

Evaluación de la susceptibilidad al agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo del acero 304 en tiosulfato de sodio 0.002 M por tres métodos de Prueba
Evaluation of the susceptibility to stress corrosion cracking of 304 steel in 0.002M Thiosulphate solution by three methods of tests

C. R. Arganis-Juárez ^{a, *}, J. C. Zenteno-Suárez ^a

^a Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Departamento de Sistemas Nucleares. Grupo de Tecnología de Materiales.
52750 Ocoyoacac Estado de México, México.

Resumen

El agrietamiento en los materiales es un problema grave, el cual se presenta cuando el material es sometido a condiciones extremas o cuando se presentan fenómenos como el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo (SCC) por sus siglas en inglés. Estas grietas tienden a crecer a través del tiempo debido a la sensibilización que el material presenta una vez que se combinan los factores fenomenológicos como esfuerzos presentes y un medio ambiente específico.

El tiosulfato puede ser encontrado en muchas situaciones como consecuencia de la oxidación aérea de los sulfatos, producidas por bacterias sulfato-reductoras en partes anaeróbicas de los sistemas o particularmente de la degradación de resinas de intercambio iónico en la industria nuclear. El sistema de agrietamiento del acero inoxidable sensibilizado en tiosulfato es preocupante, por ser un sistema que produce agrietamiento a baja temperatura, con soluciones neutras muy diluidas. Las velocidades de agrietamiento del orden de $8 \mu\text{ms}^{-1}$ son mayores que las que corresponderían a las más altas densidades de corriente medidas en la superficie desnuda, lo cual implica que los tiosulfatos estimulan la disolución anódica de las regiones empobrecidas de Cromo.

En el presente trabajo se estudió el efecto de la sensibilización en aceros inoxidables 304 en presencia de tiosulfato de sodio 0.002M, mediante la técnica de pruebas a velocidad de deformación lenta, (SSRT), pruebas de tensión compacta de media pulgada (0.5CT) y vigas en voladizo (cantiliver), encontrándose que el acero 304 presenta susceptibilidad a la SCC y cambia de agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo transgranular (TGSCC) a agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo intergranular (IGSCC) en función del grado de sensibilización (DOS)

Palabras Clave: Agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo, Aceros inoxidables austeníticos, Pruebas de crecimiento de grietas.

Abstract

Cracking in materials is a serious problem, which occurs when the material is subjected to extreme conditions or when phenomena such as stress corrosion cracking (SCC) occur. These cracks tend to grow over time due to the sensitization that the material presents once the phenomenological factors such as stresses and a specific environment are combined.

Thiosulfate can be found in many situations as a consequence of aerial oxidation of sulfates, produced by sulfate-reducing bacteria in anaerobic parts of systems or particularly from the degradation of ion exchange resins in the nuclear industry. The cracking system of thiosulfate-sensitized stainless steel is a concern, due this system produces cracking at low temperature, with very dilute neutral solutions. Crack growth rate of the order of $8 \mu\text{ms}^{-1}$ are much higher than the correspond to the highest current densities measured on the bare surface, implying that thiosulfates stimulate anodic dissolution of Chromium-depleted regions.

In the present work, the effect of sensitization in 304 stainless steels in the presence of sodium thiosulfate 0.002M was studied, using the slow strain rate test technique, (SSRT), compact tension (CT) tests and cantilever beams (CB), finding that 304 steel presents susceptibility to SCC.

Keywords: Stress Corrosion Cracking, Austenitic Stainless Steels, Crack growth rate tests.

*Autor para la correspondencia: carlos.arganis@inin.gob.mx

Correo electrónico: carlos.arganis@inin.gob.mx (Carlos Rosendo Arganis-Juárez), juliocesar.zenteno@inin.gob.mx (Julio Cesar Zenteno-Suarez).

1. Introducción

El tiosulfato puede ser encontrado en muchas situaciones como consecuencia de la oxidación aérea de los sulfatos, producidas por bacterias sulfato-reductoras en partes anaeróbicas de los sistemas o particularmente de la degradación de resinas de intercambio iónico en la industria nuclear. El sistema de agrietamiento del acero inoxidable sensibilizado en tiosulfato es preocupante, por ser un sistema que produce agrietamiento a baja temperatura, con soluciones neutras muy diluidas. Las velocidades de agrietamiento del orden de $8 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ son mayores que las que corresponderían a las más altas densidades de corriente medidas en la superficie desnuda, lo cual implica que los tiosulfatos estimulan la disolución anódica de las regiones empobrecidas de Cromo. (Wells et al .1992)

El tiosulfato tiene la habilidad de proporcionar y acumular sulfuro absorbido en una grieta incipiente, vía la reacción desproporcionada:



Ha sido sugerido, que el sulfuro inhibe la formación de pasividad del acero inoxidable austenítico, bloqueando los sitios requeridos para la absorción de especies oxigenadas (Wells et al. 1992)

Wells et al. (1992) Obtuvieron agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo intergranular (IGSCC) en acero inoxidable tipo 304 sensibilizado usando Pruebas a Velocidad de Deformación lenta (SSRT) con concentraciones de 10^{-5} to 0.5 M de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Las grietas iniciaron como una consecuencia de una deformación no uniforme alrededor de los bordes de grano y muchas se detuvieron después de penetrar sólo unas pocas facetas de límites de grano. Los autores propusieron la presencia de una barrera microestructural a la propagación de grietas cortas por corrosión bajo esfuerzo. Dichas barreras se vuelven menos importantes a medida que la química del ambiente se vuelve más agresiva. La frecuencia de formación de microgrietas y la longitud que alcanzaron las mismas, disminuyó con el incremento de la deformación. Ambos fenómenos fueron relacionados con la formación de martensita inducida por deformación (Well et al (1992).

Watanabe y Kondo (1998), también usaron pruebas SSRT en acero inoxidable 304 a velocidades de deformación de $8.3 \times 10^{-7} \text{s}^{-1}$ en una solución 0.002 M de Tiosulfato de sodio a temperatura ambiente. Estos autores reportaron IGSCC sólo en los aceros inoxidables sensibilizados, es decir, aquellos aceros que presentaban precipitación de carburos de cromo en sus límites de grano.

Gomez-Duran y Macdonald (2003), usaron especímenes CT de acero inoxidable 304 sensibilizados, en varios niveles de factores de intensidades de esfuerzo en el modo I de carga (K_I) en soluciones 0.5M de tiosulfato. Estos autores determinaron que el agrietamiento crece vía eventos discretos de microfractura en el frente de la grieta, con una dimensión del orden del tamaño de grano. Las observaciones fueron más consistentes con el crecimiento de grietas debido a un

mecanismo de fractura inducido por hidrógeno en lugar del mecanismo de deslizamiento/disolución.

El presente trabajo pretende estudiar el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo (SCC) en acero inoxidable tipo 304, en su condición de llegada y con diferentes grados de sensibilización (DOS) en una solución de tiosulfato de sodio 0.002M, proponiendo para su evaluación pruebas a velocidad de deformación lenta (SSRT), 0.5CT y probetas de viga volada (Cantilever Beams CB) y analizar los diferentes resultados obtenidos con las diferentes técnicas.

2. Desarrollo Experimental.

A continuación, se describe el desarrollo experimental utilizado en este trabajo.

2.1. Materiales.

Se utilizaron dos placas de acero 304 de 12.7 mm de espesor para las pruebas con probetas de tensión compacta de 12-7 mm (0.5CT) y para las pruebas a Velocidad de Deformación Lenta (SSRT) y una segunda placa de 7.13mm para las pruebas de vigas voladas (CB). La composición química se evaluó por un Espectrómetro Híbrido Portátil marca BELECTM y se muestra en la Tabla 1. La Figura 1 muestra los diagramas de los diferentes tipos de probetas utilizadas.

Tabla 1. Composición Química de los aceros inoxidables utilizados (% peso)

Acero	Cr	Ni	C	Mn	Si	P	S.
304 SSRT y CT	17.04	9.95	0.060	1.8	0.29	0.089	0.027
304 CB	17.64	8.25	0.051	1.46	0.29	0.058	0.037

2.2. Pruebas de crecimiento de grieta.

Las probetas (0.5CT) fueron fabricadas de acuerdo al estándar ASTM E-399. y la grieta fue maquinada, electro erosionada y preagrietada al aire por fatiga antes de realizar la prueba de acuerdo con ASTM E-647.

En las probetas (CB), las grietas fueron directamente maquinadas por electroerosión y preagrietadas al aire por fatiga, antes de realizar la prueba, usando una configuración de doblez en tres puntos de acuerdo al estándar ASTM E-647.

Los especímenes para las pruebas (SSRT) fueron maquinados con una longitud de trabajo de 25.4 mm y un diámetro de 6.3 mm. La Figura 1 muestra las dimensiones de todas las probetas utilizadas.

Para el cálculo de la carga aplicada y obtención de los factores de intensidad de esfuerzos, se usaron la medición de la grieta en las caras laterales de las muestras y para el cálculo final, se utilizó la técnica de medición de los 9 puntos sobre la probeta ya separada por agrietamiento por fatiga al aire, después de la prueba.

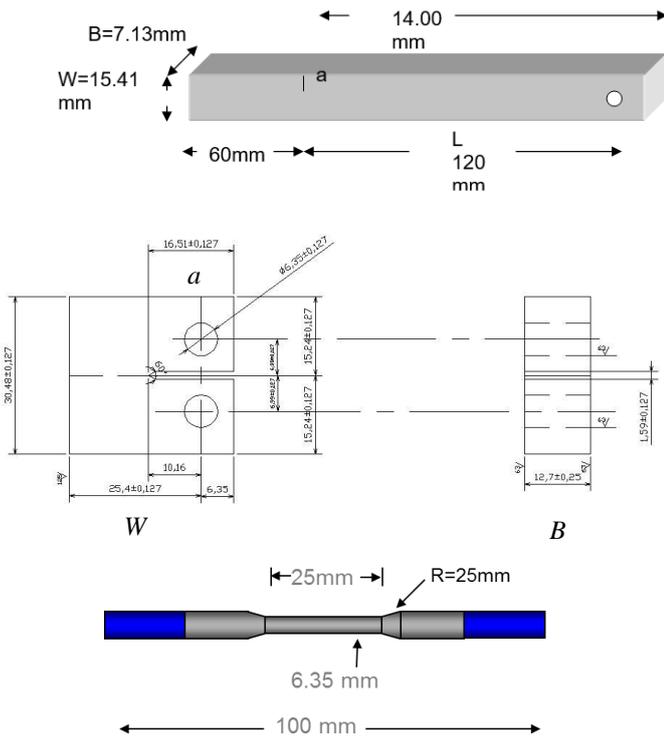


Figura 1: a) Diagrama de la probeta de Viga Volada (CB). b) Probeta de Tensión Compacta (CT) de 12.7 mm de espesor. c) Probeta de tensión utilizada para las pruebas a velocidad de extensión lenta (SSRT).

Para las probetas (CT), la ecuación para obtener el factor de intensidad de esfuerzo en modo I de carga a K_I se utilizaron las siguientes ecuaciones 2 y 3

$$K_I = \left(\frac{P_I}{BW^2} \right) - f \left(\frac{a}{W} \right), \quad (2)$$

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

dónde P_I es la carga aplicada en el modo I, B es el espesor de la muestra, W es la distancia del extremo de la muestra a la línea de carga y a es el tamaño de la grieta durante los ensayos.

Para las probetas (CB), se utilizó las ecuaciones 4, 5 y 6 (Sedricks y Syrett, 1995) para obtener el K_I .

$$K_I = 4.12 \left(\frac{4.12 M_o W \left(\frac{1}{\alpha^3} - \alpha^3 \right)^{1/2}}{BW^3} \right), \quad (4)$$

$$\alpha^3 = 1 - \left(\frac{a}{W} \right), \quad (5)$$

$$M_o = P_I L, \quad (6)$$

dónde P_I es la carga aplicada en el modo I, B es el espesor de la muestra, W es el ancho de la viga, a es el tamaño de la grieta durante los ensayos y M_o es el momentum aplicado, que es el producto de P_I por la distancia de la grieta a a la línea de carga. En este caso las vigas no cumplieron con el espesor B

requerido, para cumplir con la mecánica de fractura lineal elástica, por lo que se usó la aproximación de usar este K_I como K_Q como lo proponen Sedricks y Syrett (1995).

Para los ensayos (CT) se utilizó una máquina de ensayos fracto-mecánicos CERT CORTEST, con una celda de 1.5 l., para las pruebas (SSRT) se utilizó la misma máquina, con una celda de 0.5 l. y para los ensayos (CB), se utilizó una celda tubular de 0.25 l. En las pruebas (CT) se utilizó una carga que se procuró se mantuviera constante durante toda la prueba, haciendo los ajustes necesarios, salvo en el espécimen CT A, en dónde al no detectar agrietamiento, se aplicó un desplazamiento de 2.7×10^{-5} m/s, empezando la prueba a un K_I de 22.7 y terminando la prueba en $59.07 \text{ MPam}^{1/2}$. Esto se denomina Desplazamiento Creciente (RD).

Para las probetas (SSRT) se utilizó una velocidad de deformación de $1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ y para las probetas (CB) se utilizó una (P_I) constante mediante pesas de acero. En un caso de las probetas (CB) se utilizó la técnica de ruido electroquímico, monitoreando el Potencial de corrosión contra un electrodo saturado de calomel (ECS) y el ruido electroquímico en corriente contra una punta de platino de 3 mm de largo y 0.5mm de diámetro, utilizando un equipo modelo Gill AC de la compañía ACM Instruments.

La solución utilizada fue Tiosulfato de sodio 0.002 M, preparada con agua desmineralizada y reactivos grado analítico.

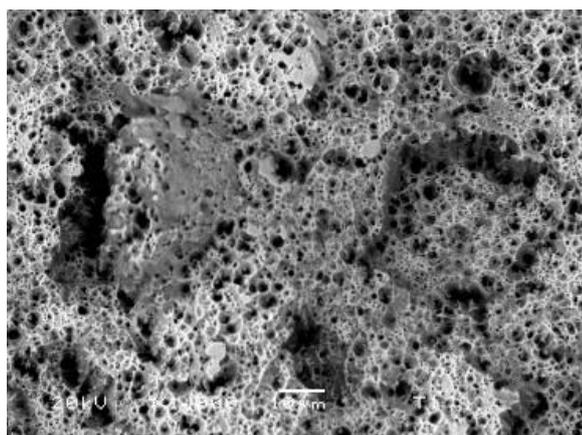
2.3. Grado de sensibilización.

El grado de sensibilización (DOS) se obtuvo por la prueba Reactivación Electroquímica Potenciocinética de doble Lazo (EPR-DL) propuesta por Majid y Streicher, (1994) dónde valores de (DOS) menores a 0.001 se considera un material no sensibilizado, valores de 0.001 a 0.05 se consideran materiales ligeramente sensibilizados y valores mayores a 0.05 se consideran sensibilizados. El (DOS) es una medida de la presencia de carburos de cromo presentes en los límites de grano del acero 304, y por lo tanto de zonas empobrecidas de cromo en los mismos.

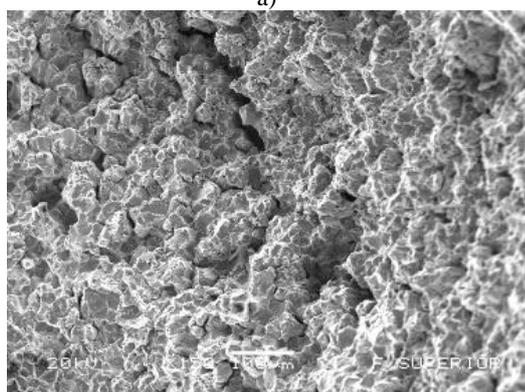
3. Resultados y discusión.

La Figura 2 muestra las fracturas encontradas durante los ensayos (SSRT) para el acero 304. Es notable que, para la condición de llegada, la fractura es dúctil, mientras que, para el material sensibilizado, la fractura es intergranular. (IGSCC). La Tabla 2 muestra los resultados obtenidos en estas pruebas. La deformación a la falla (ϵ_f), el tiempo a la falla (t_f), y el porcentaje de reducción de área (RA%) se muestra en esta tabla, así como el (DOS).

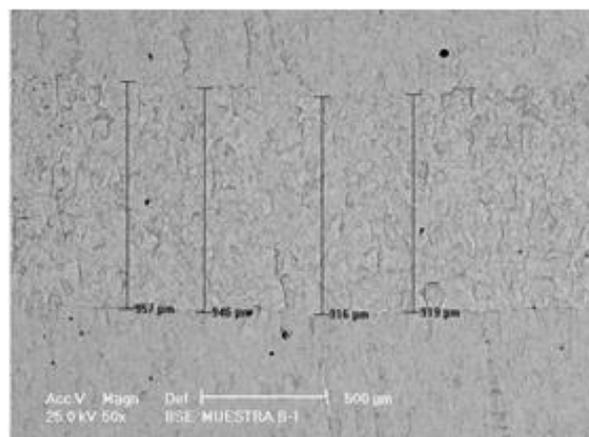
La disminución de la (ϵ_f) el (RA%) y (t_f) el por el efecto ambiental es considerable en el espécimen sensibilizado. A partir de este momento, los valores obtenidos del espécimen de llegada se tomarán como referencia como un material inmune al SCC, para obtener la pérdida de ductilidad del espécimen sensibilizado.



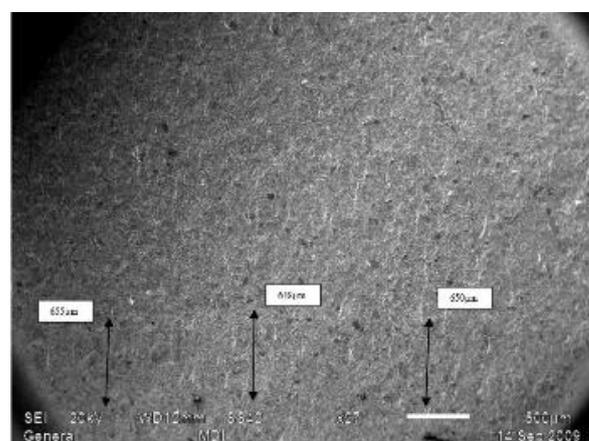
a)



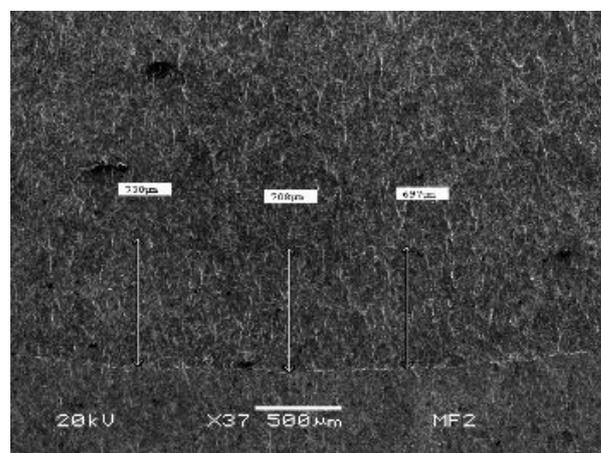
b)



b)



c)



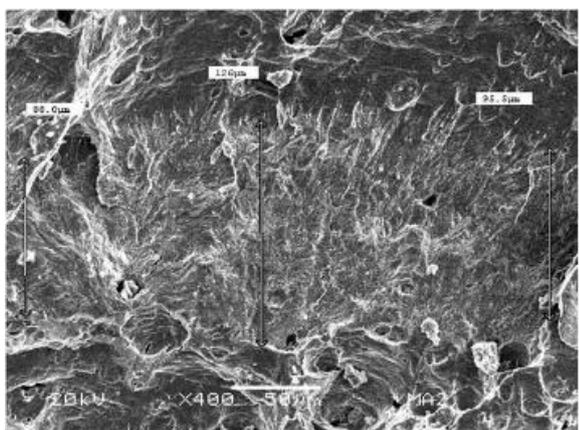
d)

Figura 2: a) Fractura dúctil obtenida en el espécimen de llegada de acero 304 en solución 0.002 M de Tiosulfato de Sodio. b) Fractura intergranular obtenida en el espécimen sensibilizado de acero 304 en solución 0.002 M.

Tabla 2. Resultados obtenidos mediante las pruebas SSRT

Tratamiento térmico	(DOS)	(t_f (h)).	(ϵ_f)	(RA%)
Llegada	0.023	161.4	0.44	66.10
Sensibilizado	0.101	43.4	0.12	20.45

La Figura 3 muestra las fracturas presentadas en las pruebas con probetas (CT) a carga constante y con desplazamiento creciente en el caso del espécimen A. Es notable que todas las fracturas presentan (TGSCC).



a)

Figura 3: a) Fractura del espécimen A, Transgranular. b) Fractura del espécimen B, Transgranular. c) Fractura del espécimen D, Transgranular. c) Fractura del espécimen F Transgranular.

La Tabla 3 muestra los resultados obtenidos en estas pruebas, expresados como el (K_I), el crecimiento de grieta (Δa), el tiempo de prueba (Δt) y la velocidad de crecimiento de grieta (da/dt). Cabe hacer notar que los valores de (DOS) corresponden a materiales con sensibilización ligera y/o sin sensibilización, por lo cual el agrietamiento fue TGSCC y el da/dt es del orden de 10^{-7} m/s, independientemente del factor de intensidad de esfuerzos utilizado.

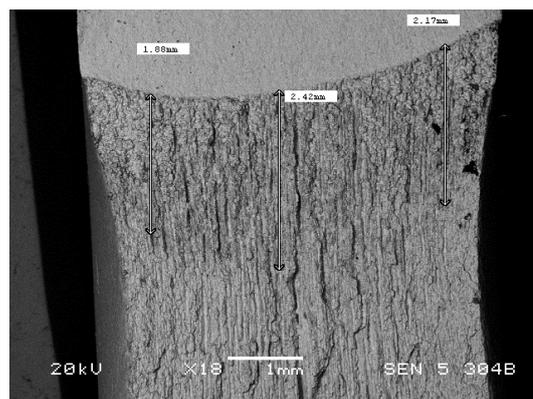
Tabla 3. Resultados obtenidos en las pruebas con probetas CT.

Prueba	(DOS)	(K_I) (MPa $m^{1/2}$)	(Δa) (mm)	(Δt) (s)	(da/dt) (mm/s)
*A	0.011	22.7 - 59.07	0.193	383400	5.02×10^{-7}
B	0.003	22.92	0.978	667274	14.65×10^{-7}
D	0.002	22.53	0.655	595779	10.99×10^{-7}
F	0.001	22.59	0.693	1845050	3.75×10^{-7}

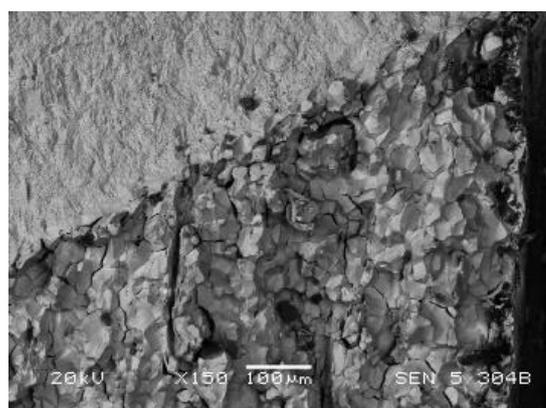
*Prueba a desplazamiento creciente 2.7×10^{-5} m/s

La Figura 4 muestra las fracturas obtenidas en las probetas CB en Tiosulfato de sodio 0.002M.

En el caso de las pruebas CB, las pruebas con bajo DOS, presentaron fracturas Transgranulares, mientras que la probeta CB5, que tiene un DOS de un material sensibilizado, presenta una fractura Intergranular.

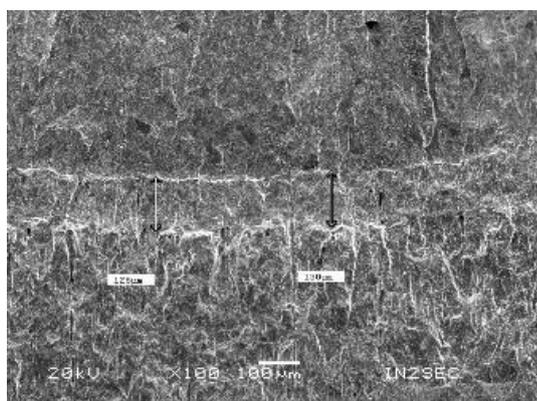


c)

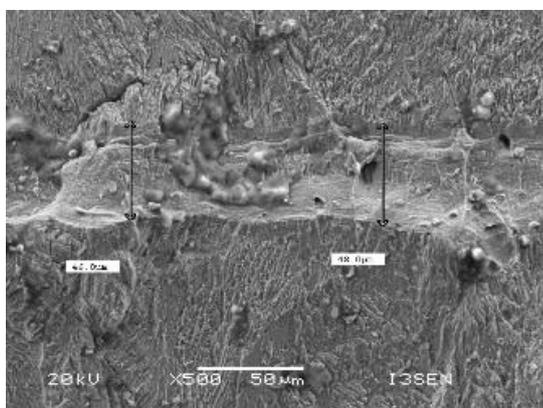


d)

Figura 4 Fracturas encontradas en pruebas (CB). a) Espécimen 2, fractura Transgranular. b) Espécimen 3, fractura Transgranular. c) Espécimen 5 Fractura Intergranular. d) Espécimen 5, Detalle de la fractura Intergranular.



a)



b)

Tabla 4. Resultados obtenidos en las pruebas CB.

Espécimen	(DOS)	(K_Q^*) (MPa $m^{1/2}$)	(Δt) (s)	(Δa) (mm)	da/dt (mm/s)
CB2	0.015	21.11	6122580	0.139	2.2×10^{-8}
CB3	0.0087	24.46	6558180	0.048	0.7×10^{-8}
CB5	0.078	29.65	12692	2.12	1.67×10^{-4}

*Aproximación del K_Q de acuerdo a Sedricks y Syrett, 1995

El efecto del (DOS) parece ser más importante que el factor de intensidad de esfuerzos a los que está sometida la prueba, presentando (TGSCC) en las probetas con sensibilizaciones ligeras y sólo la probeta CB5 con un (DOS) de un material sensibilizado de acuerdo a los criterios de Majid y Streicher, (1994), que correspondería a un acero con grandes zonas empobrecidas en Cr en los límites de grano, presentó (IGSCC), confirmando que los tiosulfatos efectivamente estimulan la disolución anódica de las regiones empobrecidas de Cromo. (Wells et al .1992).

Las muestras de CT aun cuando tengan un (KI) considerable, hasta de 59.7 (MPa $m^{1/2}$) no producen (IGSCC), sólo (TGSCC) y la (da/dt) es menor a la alcanzada en la

(IGSCC), ya que este tipo de agrietamiento no parece ser estimulado por los tiosulfatos.

La Figura 5 muestra el seguimiento por ruido electroquímico realizado a la probeta CB5, en donde es posible observar que el ruido electroquímico en potencial detectó el evento del cargado del espécimen y también el rompimiento del mismo, mediante transitorios de activación del material y con una recuperación exponencial lenta, típicos del SCC (Kearns et al. 1996), demostrando que es una buena técnica para el seguimiento en línea de este tipo de eventos.

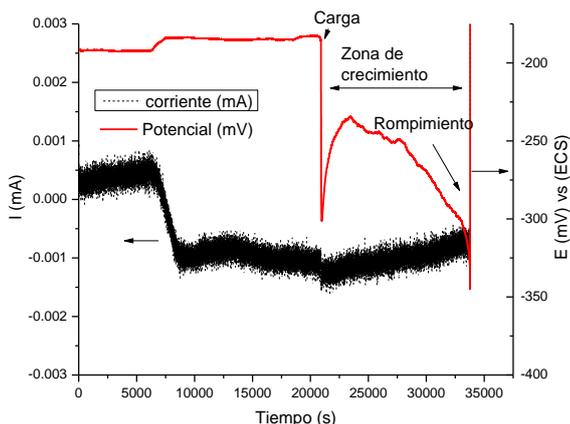


Figura 5: Series de tiempo de ruido electroquímico en corriente y potencial para la probeta CB5.

Para comparar todas las pruebas realizadas, se utilizó en el caso de las pruebas SSRT, la pérdida de ductilidad (LD), basada en la deformación a la falla de la probeta sensibilizada que presentó (IGSCC) (ϵ_{fsen}) y la deformación a la falla obtenida en la probeta de llegada que presentó fractura dúctil (ϵ_{fllc}) mediante la ecuación 7.

$$PD = 1 - \frac{\epsilon_{fsen}}{\epsilon_{fllc}} \quad (7)$$

La Figura 6 muestra los resultados obtenidos en todas las pruebas, el tipo de (SCC) presentado y el (DOS).

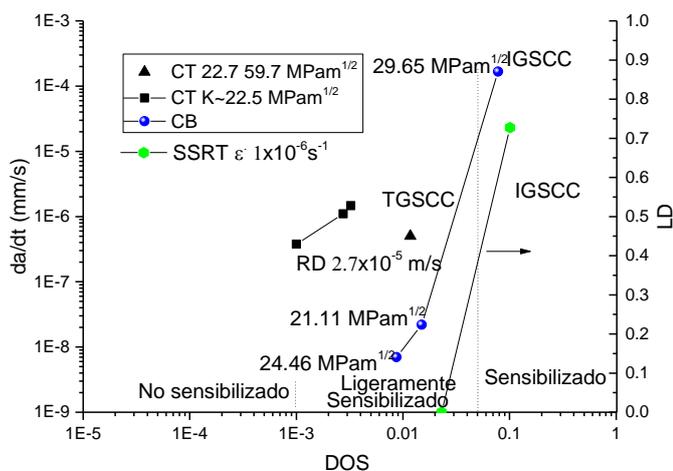


Figura 6: Velocidad de crecimiento de grieta y pérdida de ductilidad en función del Grado de sensibilización (DOS), a los diferentes (K_I) y los tipos de SCC presentados. (RD= Desplazamiento Creciente).

El factor dominante en todas las pruebas es el grado de sensibilización, presentado (IGSCC) los materiales sensibilizados que tenían un (DOS) mayor a 0.05, no

importando el (K_I) y confirmando que los tiosulfatos estimulan la disolución de las zonas empobrecidas de Cr en los límites de grano (. (Wells et al .1992)

Los materiales con sensibilización ligera o no sensibilizados, presentaron TGSCC y/o en el caso de la SSRT, fractura dúctil, ya que no presenta zonas empobrecidas en límite de grano y por lo tanto los tiosulfatos no estimulan esta disolución, aún a (K_I) muy altos.

4. Conclusiones

Los aceros 304 utilizados presentaron susceptibilidad al (SCC), en su forma (TGSCC) con bajos grados de sensibilización y a la (IGSCC) con grados de sensibilización mayores a 0.5. El factor dominante para el tipo de agrietamiento fue el grado de sensibilización, más que el factor de intensidad de esfuerzos utilizado. Los tiosulfatos estimulan la disolución de las zonas empobrecidas de Cr en los límites de grano, aumentando la velocidad de agrietamiento y favoreciendo el (IGSCC) en materiales que presentan dichas zonas, es decir altos valores de (DOS). El Ruido Electroquímico en Potencial utilizado durante la prueba CB5, demostró que es una buena técnica para detección en línea de fenómenos de agrietamiento. Hubo una buena correlación entre los resultados obtenidos entre las tres técnicas.

Agradecimientos

Los autores agradecen al proyecto CA-103 2020-2022 del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares ININ, por su apoyo en la realización de este trabajo. Así mismo agradecen al laboratorio de Microscopía Electrónica del ININ.

Referencias

ASTM E-399 Standard Test Method for Linear-Elastic Plane-Strain Fracture Toughness of Metallic Materials. ASTM West Conshohocken, PA, USA. <https://doi.org/10.1520/E0399-22>.

ASTM E-647 Standard Test Method for Measurement of Fatigue Crack Growth Rates. Handbook of ASTM. West Conshohocken, PA, USA. <https://doi.org/10.1520/E0647-15E0>

Gomez-Duran, M., Macdonald D.(2003) Stress corrosion cracking of sensitized Type 304 stainless steel in thiosulfate solution: I. Fate of the coupling current. *Corrosion Science* 45, 1455-1471. [https://doi.org/10.1016/s0010-938x\(02\)00219-6](https://doi.org/10.1016/s0010-938x(02)00219-6)

Kearns, J. R., Scully, J. R., Roberge, P. R., Reichert, D. L., & Dawson, J. L. (Eds.). (1996). Electrochemical noise measurement for corrosion applications (Vol. 1277). ASTM International 3-35

Majidi, A.P. and Streicher, M. (1984). The Double Loop Reactivation Method for Detecting Sensitization in AISI 304 Stainless Steels. *Corrosion*, 40, 584-593. <https://doi.org/10.5006/1.3581921>

Sedricks J. A and Syrett B. C. (1995) Corrosion Testing Made Easy: Stress Corrosion Cracking Test Methods. Sedricks J. A and Syrett B. C. Edits. NACE Houston TX USA.

Watanabe, Y., & Kondo, T. (1998). Current and potential fluctuation characteristics in IGSCC processes of stainless steels. NACE - International Corrosion Conference Series, 1998-March. San Diego Ca, USA.

Wells, D. B., Stewart, J., Davidson, R., Scott, P. M., & Williams, D. E. (1992). The mechanism of intergranular stress corrosion cracking of sensitized austenitic stainless steel in dilute thiosulphate solution. *Corrosion science*, 33, 39-71. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(92\)90017-W](https://doi.org/10.1016/0010-938X(92)90017-W)