silicio contenido fue severo, también la dureza de estas soldaduras fue elevada de esta manera dicho fundente difícilmente se consideraría neutral.

Con base en las observaciones hechas, se concluyo que solo el flux B2 fue conveniente para el estudio del efecto de los puntos duros en soldaduras de cerca de 200 Brinell.

5.5 PRUEBA DE ESPECIMENES EXPUESTOS A AMBIENTE AMARGO.

Usando el bonded flux B2 soldaduras a tope se realizaron en placas de 1x6x30 de placa de acero A516 grado 70 con tres diferentes alambres, 2 fueron de la clasificación AWS EM12K pero de diferente química y el tercero será de clasificación EM12 excepto por una adición de cerca de 0.5% de molibdeno.

La dureza en la soldadura fue de 200 Brinell con muchos puntos duros submacroscopicos. Como antes la preparación de la probeta consistió de 30° del bisel en "V" sencillo con 1/2" de abertura de raíz y una barra de respaldo de A516-70, las condiciones de soldadura fueron 550 amperes 38 voltios corriente directa polaridad invertida, 1 1/4" de separación entre el tubo de contacto y la pieza de trabajo, 63°C como temperatura máxima de interpaso y una velocidad de avance de 16" por minuto y en el ultimo paso fue hecho a 12" por minuto para obtener una soldadura ancha en toda la junta, 14 pasos fueron necesarios para completar la unión.

Las ultimas 19 pulgadas de cada una de las tres soldadura fueron cortadas para emplearlas como una probeta auto cargada para exponerse a H₂S. El lado de la raíz con el respaldo fue cubierto con goma para que la exposición fuera de un solo lado, las primeras 11" de cada soldadura fueron usadas para análisis químico y de dureza los cuales se realizaron en la superficie, estos resultados y el de la composición del alambre son dados en la tabla 9.

Tabla 10. Composición y dureza de puntos duros de probetas expuestas a solución de azufre hechas con el bonded flux B2.

Especificación del alambre empleado		C	Mn	Si	Mo	Brinell
Alambre empleado en el cordón de vista	EM12-K	0.12	0.75	0.25	----	----
		0.07	1.71	0.47	----	203
Alambre empleado en el cordón de vista	EM12K-2	0.12	1.00	0.35	----	----
		0.06	1.84	0.51	----	204
Alambre empleado en el cordón de vista	EM12-Mo	0.10	0.88	0.00	0.58	----
		0.06	1.49	0.33	0.32	206

Las soldaduras auto cargadas fueron expuestas a la prueba NACE T-IF-9 aplicada sobre el paso de vista por 21 días, después de lo cual a las soldaduras les fue removida la cascarilla generada por la prueba con cepillo de alambre e inspeccionadas buscando grietas usando partículas magnéticas. En regiones donde se observaron grietas fueron cortadas y una metalografía de la sección perpendicular a la indicación de la fractura fue tomada y otra en el fin de la indicación. Cada grieta fue seguida por medio de un repetido pulido de cerca de 0.01" puliendo, atacando y examinando para determinar si los puntos duros fueron involucrados en la formación de la grieta. Tres grietas de cerca de 1/8" de longitud fueron localizadas, dos en la soldadura hecha con alambre EM12k-2, y una hecha con el alambre EM12-Mo todas corriendo transversalmente a la dirección de la soldadura. Las primeras dos fueron enteramente subsuperficiales como se muestra por la ausencia de residuos de azufre en ellas, y han sido forzadas a abrirse debido a la presión del hidrógeno existente en su interior.

La deformación de la matriz alrededor de una grieta superficial aparentemente produce grietas secundarias sobre la superficie. En cierta parte a lo largo de su longitud las 2 grietas sub superficiales se encontraron que coincidieron exactamente con los puntos duros.

La grieta superficial en la soldadura hecha con el alambre EM12-Mo presento puntos duros en su interior, mostrando residuos de azufre. ¿Por que solo tres grietas por puntos duros crecieron lo suficiente para ser detectados por partículas magnéticas? es desconocido.

Pero la evidencia muestran claramente que los puntos duros pueden ser sitios de inicio de fracturas en soldadura, los puntos duros superficiales pueden ser más perjudiciales, ellos son susceptibles al atrapamiento de hidrógeno generando la ruptura por la presión del hidrógeno molecular formado en su interior y produciendo un agrietamiento. Cada grieta con el acompañamiento de puntos duros es visto en la figura 57, cada una de las tres soldadura con puntos duros, no se duda que contengan un numero todavía mayor de estos puntos duros a juzgar por experiencias previas.

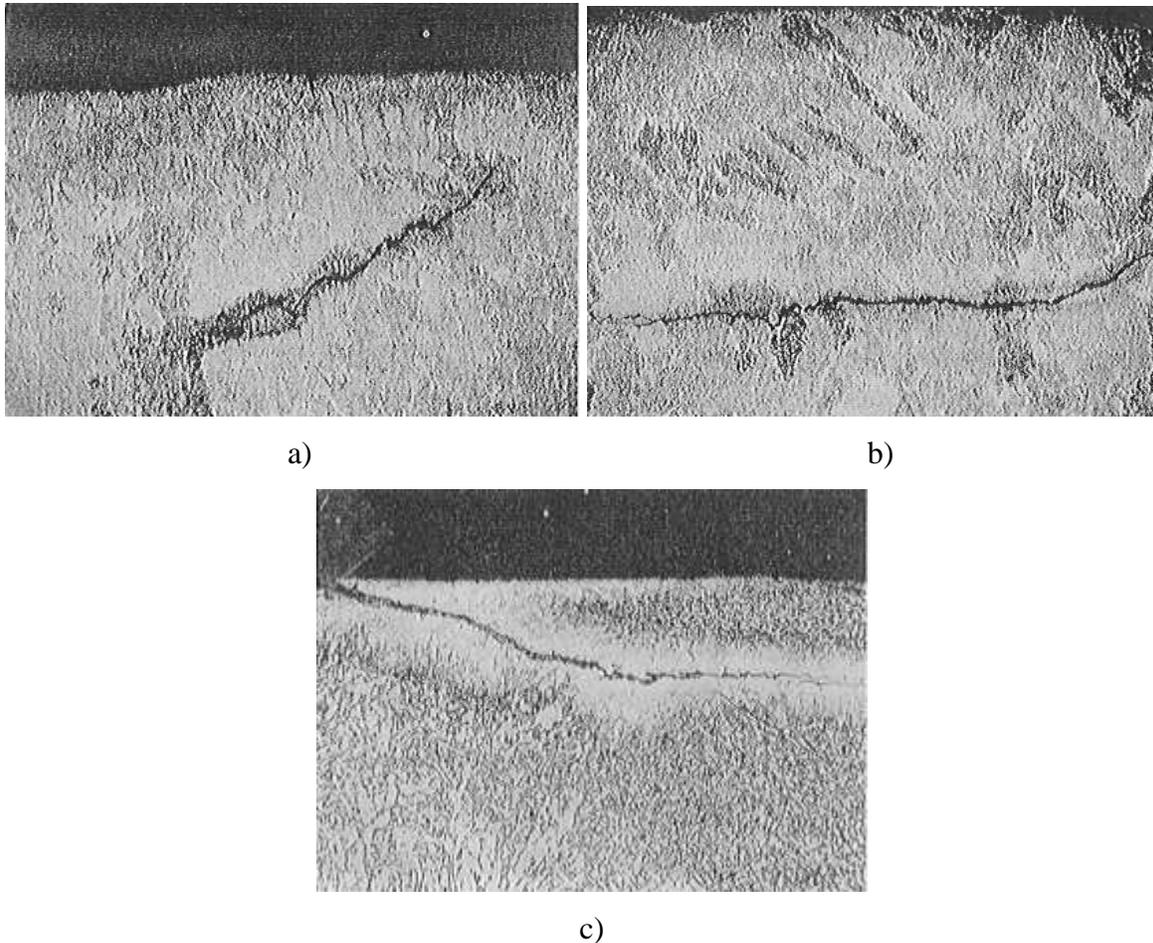


Figura 57. a) Soldadura hecha con el alambre EM12K-2 y el flux B2 puntos duros atacados de color negro. b) Misma soldadura a) pero en otra grieta, puntos duros atacados brillantes. c) Soldadura hecha con alambre EM12-Mo y fundente B2 puntos duros atacados brillantes.

5.6 MORFOLOGIA DEL SSC ASOCIADA AL TRATAMIENTO TERMICO POST SOLDADURA.

Diversas investigaciones han encontrado que la ZAC en una unión soldada es la zona más susceptible para la aparición del SSC⁴⁰, aunque estas no necesariamente aparecen en porciones duras de la unión soldada como es el caso del tipo de agrietamiento observado en pruebas realizadas a tubería de conducción.

Seis tipos de tubería de acero fueron empleados, las composición química y la microestructura es dada en la tabla 10.

Tabla 11. Composición química y microestructura.

N°	Microestructura	Grado	Espesor en mm	Composición química %peso						Susceptibilidad al HIC.
				C	Si	Mn	P	S	Otros aleantes	
A	Ferrita - Perlita	X52	19	0.09	0.29	0.85	0.007	0.001	Nb,V,Ca	Baja
B		X70	19	0.11	0.32	1.58	0.015	0.003	Nb,V	Alta
C	Bainita de bajo	X80	19	0.05	0.19	1.90	0.011	0.001	Mo,Nb,B,Ca	
D	carbono	X70	19	0.02	0.25	1.91	0.021	0.001	Nb,B,Ca	Baja
E	Bainita - ferrita	X65	25	0.04	0.28	1.55	0.004	0.001	Cu,Ni,Nb,V,Ca	Baja
F	Ferrita	X52	19	0.01	0.27	1.47	0.015	0.001	Nb,Ca.	Baja

Se encontró que la zona preferente para la aparición del SSC es la región ligeramente arriba de la temperatura de transformación Ac_1 . La zona de soldadura del espécimen A fue sometida a tres tratamientos térmicos, templado y revenido, normalizado y alivio de esfuerzos. Cuando las probetas fueron templadas y revenidas o normalizadas la zona afectada por el calor desapareció haciendo homogénea la estructura de donde estaba la ZAC y el metal base, la morfología que presenta el SSC difiere con respecto al tratamiento térmico empleado, esto se puede apreciar en la figura 58 que presenta el modo en que cambia la morfología de la fractura después de aplicarle un templado y revenido, un normalizado y un relevado de esfuerzos.

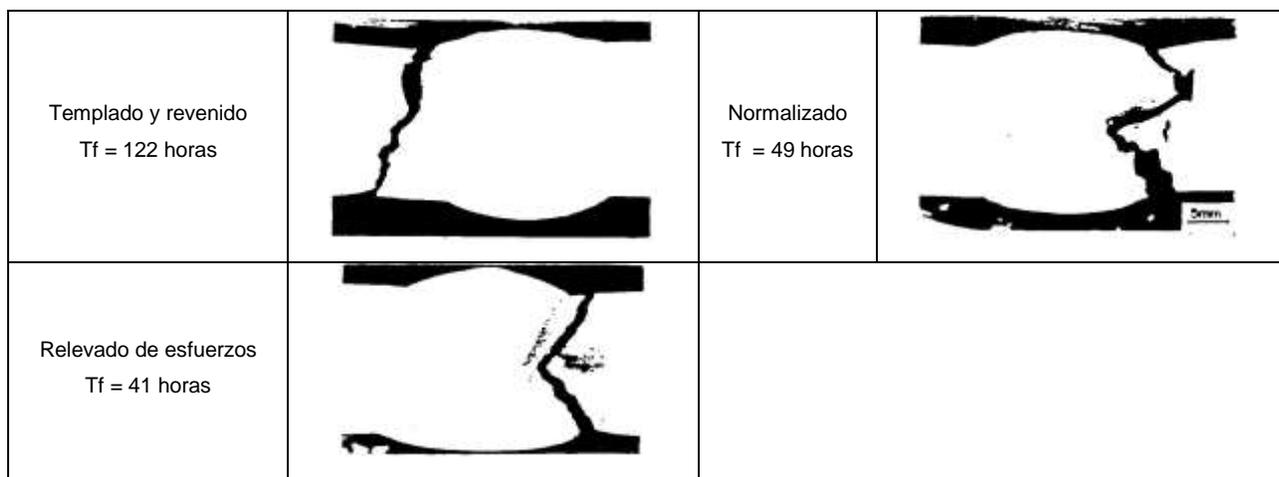


Figura 58. Influencia del tratamiento térmico post soldadura sobre la morfología del daño por SSC en las uniones soldadas.

Nótese que la grieta propaga a través del metal base en la probeta que fue sometida al templeado y revenido, si bien en la probeta normalizada, la grieta propaga irregularmente, pero aparentemente esta relacionada a la previa ZAC, en el caso del relevado de esfuerzos el modo en que ocurre el SSC es muy similar a aquellos especímenes expuestos después de soldados sin aplicarles ningún tratamiento térmico posterior.

El sumario de las morfologías que presentaron las probetas al estar expuestas al SSC en aceros para tuberías es presentado en la figura 59, se presenta en esta figura el daño por SSC dentro de una clasificación en cuatro tipos, dependiendo de la manera en que se presentó.

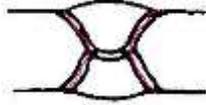
TIPO	I	II	III	IV
Morfología				
Nota	Ferrita – perlita. Ferrita. Bainita (placa Templada y Revenida) Tubo al que se le aplico un relevado de esfuerzos	Alta sensibilidad al HIC	Después del tratamiento térmico post soldadura se le aplico un Templado y revenido	Bainita de ultra bajo carbono (ultra bajo carbono – alto Nb)

Figura 59. Sumario de las morfologías que asume el daño por SSC en aceros para tuberías expuestas a ambiente amargo.

El tipo I se inicia y propaga a lo largo de ZAC cerca del metal base. El tipo II es asociado con la morfología presentada en HIC. El tipo III ocurre en los especímenes después de un tratamiento térmico de temple y revenido. El tipo IV usualmente ocurre en aceros de bajo carbono que son aleados con niobio en los que la grieta propaga cerca de la línea de fusión dentro de la ZAC. En el caso de las tuberías expuestas a ambientes amargos es más común encontrar en el agrietamiento morfologías del tipo I.

Se realizaron experimentos para simular el ciclo térmico de la soldadura, se corrieron pruebas de SSC con las probetas expuestas a las temperaturas mostradas en la figura 60, aplicándoles un esfuerzo del 70% de la cedencia en todas las probetas, el tiempo en el que ocurrió la fractura fue comparado en la figura 12, los especímenes calentados a la región de la temperatura intercrítica mostraron un menor tiempo para que ocurriera la fractura, mientras que los especímenes correspondientes a la región de crecimiento de grano pueden no fracturar dentro de 500 horas.

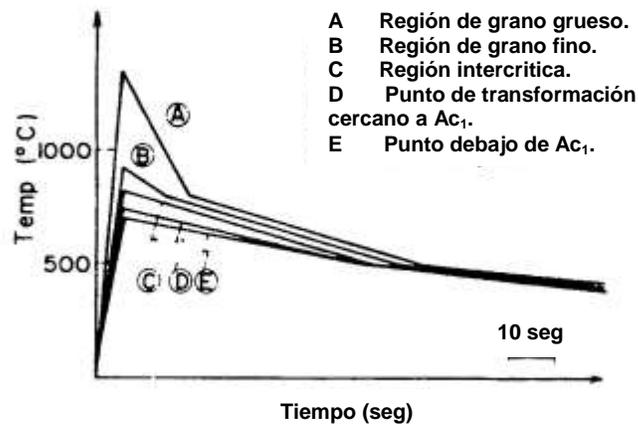


Figura 60. Simulación de los ciclos térmicos en la zona afectada por el calor.

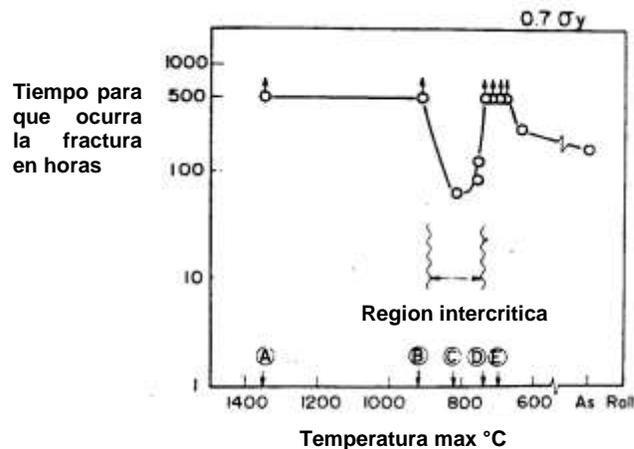


Figura 61. Tiempo que requirió la fractura para ocurrir en cada zona afectada por el calor simulada.

Esta investigación indicó que el SSC inicia y propaga en la región intercrítica de la ZAC la cual es calentada ligeramente arriba de la temperatura de

transformación Ac_1 durante la soldadura, esta porción puede ser caracterizada por las siguientes puntos:

- Al ser una región reblandecida la cedencia del material baja en esta región.
- Es posible la formación de islas de martensita por el ciclo térmico de la soldadura⁴¹, produciendo un deterioro en la resistencia del material a la fractura.
- La retención de perlita, la cual puede no ser transformada a austenita debido a la velocidad a la que ocurre el ciclo térmico en el proceso de soldadura.

La perlita inevitablemente retenida en esta región intercrítica es debida a la parcial austenitización, la figura 62 muestra una replica extraída en esta región, una parcial degeneración de la perlita es evidente pero la mayoría de la perlita observada no presenta cambios, esto ha sido reportado en otro estudio, que la perlita puede ser un sitio de nucleación del SSC en aceros de microestructura formada de ferrita-perlita⁴².



Figura 62. Replica metalográfica tomada a un acero con una microestructura de ferrita – perlita.

La figura 63 muestra la microestructura cercana a donde se presentó el SSC en el espécimen A, es aparente que el SSC inicia en la perlita retenida, el hidrógeno es absorbido hacia la región intercrítica de la ZAC y es absorbido en la perlita retenida, siguiendo una micro deformación plástica y finalmente la nucleación del SSC.

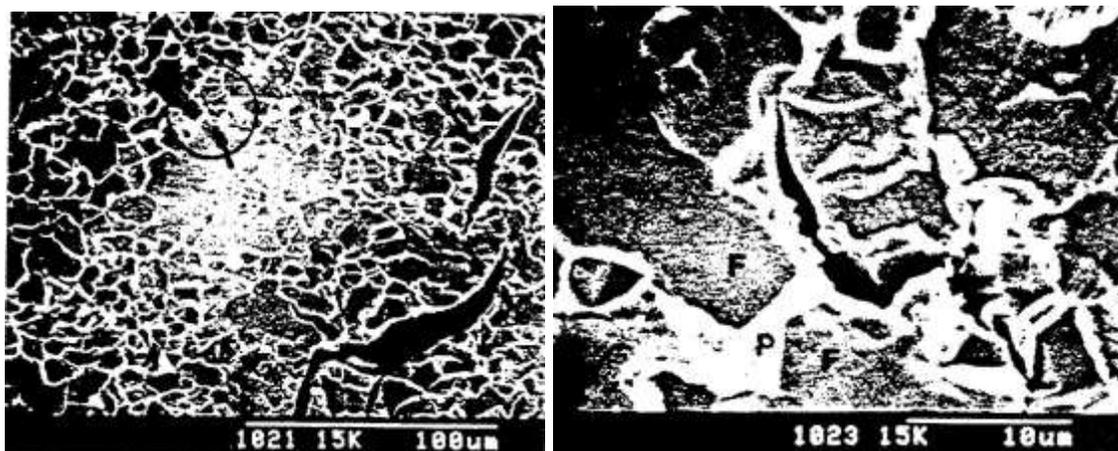


Figura 63. Microestructura cercana al daño por SSC (foto tomada mediante microscopia electrónica de barrido).

CONCLUSIONES.

El proceso de arco sumergido es el mas empleado en la fabricación de componentes que estarán expuestas a ambiente amargo ha motivado que diversos investigadores inviertan su tiempo en comprender los fenómenos que ocurren al momento de realizar las uniones soldadas y como estos afectan su resistencia al ambiente amargo, de la presente recopilación se desprenden las siguientes características que deben de tomarse en cuenta al momento de elaborar un procedimiento de soldadura en piezas que estarán expuestas a determinado ambiente:

- I. La corrosión se dará en combinaciones de ambiente-material específicos, siendo que algunos materiales pueden operar sin presentar deterioro en determinado ambiente, por lo general los aceros son susceptibles a la corrosión cuando se encuentran expuestos a ambientes que contengan H_2S y humedad.
- II. El Stress corrosión Cracking preferentemente aparecerá cualquier tipo de defecto superficial en los que se creen las condiciones para la corrosión. La nucleación y crecimiento de la grieta se dará por la reacción anódica de la punta de la grieta en la que se genera el mecanismo de formación-ruptura de la película de sulfuro de fierro.
- III. Los sitios preferentes de nucleación del SCC son zonas de alta dureza o por trabajo en frío, concentradores de esfuerzos y productos de transformación de baja temperatura (cercanos a Ac_1), inclusiones, segregaciones y precipitados en limites de grano.
- IV. La manera en que se presentara la fractura podrá ser de modo intergranular o transgranular, generalmente con apariencia frágil.
- V. La grieta alcanzara un tamaño critico después del cual propagara a través del espesor del material, este tipo de grietas en el caso del SSC se presentan de modo perpendicular al sentido en el que sean aplicados los esfuerzos.

- VI. En caso de que las condiciones no sean dadas para que se presente el SSC, pero este presente H_2S y corrosión es probable en caso de que el material sea susceptible que se presenten problemas de ampollamiento asociados al HIC, en el cual el hidrógeno provendrá del cátodo de la reacción.
- VII. En las soldaduras el sitio preferente donde se nuclea el SSC es la zona afectada por el calor en la que debido a los cambios debidos a las transformaciones por el ciclo térmico de la soldadura, puede generar zonas de alta dureza o con microestructuras propicias para el inicio del SSC. Las altas durezas que se pueden generar en la superficie del cordón de vista al emplear fundentes aglomerados con contenidos altos de silicio y manganeso. El empleo de altos voltajes superiores a 38 V en el proceso de soldadura en los que se aumenta la cantidad de fundente derretido alrededor del cordón de vista.
- VIII. La susceptibilidad al SSC en los aceros puede ser reducida al tener un control preciso el ciclo térmico de la soldadura, el precalentamiento, temperatura de interpaso y tratamiento térmico post soldadura. Es conveniente diseñar un ciclo térmico específico para cada material, ya que las temperaturas a las que se alcanza la más alta resistencia al SSC pueden ser diferentes para otro de composición química diferente. Es necesario tomar en cuenta los gradientes térmicos que se generan en el espesor del material ya que pueden provocar que no se alcance reducir las velocidades de enfriamiento de modo homogéneo al momento del deposito de la soldadura, o bien al momento de aplicar algún relevado de esfuerzos localizado en la unión soldada, es una situación común que en tubería la aplicación del calor para hacer el revenido sea hecha desde la superficie externa y debido al gradiente que se crea no se alcance en la superficie interna la temperatura necesaria para reducir los esfuerzos o para reducir el riesgo por altas durezas de la ZAC en la superficie interna del tubo.

SUGERENCIAS.

DIRIGIDAS A GENTE QUE ELABORA PROCEDIMIENTOS DE SOLDADURA.

Es necesario que las personas dedicadas a esta actividad en componentes que están expuestas a SSC, tomen en cuenta los puntos presentados en el documento anterior, tener en cuenta que cada punto del capítulo 5 tiene una repercusión en las características finales de la unión soldada, la mayoría de los códigos establecen medidas basadas en la probabilidad estadística de ocurrencia de fallas provenientes de algún tipo de defecto fuera de norma.

Emplear materiales y mezclas de aporte-fundente que no se hayan registrado como susceptibles al SSC.

Una práctica recomendable es que al momento de realizar la calificación del procedimiento de soldadura aunado a las pruebas para calificarlo se hagan al menos una metalografía transversal a la soldadura en busca de puntos duros martensíticos en la corona y ZAC, realizar la prueba "NACE STANDARD TM-01-77, para determinar su resistencia al SSC antes de liberar el proceso.

SUGERENCIAS.

PARA POSTERIORES TRABAJOS A CERCA DEL TEMA.

Las áreas de oportunidad relacionadas con las variables eléctricas y a su vez estas con el aporte de calor hacia el material y el modo que estas pueden afectar las velocidades de enfriamiento del depósito de soldadura y la ZAC.

Desarrollar modelos matemáticos o simulación para poder tomarlos como base para la predicción de las características finales de las uniones soldadas.

LISTADO DE FIGURAS.

- Figura 1. a) Dislocación de tornillo. b) Dislocación de borde.
- Figura 2. Defectos puntuales. a) Vacancia; b) pequeño átomo intersticial; c) átomo sustitucional; d) átomo sustitucional grande; e) defecto Frenkel y f) defecto Schottky. Todos estos defectos alteran el arreglo perfecto de los átomos circundantes.
- Figura 3. Muestra el acomodamiento de átomos en el límite de grano, algunos próximos a este se presentan a compresión mientras que otros se encuentran a tensión, el efecto de los defectos puntuales es evidente al contribuir con la deformación de la red dentro de cada grano.
- Figura 4. Tanque abandonado en una planta fundidora.
- Figura 5. Batería de celda seca.
- Figura 6. Corrosión por esquicios de un serpentín de calentamiento de plata.
- Figura 7. Corrosión por esquicios de una junta de acero inoxidable.
- Figura 8. Estado inicial de la corrosión por esquicios.
- Figura 9. Estado posterior de corrosión por esquicios.
- Figura 10. Diagrama esquemático del crecimiento de un filamento de corrosión sobre una superficie de hierro.
- Figura 11. Diagrama esquemático que ilustra la interacción entre los filamentos de corrosión. (a) Reflexión de un filamento; (b) división de un filamento de corrosión; (c) unión de dos filamentos de corrosión; (d) trampa muerta.
- Figura 12. Sección transversal de un filamento de corrosión sobre una superficie de acero.
- Figura 13. Picaduras de un acero inoxidable 18-8 por soluciones de ácido clorhídrico.
- Figura 14. Picadura de una tubería de cobre usada para agua potable.
- Figura 15. Picaduras de un tubo condensador de acero inoxidable.
- Figura 16. Representación de la corrosión por picaduras como un estado intermedio.
- Figura 17. Corrosión del acero después de 24 horas en una solución de NaCl 5% y 500 lb/in² de presión de oxígeno.
- Figura 18. Proceso autocatalítico que ocurre dentro de una picadura por corrosión.
- Figura 19. Mecanismo de crecimiento de corrosión en forma de tubo.
- Figura 20. Efecto de la velocidad en picaduras del acero inoxidable.
- Figura 21. Relación entre la profundidad de picadura y el número de picaduras que se presentan en una superficie corroída.
- Figura 22. Profundidad de la picadura en función del área expuesta.
- Figura 23. Ejemplo de celdas micro galvánicas en aleaciones de dos fases: (a) En el acero la ferrita es anódica en relación con la cementita. (b) En el acero inoxidable austenítico, la precipitación del carburo de cromo hace que la austenita en los bordes de grano sea anódica.
- Figura 24. Sección de área transversal mostrada en la Fig. 23 b).
- Figura 25. Eliminación de soldadura carcomida por tipos.
- Figura 26. Analogía de mantel (tablecloth) del flujo de calor y de temperaturas durante el soldado. Se visualiza un bloque con una montaña siendo movido sobre una mesa de tela elástica laminada. La línea oscura está al centro de la soldadura, el cual es el punto más caliente (arriba del punto de fusión)⁵.
- Figura 27. Temperaturas que se presentan durante la aplicación de soldadura de arco eléctrico a aceros inoxidables tipo 304. (Du Pont Company).
- Figura 28. Corrosión tipo navaja en acero inoxidable tipo 347 tubo de 8" con una pared de 0.109", conducía agua con un contenido aproximado de 60ppm de cloruros. a) 13x, b) 100x.
- Figura 29. Temperaturas de precipitación de carburos.
- Figura 30. Erosión corrosión de una aleación inoxidable de un impulsor de una bomba.
- Figura 31. Erosión corrosión de una válvula a 480°C en la refinación del petróleo.
- Figura 32. Representación esquemática de los pasos de la cavitación.
- Figura 33. a) Celdas bacterianas creciendo en colonia (2700x). (b) Formación de un tubérculo y de una cavidad bajo una colonia de organismos biológicos.

- Figura 34. Corte transversal de una tubería dañada por HIC.
- Figura 35. Relación del tamaño entre los átomos de Fe y H.
- Figura 36. Esquema de la evolución y crecimiento de una ampolla por HIC en una pared de tubería.
- Figura 37. Diferenciación esquemática y una fragilización por hidrógeno catódicamente sensitivo.
- Figura 38. Efecto de la globulización de las inclusiones de sulfuro de manganeso.
- Figura 39. Segregación de fases nótese los bandeos presentes.
- Figura 40. Esquema del SCC mostrando la importancia del transporte y de las reacciones de corrosión. A^- representa los aniones negativamente cargados migrando a la punta de la grieta, M^+_w representan los iones del metal entrando a la solución provenientes de las paredes de la grieta y M^+_T son los iones de metal entrando a la solución provenientes de la punta de la grieta.
- Figura 41. Curva de polarización potencio-cinética y valores del potencial de electrodos en los cuales el SCC aparece.
- Figura 42. Relación entre el promedio de la velocidad de propagación y la cinética de la oxidación (disolución y crecimiento de óxidos) sobre la superficie para distintas aleaciones dúctiles en ambientes acuosos.
- Figura 43. Típica velocidad de propagación subcritica contra la relación de intensidad de esfuerzos.
- Figura 44. Representación de la propagación de una grieta por el modelo de ruptura.
- Figura 45. Modelos de corrosión tipo túnel. a) Esquema del modelo tipo túnel mostrando el inicio de la grieta por la formación de túneles por acción de la corrosión en los pasos de deslizamiento por una deformación dúctil y fractura del material restante. b) Esquema de el mecanismo de SCC tipo túnel para la formación de slots planos.
- Figura 46. Modelo de ruptura de la cascarilla. a) Esquema de el modelo de ruptura de la cascarilla para SCC propuesto. b) Modelo de ruptura de la cascarilla para SCC modificado, para sistemas con penetración intergranular de óxidos⁷.
- Figura 47. El esquema muestra el efecto de algunas impurezas sobre el mecanismo por el cual la fragilización intergranular del níquel se cree que ocurre por la acción de potenciales catódicos.
- Figura 48. a) Modelos de grietas debidas a corrosión bajo esfuerzo en soldaduras a tope. b) ejemplos de grietas típicas debidas a agrietamiento por corrosión y fatiga en conexiones de recipientes, tubos y soportes soldados.
- Figura 49. Esquema del proceso de soldadura por arco sumergido SAW
- Figura 50. Lista de variables esenciales, variables esenciales suplementarias, variables no esenciales.
- Figura 51. Contenido de manganeso contra el voltaje empleado en tres capas de soldadura.
- Figura 52. Contenido de silicio contra el voltaje en 3 capas de soldadura.
- Figura 53. Dureza del paso de vista contra el voltaje en 3 capas de soldadura.
- Figura 54. Dureza y reducción de esfuerzos dependientes de la temperatura para un acero SA-533 grado B.
- Figura 55. Muestra la superficie longitudinal de una soldadura que se agrieto en el reinicio del arco.
- Figura 56. Una micro grieta en un punto duro 50x. Esta es una sección tomada paralela a la superficie expuesta de la probeta extensivamente agrietada por su exposición al la solución ácido sulfhídrico.
- Figura 57. a) Soldadura hecha con el alambre EM12K-2 y el flux B2 puntos duros atacados de color negro. b) Misma soldadura a) pero en otra grieta, puntos duros atacados brillantes. c) Soldadura hecha con alambre EM12-Mo y fundente B2 puntos duros atacados brillantes.
- Figura 58. Influencia del tratamiento térmico post soldadura sobre la morfología del daño por SSC en las uniones soldadas.
- Figura 59. Sumario de las morfologías que asume el daño por SSC en aceros para tuberías expuestas a ambiente amargo.
- Figura 60. Simulación de los ciclos térmicos en la zona afectada por el calor.

- Figura 61. Tiempo que requirió la fractura para ocurrir en cada zona afectada por el calor simulada.
- Figura 62. Replica metalográfica tomada a un acero con una microestructura de ferrita – perlita.
- Figura 63. Microestructura cercana al daño por SSC (foto tomada mediante microscopía electrónica de barrido).

LISTADO DE TABLAS.

- Tabla 1. Guía de temperaturas de precalentamiento basadas en el carbono equivalente.
- Tabla 2. Series estándar de metales EMF
- Tabla 3. Series galvánicas de algunos Metales Comerciales y Aleaciones en Agua de Mar.
- Tabla 4. Efecto de la humedad sobre corrosión filiforme de un acero esmaltado.
- Tabla 5. Efecto del aleado sobre la resistencia a la corrosión por picaduras de aleaciones de acero inoxidable.
- Tabla 6. Combinaciones de aleación-ambiente donde se ha presentado el SCC⁷.
- Tabla 7. Tubo de 18" con un espesor de 1", 5ft de longitud, 6½" de ancho de aplicación de calor.
- Tabla 8. Composición y dureza de el paso de vista de probetas soldadas a tope con reinicios de arco.
- Tabla 9. Composición y dureza de dos capas de cordones de soldadura sobre placa hechas con bonded fluxes.
- Tabla 10. Composición y dureza de puntos duros de probetas expuestas a solución de azufre hechas con el bonded flux B2.
- Tabla 11. Composición química y microestructura

REFERENCIAS.

- ¹ Donald R. Askeland "Introducción a Ciencia e Ingeniería de los materiales". International Thomson Editores. Tercera edición (1998) p 19-130 .
- ² George E. Dieter "Mechanical metallurgy" Mc Graw Hill, SI Metric Edition (1988) p 349-374
- ³ S.H. Avner, "Introducción a la Metalurgia Física" Mc Graw Hill, segunda edición (1995) p 160-185
- ⁴ Ref. AWS. D 1.5 y D3.6
- ⁵ F. A. Reyes "Curso Basico de Corrosion" COMIMSA (2000)
- ⁶ R. Ramírez, J.L. González, V. Cortes. A. Muñoz. Calculo de la expansión de ampollas inducidas por hidrógeno en acero. Memoria "IV Congreso Internacional de Materiales y XIX Encuentro de Investigación metalúrgica. P189-194.
- ⁷ L. Garverick, "Corrosion in the Petrochemical Industry" ASM segunda edición (1995) p 39-72
- ⁸ R.W. Staehle et al. Corrosion, vol 26, 1970, p 451
- ⁹ H.W. Pickering and P.R Swann. Corrosion Vol 19, 1963, p373
- ¹⁰ R.C. Newman and K. Sieradzki, "Film-induced Cleavage During Stress Corrosion Cracking of Ductile Metals and Alloys" NATO Advanced Research Workshop on Chemistry and Physics of Fracture, June 1986
- ¹¹ E.H. Dix, trans. AIME, vol 137 1940.
- ¹² R.B. Mears, R.H. Brown, and E.H.Dix, Symposium on Stress-Corrosion Cracking of Metals, American Society for Testing and Materials and the American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, 1944, p 323
- ¹³ E.H. Dix, Jr, Trans. ASM, Vol. 42, 1950 p 1057
- ¹⁴ H.H. Uhling, Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture, T.N. Rhodin, Ed. Interscience, 1959 p 1
- ¹⁵ L. Yang, G.T. Home and G.M. Pound , Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture, T.N. Rhodin, Ed. Interscience, 1950, P 29
- ¹⁶ J.J. Harwood, Stress-Corrosion Cracking and Embrittlement, W.D Robertson, Ed, John Wiley & Sons, 1956, p 1
- ¹⁷ F.A. Champion, in Symposium on Internal Stress in Metals and alloys, Institute of Metals, 1948, p 468
- ¹⁸ H.L. Logan, J. Res. Natl . Bur. Stand, Vol 48, 1952, p99
- ¹⁹ E.W.Hart, Surfaces an Interfaces II, Syracuse University Press, 1968 p210
- ²⁰ H.J. Angle , in The Theory of Stress-Corrosion Cracking in alloys, North Atlantic Treaty Organization, 1971
- ²¹ J.C. Scully, Corros, Sci, Vol 15, 1975, p 207
- ²² D.A. Vermilyea, J, Electrochem. Soc, vol 119, 1972, p 208
- ²³ D.A. Vermilyea, Stress-Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Based Alloys, National Association of Corrosion Engineers, 1977, p 208

- ²⁴ R.W. Staehle, in *The Theory of Stress-Corrosion Cracking in alloys*, North Atlantic Treaty Organization, 1971 p 223
- ²⁵ R.W. Staehle, *Stress-Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Based Alloys*, National Association of Corrosion Engineers, 1977, p 180
- ²⁶ J.J. Harwood, *Stress-Corrosion Cracking and Embrittlement*, W.D Robertson, Ed, John Wiley & Sons, 1956, p 1
- ²⁷ J.M. Silcock and P.R Swann, *Environment Sensitive Fracture of Engineering Materials*. Z.A. Foroulis, Ed, The Metallurgical Society, 1979, p133
- ²⁸ S.P.Lynch, *Hydrogen Effects in Metals*, A.W. Thompson and I.M Bernstein, Ed, The Metallurgical Society 1981, p 863
- ²⁹ A.J Forty and P. Humble, *Phiños. Mag*, Vol 8, 1963, p247
- ³⁰ A.J. McEvily and P.A. Bond, *J, Electrochem. Soc*, vol 112, 1965, p 141
- ³¹ E.N. Pugh, in *Stress-Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Based Alloys*, National Association of Corrosion Engineers, 1977, p 37
- ³² J.A.Beavers, I.C. Rosemberg, and E.N. Pugh, in *Proceedings of the 1972 Tri-Service Conference on Corrosion*, MCIC-73-19, Metals and Ceramics Information Center, 1972 p 57.
- ³³ R.M. Latanision and H. Opperhauser, *Metall. Trans*, Vol 5, Scientific and Technical Book Service, 1974, p483.
- ³⁴ A.R. Troiano, R.F Hehemann. "Hydrogen Embrittlement and Stress Corrosion Cracking in sour environments" *Current Solutions to Hydrogen Problems in Steels*, p299-303
- ³⁵ AWS. "Manual de soldadura". Prentice-Hall Hispanoamérica. Octava edición tomo I p191-232.
- ³⁶ D.J. Kotecki and D. G. Howden, "Weld Cracking in a Wet Sulfide Environment" *Wet H₂S Cracking of Carbon Steels and Weldments* 337-358 NACE 1996
- ³⁷ Shifrin, E. G. and Rich, M. I . 1973. "Effect of the Heat Source Width in Local Heat Treatment of Piping . *Welding Journal* 65(12) 792-799.
- ³⁸ Goodwin, G. M. and Nanstad, R. K. 1986. "Effect of Temperature on the Stress-Relaxation Response of a Pressure Vessel steel". *Welding Journal* 65(4) 27-30, April 1986
- ³⁹ C. Bloch, j. Hill and D. Connell. "Proper PWHT can Stop Stress-Induced Corrosion" . *Welding Journal* (5) 31-41, May 1997
- ⁴⁰ K.Ume, T.Taira, T. Hyodo, Y. Kobayashi. "Initiation and Propagation Morphology of Sulfide Stress Corrosion Cracking at Welds on Line pipe Steels." *Wet H₂S Cracking of Carbon Steels and Weldments* 405-414 NACE 1996.
- ⁴¹ Y. Hirai , *Journal of Japan Welding Society* vol. 50, No. 1 p 37 (1981)
- ⁴² A. Kawashima, M. Takano, K. Hashimoto, S. Shimodaira, *Journal of the Japan Institute of Metals* vol. 38 p 245 (1974).
- ⁴³ AWS D 1.1 2002.