

LAS TECNICAS ELECTROQUIMICAS APLICADAS AL ESTUDIO DE LA CORROSION EN LA INDUSTRIA NUCLEAR

Corrosión por Picaduras y Sensibilización.

SENSIBILIZACION (Susceptibilidad a la Corrosión Intergranular)

Dr. Enrique Augusto Martínez Martínez.
CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y TECNOLOGÍA EN CORROSION (CITCORR).
UNIVERSIDAD AUTONOMA DE TAMAULIPAS.

Introducción

A finales de la década de los 60's y principio de los años 70's, se detectaron una gran cantidad de agrietamientos, en las soldaduras de diferentes componentes de Reactores Nucleares tipo "Agua en Ebullición" (BWR), fabricados con Aceros Inoxidables⁽¹⁾, lo cual generó una gran cantidad de trabajos de investigación para determinar las causas y generar métodos de prevención y control.

Las investigaciones efectuadas, permitieron establecer que el mecanismo responsable del problema era el conocido como "**Corrosión Inter-granular Bajo Esfuerzo**" (Ínter granular Stress Corrosión Cracking = **IGSCC**), el cual involucraba tres factores fundamentales:

- Presencia de Esfuerzos de Tensión, residuales y/o aplicados, que podían estar muy por abajo del Esfuerzo de Cedencia del material.
- La Química del Agua empleada como enfriador-moderador.
- Un Material Sensibilizado (Sensitizado).

La Sensibilización o Sensitización, fue explicada mas tarde sobre la base de la Teoría mixta, en la cual se postulaba que el fenómeno ocurre en el intervalo de temperatura de 400 a 850°C, debido a la precipitación de Carburos de Cromo en los límites de grano y la creación de una pequeña zona empobrecida de Cromo en las regiones adyacentes, con lo cual se generan, por un lado micro celdas de Corrosión y por el otro regiones en las cuales la capa de Oxido pierde sus características protectoras por deficiencia de Cromo⁽²⁾.

Técnica de Reactivación Electroquímica Potenciodinámica. (EPR) (Electrochemical Potentiodynamic Reactivation Method)

La creciente cantidad de fallas por IGSCC en las soldaduras de tuberías en plantas generadoras de energía, crearon la necesidad de desarrollar un método para determinar el Grado de Sensibilización (DOS), que fuera rápido, cuantitativo y no destructivo, ya que en ese momento solamente se disponía de los métodos descritos en la Práctica Recomendada ASTM A-262⁽³⁾. de los cuales solamente uno era no destructivo, pero no cuantitativo (práctica A) y los otros cuatro eran cuantitativos pero destructivos y muy lentos.

Clarke, et.al.^(4,5), evaluaron, compararon y seleccionaron la técnica EPR, propuesta por Prazak⁽⁶⁾ Cihal⁽⁷⁾, y Novak⁽⁸⁾, como la mas adecuada para cumplir el objetivo propuesto y establecieron los parámetros y el procedimiento óptimo (con base en un gran número de pruebas), mismo que se resume a continuación:

El espécimen, como electrodo de trabajo, un contra electrodo y un electrodo de Calomel, deben conectarse a un Potenciostato acoplado a un integrador de corriente.

El método se inicia estableciendo el Potencial de Corrosión de la muestra a evaluar, en una solución de 0.5M H₂SO₄ + 0.01M de KSCN y a temperatura de 30° ± 1°C.

La muestra es posteriormente polarizada a un potencial de +200 mV [vs. electrodo de calomel saturado (ECS)] durante 2 minutos e inmediatamente después el potencial se revierte (reactivación) hacia el potencial de corrosión, a una velocidad de 6V / hr (1.67 mV / seg).

La reactivación conlleva el rompimiento (o disolución) preferencial de la capa pasiva en las zonas empobrecidas en Cromo del material sensibilizado y como resultado se genera un incremento de corriente que forma una curva en la gráfica E vs. Log i.

El área bajo la curva, debido a que el potencial decrece a velocidad constante, es proporcional a la cantidad total de carga eléctrica "Q" (amperes x segundo = Coulombios), que pasa a través de la superficie expuesta de la muestra.

En materiales no sensibilizados la capa pasiva permanecerá intacta y la carga Q será pequeña, en función del tamaño de la curva generada.

Debido a que la carga "Q" depende de la superficie expuesta al electrolito y del tamaño de grano del material, Clarke propuso adicionalmente que la carga "Q" obtenida, debería ser normalizada al tamaño de grano, para lo cual se derivó la siguiente expresión:

$$Pa = Q / GBA$$

En donde:

Pa = Parámetro ajustado al tamaño de grano en Coulombios / cm².

Q = Carga medida.

GBA = Área total de límite de grano obtenida de la ecuación

$$GBA = As [5.09544 \times 10^{-3} \exp(0.34696X)]$$

En la cual:

As = Área expuesta de la muestra.

X = Tamaño de grano según ASTM determinado a 100 aumentos.

Reproducibilidad

Para evaluar la reproducibilidad se efectuaron pruebas comparativas (round robin) entre 8 de los Laboratorios Nacionales de los Estados Unidos, utilizando muestras preparadas y estandarizadas por ASTM. En el estudio se evaluó la influencia de:

- El equipo utilizado.
- El acabado superficial de la muestra.
- La velocidad de barrido de Potencial.
- El Tamaño de grano del material.
- Diversas condiciones de Tratamiento Térmico (Sensibilización).
- La Temperatura.
- La Concentración de los constituyentes del electrolito.

De donde se determinó que:

El acabado superficial, la velocidad de barrido y la temperatura influyen fuertemente en la cantidad de carga "Q" que se genera durante la reactivación para la misma condición de Sensibilización.

El efecto del tamaño de grano es minimizado por medio de la normalización propuesta por Clarke.

El equipo empleado en las pruebas, mientras este calibrado adecuadamente, no influye en los resultados.

La concentración inicial del electrolito y sus modificaciones, en función de la temperatura de prueba y el tiempo de uso afectan adversamente los resultados.

Como resultado, los parámetros óptimos para la prueba, fueron establecidos como se indica a continuación.

Parámetro	Característica
Electrolito.	0.5M H ₂ SO ₄ + 0.01M KSCN
Temperatura.	30 ± 1°C.
Acabado Superficial.	1μ con pasta de diamante.
Velocidad de Reactivación.	6 V/hr.
Potencial de pasivación.	+ 200 mV.
Tiempo de permanencia en el potencial de pasivación	Dos minutos.
Deareación.	Nitrógeno continuo por 5 minutos.
Carga catódica.	(Solamente si es necesaria para establecer el potencial de corrosión) -600 mV.
Electrodo auxiliar.	Platino.
Electrodo de Referencia.	Calomel.
Sistema de polarización.	Cualquiera con capacidad coulombimétrica.
Normalización de datos.	Ajuste con GBA.
Criterio de evaluación	Sensibilizado cuando Q ≥ 0.20 C.

Técnica de Reactivación Electroquímica de Doble Curva (EPR-DL).

A pesar de que el desarrollo de la técnica EPR representó un gran avance en la determinación cuantitativa, rápida y no destructiva del grado de Sensibilización de Aceros Inoxidables y de que se utilizó por cerca de 20 años, la influencia de factores como el acabado superficial, la temperatura y el tamaño de tamaño de grano, la hacían relativamente complicada para ser efectuada en campo, debido a la dificultad para controlar tales factores.

En 1980 Akashi ⁽⁹⁾ desarrolla un nuevo procedimiento para la prueba en el cual el barrido de potencial de reactivación es precedido por un barrido anódico (polarización anódica) desde el potencial de corrosión hasta el de pasivación.

Como resultado se obtienen dos curvas, una correspondiente a la polarización anódica y otra resultante de la reactivación y en vez de utilizar la carga integrada bajo la curva, se emplea, como criterio de evaluación, el radio de las corrientes máximas de reactivación (I_r) y anódica (I_a) obtenidas.

La principal ventaja del nuevo método es que la superficie de prueba no debe, necesariamente, ser terminada con pasta de diamante de 1μ , estableciéndose que un acabado con lija grado 100 (140μ) es suficiente, ya que estudios realizados por Akashi, indicaron que el acabado superficial no tenía, en este caso, una influencia determinante en los resultados obtenidos.

La técnica de Reactivación Electroquímica de Curva Doble, se desarrolla bajo las mismas condiciones básicas de la técnica EPR, esto es, utilizando una solución de $0.5M H_2SO_4 + 0.01M$ de KSCN deareada con Nitrógeno y a temperatura de $30^\circ \pm 1^\circ C$; el barrido de potencial se realiza a la misma velocidad ($6V/hr$).

La prueba se inicia con la determinación del Potencial de Corrosión, pudiendo realizarse un barrido catódico previo, lo cual ayuda a estabilizar el E_{corr} .

Una vez establecido el Potencial de Corrosión la muestra se polariza anódicamente hasta $+300$ mV vs. ECS, a la velocidad de $6 V / h$, pre-establecida y en cuanto éste es alcanzado la velocidad de barrido se revierte (reactivación), a la misma velocidad, hasta alcanzar nuevamente el Potencial de Corrosión.

Las corrientes anódica (I_a) y de reactivación (I_r) son determinadas de la curva E vs. Log i, (ó E vs. I) y la relación I_r/I_a obtenida se emplea como criterio de evaluación, habiéndose establecido que la frontera entre un material sensibilizado y uno no sensibilizado esta en el valor de $I_r/I_a = 0.001$.

Reproducibilidad.

La reproducibilidad de la prueba y el efecto de las variables involucradas ha sido evaluado por diferentes autores^(10,11,12), los resultados se resumen a continuación.

La reproducibilidad de la prueba de doble curva es mejor que la de curva sencilla; en la prueba de doble curva se observa que la magnitud de la corriente anódica es independiente del grado de sensibilización mientras que la corriente de reactivación se ve considerablemente afectada pudiendo ser muy pequeña (del orden de 10^{-6} a 10^{-4}) para materiales no sensibilizados o tan grande como 10^{-2} , para materiales severamente sensibilizados.

Los valores de corriente de la curva de reactivación en esta prueba son muy cercanos a los encontrados en la prueba EPR, lo cual es de esperarse si se considera que todas las condiciones de las pruebas son fundamentalmente iguales, aún el tiempo de permanencia en el potencial de pasivación, ya que los dos minutos a +200 mV de la prueba EPR son equivalentes al tiempo que transcurre de los +200 a los +300 mV (a velocidad de 6 V / h) que se aplican en la prueba EPR-DL.

Efecto de la Velocidad de Barrido.

Para todos los niveles de sensibilización, se ha encontrado que la relación I_r/I_a aumenta al disminuirse la velocidad de barrido, el aumento es debido a un incremento en la corriente de reactivación ya que, además de una mayor disolución de material en las regiones de límite de grano, hay también un mayor ataque por Corrosión Uniforme en el resto del material. La velocidad de barrido de 6 V /h, parece ser el mejor compromiso entre una baja velocidad de Corrosión Uniforme y un elevado grado de ataque en límites de grano.

El efecto de la velocidad de barrido en la prueba de doble curva es, sin embargo, menor que en la prueba de curva simple, dando con esto una ventaja adicional.

Efecto del Acabado Superficial.

Pruebas realizadas en muestra con acabado superficial desde 1μ hasta lija 100, indican que los resultados son independientes del acabado superficial debido a que durante el barrido anódico toda la superficie de la muestra se activa y disuelve a velocidad elevada, con lo cual las primeras capas superficiales son removidas y entonces el barrido de reactivación se efectúa en una superficie "limpia".

Efecto de la Temperatura.

La relación de corrientes obtenidas, indica que en materiales no sensibilizados la temperatura no tiene un efecto considerable; sin embargo en materiales sensibilizados muestra un marcado incremento entre los 25 y 40°C, en una relación aparentemente lineal con una pendiente de 0.004 / °C, para materiales fuertemente sensibilizados y de 0.001 / °C, para materiales medianamente sensibilizados.

Efecto de la Concentración de KSCN.

El Tiocianato de Potasio se adiciona al electrolito de prueba, como un activador o despasivador selectivo del límite de grano, con la finalidad de aumentar la corriente de reactivación.

Se ha encontrado que por arriba de 0.03 mol / l, de KSCN, no se tiene un aumento adicional en la relación i_a/i_c de materiales sensibilizados.

A la concentración especificada de 0.01M una variación de $\pm 10\%$ afecta la relación de corrientes en ± 0.003 para materiales severamente sensibilizados y en ± 0.0003 para materiales medianamente sensibilizados. En contraste, en la prueba EPR de curva simple, la misma variación en la concentración de KSCN produce un cambio de Pa de 4 y 0.4 C / cm² respectivamente.

Bibliografía

1. A. Taboada y L. Frank. "Intergranular Corrosion in Nuclear Systems", Intergranular Corrosion in Stainless Alloys, ASTM STP 656. ASTM, 1978.
2. A.J. Giannuzzi, D.C. Bertossa, J.C. Danko, *Materials Performance* 17 (11) 1978.
3. ASTM Book of Standards, Vol.10, A-262, 1978.
4. W.L. Clarke, R.L. Cowan, W.L. Walker. "Comparative Methods for Measuring Degree of Sensitization in Stainless Steels". Intergranular Corrosion of Stainless Alloys. ASTM STP 656, 1978.

5. W.L. Clarke, V.M. Romero, J.C. Danko. "Detection of Sensitization on Stainless Steel Using Electrochemical Techniques". NUREG 0251-1, US Nuclear Regulatory Commission. 1978.
6. M. Prazak. *Corrosion* 19 (3) 1963.
7. V. Cihal, A. Desestret. Communication au 5ieme Congress Europeanne de la Corrosion, FEC. 1973.
8. P. Novak, et.al. "Testing the Susceptibility of Stainless Steel to Intergranular Corrosion by a Reactivation Method". Department of Chemical metallurgy, The Prague Institute of Chemical Technology and Corrosion, Vol.31, No.10, 1975.
9. M. Akashi, T. Kawamoto, F. Umemura, *Corrosion Engineering* 29 (1980).
10. A.P. Majidi, M.A. Streicher, *Corrosion* 40 (8) (1984).
11. Ibid. *Corrosion* 40 (9) (1984).
12. Ibid. *Corrosion* 40 (11) (1984).

Evaluación de la Temperatura Crítica de Picado por Medio de Técnicas Electroquímicas.

Dr. Enrique Augusto Martínez Martínez.
CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y TECNOLOGÍA EN CORROSION (CITCORR).
UNIVERSIDAD AUTONOMA DE TAMAULIPAS.

Introducción

La Corrosión por Picaduras, definida como “el ataque localizado, que conlleva a la formación de hoyos en la superficie metálica”, es una de las formas de Corrosión mas destructivas y difíciles de detectar, ya que el material y por lo tanto cualquier componente, puede fallar sin una pérdida de peso o volumen aparente.

A través del tiempo se han desarrollado diferentes técnicas para detectar la ocurrencia de picaduras en materiales metálicos, pero no es, sino hasta el desarrollo de las técnicas Electroquímicas, que es posible la determinación de la resistencia al picado de materiales de interés industrial.

Desde la década de los 50's, todas las evaluaciones y caracterización de metales y aleaciones a nivel laboratorio, se realizan empleando métodos electroquímicos, los cuales establecen el comportamiento de Potencial Vs. Corriente^(1,2), permitiendo determinar parámetros tales como el Potencial de Picado, el Potencial de re-pasivación y la histéresis de potencial, los cuales, si bien son importantes, son a su vez difíciles de traducir e interpretar en términos ingenieriles.

Temperatura Crítica de Picado.

El concepto de **Temperatura Crítica de Picado (CPT)**, fué desarrollado por Brigham y Tozer en 1973⁽³⁾, con la finalidad de comparar aceros inoxidable de resistencia variable al picado, utilizando la temperatura como único parámetro de evaluación, mismo que es mas fácil de entender a nivel práctico.

El primer método experimental para la determinación del CPT, esta basado en la técnica electroquímica de barrido potenciodinámico, por medio de la cual se determina una serie de curvas de polarización anódica, a diferentes temperaturas, en una solución de Cloruro de Sodio a pH neutro.

La temperatura crítica de picado se establece como la temperatura mas baja a la cual se genera picado, (abajo del potencial de transpasivación) y la ocurrencia de picado se cuantifica a partir del Potencial de Ruptura (Eb), el cual esta definido como el potencial en el cual la corriente es mayor a un valor límite, normalmente establecido como 100 mAmperes/cm².

En 1980, Bernhardsson, et.al⁽⁴⁾., propusieron una modificación al método, la cual no requiere del uso de especímenes múltiples, por medio de la aplicación de un principio Potenciostático. El material inmerso en la solución de prueba se mantiene a un potencial electroquímico constante y la temperatura se va incrementando en gradientes de unos cuantos grados. Después de cada cambio de temperatura se aplica el potencial pre-establecido y manteniéndose constante por al menos 15 minutos, se monitorea la corriente; si no se detecta la ocurrencia de picado, la temperatura se incrementa en unos cuantos grados mas y el proceso se repite, hasta la obtenerse el potencial de ruptura.

Prueba Potenciodinámica

En esta prueba, se generan curvas de polarización anódica, a una velocidad de barrido de potencial de 20mV/min, en el intervalo de 400 a 1200mV. Vs. Electrodo de Calomel y utilizando como electrolito una solución 1M de NaCl.

Las curvas se obtienen en un intervalo de temperatura determinado, típicamente entre 15 y 40°C en gradientes de aproximadamente 1°C y de ellas se determina el potencial de ruptura con base en el criterio de 100mA/cm².

Graficando el potencial de ruptura en función de la temperatura de prueba, se obtiene la temperatura crítica de picado, como aquella en la cual el potencial cae unos cuantos milivolts en el intervalo entre el potencial transpasivo y el potencial de picado.

Prueba Potenciostática

Esta prueba implica un cambio constante de temperatura y se emplea una sola muestra. Inicialmente la solución, que se tiene a alrededor de 0°C, es deareada con Nitrógeno y el sistema se deja estabilizar a 0°C a Potencial de Corrosión.

Una vez que el sistema se estabiliza, a potencial abierto, se aplica un potencial de 700 mV Vs. SCE., de acuerdo a la literatura⁽⁵⁾ y después de 1 minuto de la aplicación del potencial, la temperatura se varia a una velocidad de 1°C/min, manteniéndose el potencial constante.

La corriente es monitoreada continuamente durante el barrido de temperatura y la CPT, definida como aquella temperatura a la cual la corriente aumenta rápidamente y rebasa los 100mA/cm²

En ambas pruebas la presencia de picaduras debe ser comprobada utilizando un microscopio estereoscópico a 20 aumentos.

En la Figura 1, se muestran resultados típicos de la prueba potenciodinámica, de la cual se establece un CPT de aproximadamente 30°C.

En la Figura 2, se muestran resultados de la prueba potencioestática, de donde se observa que la corriente obtenida rebasa los 100 mA/cm² a una temperatura (CPT), de 28°C.

Reproducibilidad

La desviación estandard de los valores de CPT, obtenidos en numerosas pruebas, empleando los dos métodos evaluados y diferentes materiales, ha sido reportada, en promedio, como de 1.7°C y 3°C, para las pruebas potenciodinámica y potencioestática respectivamente.

También se ha establecido, de los trabajos originales de Brigham y Tozer y de Bernhardsson, et.al., que la prueba potenciodinámica determina una temperatura crítica de picado independiente del potencial electroquímico, mientras que la prueba potencioestática determina una CPT dependiente del potencial electroquímico.

Pistorius y Burstein⁽⁶⁾, a partir de diversos estudios concluyeron que, el proceso de picado está dividido en dos etapas: una asociada a la formación de picaduras metaestables y otra asociada a la propagación de picaduras estables.

Una picadura metaestable es aquella que se desarrolla y crece, solamente por un corto periodo de tiempo antes de re-pasivarse (del orden de segundos o aún menos) y puede formarse a potenciales por abajo del potencial de picado (Ep), [el cual está asociado a la formación de picaduras estables].

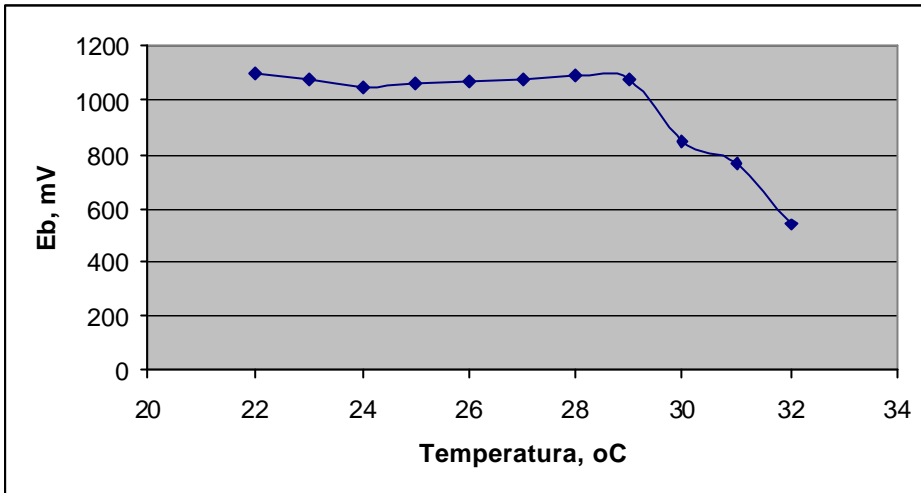


Figura 1. Determinación de la TCP por el método potenciodinámico. Acero inoxidable 316. CPT 30°C.

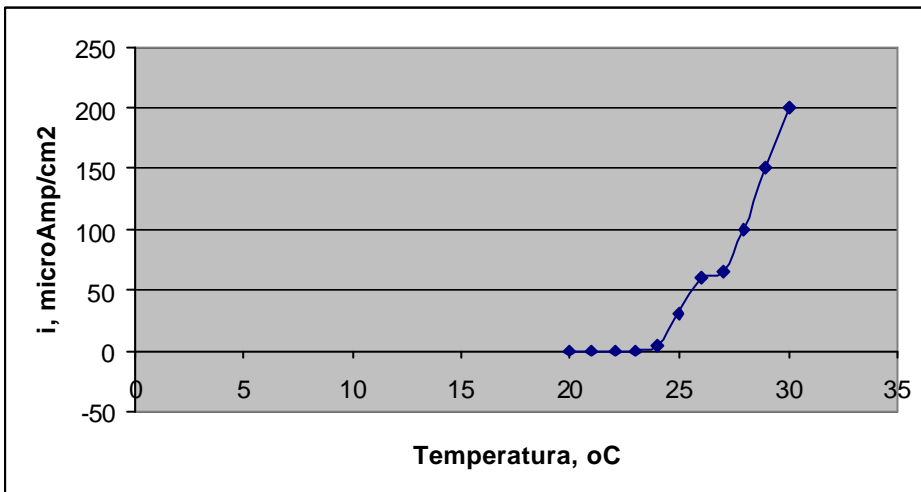


Figura 2. Determinación de la TCP por el método potenciostático. Acero inoxidable 316. CPT = 28°C.

Los eventos de rompimiento de películas pasivas (nucleación de picaduras metaestables) y re-pasivación se caracterizan por transientes de potencial, en la dirección activa a circuito abierto o bajo una corriente anódica aplicada o por transientes de corriente anódica bajo un potencial aplicado.

El promedio de la densidad de corriente en estos casos ha sido relacionada de manera directamente proporcional al potencial aplicado, sugiriendo un control ohmico resultante de la de la resistencia asociada a la película pasivante⁽⁷⁾(control por transporte de masa).

Por otro lado, una picadura estable se comporta como inestable cuando es de tamaño pequeño, sin embargo a medida que crecen, no re-pasivan, alcanzando un estado de crecimiento estable, el cual esta controlado por difusión.

El transporte de los cationes que se producen por la disolución del metal es función de su solubilidad y de la formación de un anolito saturado en la picadura y por lo tanto es también fuertemente dependiente de la temperatura⁽⁸⁾.

En base al análisis anterior es posible establecer que solamente en casos en los cuales el tamaño de las picaduras sea pequeño, éstas se comportaran como metaestables y entonces la temperatura crítica de picado será determinada prácticamente igual por cualesquiera de los dos métodos utilizados en este trabajo; sin embargo las condiciones de picadura estable deberían aparecer de alguna forma cuando el método potencioestático es aplicado.

Para corroborar la condición establecida, se realizaron experimentos adicionales, en los cuales se empleó el método potencioestático pero variando el potencial aplicado en el intervalo de 300 a 900 mV. Como puede observarse en la Figura 3, existen dos regiones claramente definidas, una por abajo de los 550-600 mV en la cual la CPT es dependiente del potencial y otra por arriba de dicho valor en la cual la CPT es independiente de potencial, caracterizando de esta forma las etapas de picadura metaestable y picadura estable.

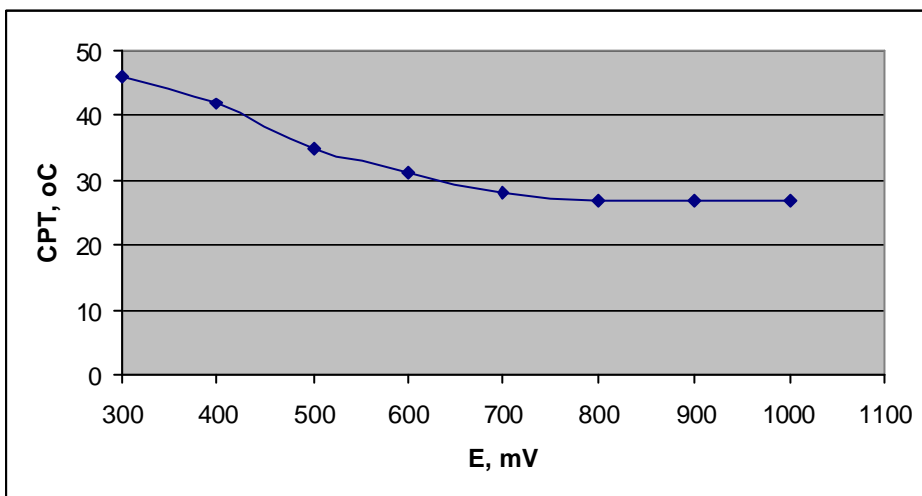


Figura 3. Influencia del potencial electroquímico en la CPT evaluada potencioestáticamente. Acero inoxidable 316.

Conclusiones

- Existen dos Temperaturas Críticas de Picado (CPT), una que es dependiente del potencial electroquímico y está asociada al proceso de nucleación de

picaduras metaestables y otra, independiente del potencial, asociada al proceso de propagación de picaduras estables.

- La Temperatura Crítica de Picado (CPT), para picaduras estables, (independiente del potencial), obtenida por los métodos potencioestático y Potenciodinámico es prácticamente igual.
- Para la determinación de la CPT, independiente del potencial, el método potencioestático, presenta mejores alternativas por ser mas rápido y económico, ya que requiere de una sola muestra para la evaluación.
- El método a utilizar debe ser cuidadosamente seleccionado, en función de las etapas de picado que se deseen evaluar.

Bibliografía

- 1.- M. A, Streicher.: *Journal of the Electrochemical Society*, 103, (1953), p.375.
- 2.- M. Pourbaix, et. al.: *Corrosion Science* 3, (1963), p.239.
- 3.- R. J, Brigham y E. W, Tozier.: *Corrosion* 29, (1973), p.33.
- 4.- S, Bernhardsson, R, Mellstrom y B. Brox.: Proc. Corrosion'80. NACE, Chicago, (1980). Paper 85.
- 5.- R. Qvarfort.: *Corrosion Science* 28, 2, (1988), p.135.
- 6.- P. C. Pistorius y G. T, Burstein.: *Corrosion Science* 33, 12, (1992), p.1885.
- 7.- G. S, Frenkel, et.al.: *Corrosion* 43, (1987), p.429.
- 8.- T. J. Hakkarainen, O. Varjonen y A. M. Mahiout.: Proc. 12th Scandinavian Corrosion Congress & Eurocorr'92. (NKM12), Espoo, (1992), p.71.

