

UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTIN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA
“Profesor Jorge A. Sábato”

**Aplicación de la técnica de emisión acústica al
estudio de propagación de fisuras por
corrosión bajo tensión**

Ing. Patricia Alejandra Lapitz

Directores

Dra. M. Graciela Alvarez

Dr. José E. Ruzzante

Tesis para optar al título de Doctor en Ciencia y Tecnología de Materiales

República Argentina

Diciembre 2004

A Catalina

AGRADECIMIENTOS

- ✧ Mi agradecimiento a la Dra. Graciela Alvarez por la dirección y la paciencia a lo largo de este trabajo.
- ✧ Al Dr. José Ruzzante por la co-dirección y junto a él al Grupo de Ondas Elásticas.
- ✧ Mi eterna gratitud a los integrantes del laboratorio de Cinética Electroquímica, con quienes además de compartir lo laboral, me brindaron su cálida amistad. Gracias.
- ✧ Al Dr. José Galvele por su incondicional guía e impulso en el logro de esta meta.
- ✧ Mi agradecimiento a los integrantes de la Unidad de Actividad Materiales por la ayuda y colaboración brindada permanentemente.
- ✧ A Adriana y Sara, por la buena predisposición en el área de Microscopía Electrónica.
- ✧ A Claudio Lafont quien colaboró con su ayuda y sus consejos para la elaboración del material utilizado en el presente trabajo.
- ✧ A la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica por haber financiado el trabajo.
- ✧ Al Instituto J. Sábato, especialmente a la Dra. Alicia Sarce, por la permanente preocupación por sus alumnos.
- ✧ A la Comisión Nacional de Energía Atómica por brindar las instalaciones para realizar esta tesis.

RESUMEN

La corrosión bajo tensión es un fenómeno por el cual algunos materiales expuestos a la acción simultánea de un medio corrosivo y de tensiones mecánicas de tracción, desarrollan fisuras que se propagan a través del material a niveles de tensión inferiores a la tensión de fluencia, con el consiguiente detrimento en la resistencia mecánica y la vida útil del componente afectado. Desde 1919 hasta la fecha se han formulado una gran cantidad de teorías para explicar el fenómeno de corrosión bajo tensión. Sin embargo, ninguna de ellas ha sido satisfactoria para explicar la gran variedad de sistemas material/medio corrosivo en que se ha observado la fisuración por corrosión bajo tensión ni capaz de predecir las condiciones bajo las cuales aparecerán nuevos casos.

La técnica de emisión acústica se basa en la detección de las ondas elásticas producidas por la aparición o crecimiento de un defecto en un material. Presenta frente a otras técnicas, la ventaja que la información acerca de la existencia de un posible defecto se recoge en tiempo real, según este se genera y/o propaga, permitiendo analizar el comportamiento dinámico del defecto. Una ventaja adicional es que no es necesario localizar previamente el defecto. Existen numerosos trabajos en la literatura en los que se utiliza esta técnica en laboratorio para detectar la iniciación y propagación de fisuras originadas por corrosión bajo tensión, corrosión fatiga y fragilización por hidrógeno en diversos aceros y aleaciones no ferrosas.

El presente trabajo se orientó a caracterizar la respuesta en emisión acústica durante la propagación de fisuras de corrosión bajo tensión en diferentes aleaciones y diversos medios corrosivos para adquirir conocimientos sobre la relación entre la respuesta de dicha técnica y la modalidad de propagación de las fisuras en cada uno de los sistemas estudiados.. Asimismo, se espera que estos conocimientos contribuyan a dirimir las discrepancias existentes entre los diversos mecanismos propuestos para explicar el proceso de corrosión bajo tensión respecto al carácter continuo o discontinuo

de la propagación de las fisuras. A tal fin se estudiaron y analizaron las diferentes posibles fuentes de actividad acústica que pueden ser detectadas durante los ensayos de corrosión bajo tensión.

Se ensayaron sistemas en los que un material presenta corrosión bajo tensión intergranular (IGSCC) y sistemas en los que para el mismo material la corrosión bajo tensión es transgranular (TGSCC).

Los sistemas estudiados fueron:

- a) Latón- α en solución de NaNO_2 1M, pH de solución, a diferentes potenciales (0,10; 0,13; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30 y 0,40 V_{enh}) (TGSCC).
- b) Latón- α en solución de Mattsson (CuSO_4 0,05 M + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1M) , pH 6,5, al potencial de equilibrio de cobre con sus iones en solución (IGSCC).
- c) Acero inoxidable austenítico AISI 304 templado en solución de HCl 1M + NaCl 1M, a 0,09 V_{enh} (TGSCC).
- d) Acero inoxidable austenítico AISI 304 sensitizado en solución de HCl 1M + NaCl 1M, a 0,09 V_{enh} (IGSCC).
- e) Aleación policristalina Ag-15Au en solución KCl 1M, a 0,50 V_{enh} (IGSCC).
- f) Aleación policristalina Ag-15Au en solución HClO_4 1M a 0,90 V_{enh} (IGSCC).
- g) Aleación monocristalina Ag-10Au en solución KCl 1M, a 0,50 V_{enh} (TGSCC).

Se utilizaron técnicas estadísticas como ANOVA y distribución de amplitud, las cuales fueron útiles para interpretar los parámetros de las señales de emisión acústica y poder discriminar entre los diferentes procesos que dieron origen a dichas señales durante los ensayos de corrosión bajo tensión.

Los resultados principales de este trabajo fueron:

- 1) En las condiciones experimentales utilizadas en el presente trabajo, fue posible separar las señales de emisión acústica provenientes de los ensayos de corrosión bajo tensión de las señales de emisión acústica generadas por otros procesos que puede ocurrir simultáneamente (corrosión localizada, disolución del metal, desarrollo de

picaduras, ruptura de películas superficiales, evolución de burbujas) sobre la superficie metálica a través de la selección del umbral de la misma.

2) En las condiciones experimentales utilizadas en el presente trabajo, la actividad acústica registrada durante la propagación de una fisura de corrosión bajo tensión transgranular en una aleación policristalina es varios ordenes de magnitud más alta que la actividad acústica registrada durante la propagación en el mismo material de una fisura de corrosión bajo tensión intergranular o durante la propagación de una fisura de corrosión bajo tensión transgranular en una aleación monocristalina.

3) Los valores medio de los parámetros amplitud, duración y tiempo de subida de las señales de emisión acústica registradas durante la propagación de una fisura por corrosión bajo tensión transgranular, en una aleación policristalina son comparables a los de las señales registradas durante la propagación de una fisura por corrosión bajo tensión intergranular. Asimismo, los valores de dichos parámetros no tienen diferencias significativas con los correspondientes a las señales registradas durante la propagación de una fisura de corrosión bajo tensión transgranular en una aleación monocristalina.

4) El análisis estadístico del parámetro amplitud de la respuesta en emisión acústica registrada durante la ruptura por corrosión bajo tensión de los distintos materiales en diferentes medios corrosivos, indica que sería el mismo proceso el que genera emisión acústica en el transcurso del avance de fisuras con distinta morfología de fisuración.

5) La actividad de emisión acústica registrada durante los ensayos de corrosión bajo tensión transgranular e intergranular, fueron atribuidas al desgarro mecánico de los ligamentos que quedan detrás del frente de la fisura cuando ésta se propaga en forma continua en el material.

ABSTRACT

Stress corrosion cracking (SCC) is a process of environmentally induced cracking, by which a ductile material when exposed to a corrosive medium, and subjected to tensile stresses, fails at stress values well below their mechanical resistance. SCC appeared as a result of the simultaneous action of a corrosive environment and a tensile stress. Since 1919, numerous mechanisms have been suggested for stress corrosion cracking of metals, but no one so far has received general acceptance.

Acoustic emission (AE) is a transient elastic wave generated by a rapid release of energy within a material. The energy release is produced when a crack initiates or propagates in materials as a result of being subjected to stress. Since AE provides a unique method of recognizing when and where localized corrosion is taking place, it can be used as a tool to detect and continuously monitor corrosion failures in many components. There are several studies, which demonstrate the potential usefulness of acoustic emission as a technique to detect initiation and growth of cracks induced by SCC, corrosion fatigue or hydrogen embrittlement

The present work was aimed to characterize the response in acoustic emission during SCC propagation. For that purpose, all possible acoustic emission sources were identified and characterized in order to discriminate the signal caused by stress corrosion cracking. The differences between the acoustic emission signals generated by transgranular and intergranular SCC were also analyzed.

The following systems were studied:

- a) Yellow brass in a 1M NaNO₂ solution, at different potentials (0.10, 0.13, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30 and 0.40 V_{nhe}).
- b) Yellow brass in a Mattsson's solution (0.05 M CuSO₄ plus 1M (NH₄)₂SO₄), pH 6.5, at the equilibrium potential of copper in the solution of cupric ions.

- c) Sensitized austenitic stainless steel type AISI 304 in a 1M HCl plus 1M NaCl solution, at 0.09 V_{nhe} .
- d) Quenched austenitic stainless steel type AISI 304 in a 1M HCl plus 1M NaCl solution, at 0.09 V_{nhe} .
- e) Polycrystalline Ag-15Au alloy in a 1M KCl solution, at 0.50 V_{nhe} .
- f) Polycrystalline Ag-15Au alloy in a 1M HClO₄ solution, at 0.90 V_{nhe} .
- g) Ag-10Au single crystals in a 1M KCl solution, at 0.50 V_{nhe} .

ANOVA statistical test and analysis of the amplitude distribution were used to analyze and to discriminate the origin of the acoustic emission signals generated during stress corrosion cracks propagation.

The main conclusions that can be drawn from the present work were:

1) The acoustic emission signal generated by SCC propagation can be distinguished from signals originated by other processes simultaneously occurring on the metal surface (localized corrosion, metal dissolution, breakdown and repair of surface films, gas bubbles evolution) by setting the proper A.E. threshold value.

2) The A.E. activity during the propagation of transgranular SCC in a polycrystalline alloy is various orders of magnitude higher than the A.E. activity during the intergranular SCC propagation or the transgranular SCC propagation in a single crystal.

3) The mean value of the amplitude, duration and rise-time of the AE signals registered during the propagation of transgranular SCC in a polycrystalline alloy are similar to the A.E. parameters of the signals registered during the propagation of intergranular SCC. Likewise, the signals registered during transgranular SCC propagation in single crystals are also found to have similar values of the AE parameters.

4) The statistical analysis of the mean value of the amplitude shows that in all the systems studied the AE: signals generated during SCC propagation are originated by the same process.

5) The acoustic emission activity observed during the transgranular and intergranular SCC cracks propagation was associated with the mechanical tearing of the metallic ligaments left behind by the propagating crack.

INDICE

CAPÍTULO I – INTRODUCCIÓN	1
1.1. Corrosión bajo tensión	2
1.1.1 Definición	2
1.1.2 Clasificación	3
1.1.3 Antecedentes	5
1.1.4 Determinación de la susceptibilidad a corrosión bajo tensión	9
1.1.4.1 Métodos de ensayo	10
1.1.4.2 Ensayos de carga constante y deformación constante	10
1.1.4.3 Ensayos de velocidad de deformación constante	13
1.1.4.4 Ensayos con probetas prefisuradas	14
1.1.4.5 Otros ensayos	16
1.1.5 Parámetros utilizados para cuantificar la corrosión bajo tensión	17
1.1.6 Variables que influyen sobre la susceptibilidad a corrosión bajo tensión	18
1.1.6.1 Potencial de electrodo	18
1.1.6.2 Composición del medio corrosivo	19
1.1.6.3 Composición y estado metalúrgico de la aleación	21
1.1.7 Mecanismos de corrosión bajo tensión	22
1.1.7.1 Propagación continua de fisuras	24
1.1.7.2 Propagación discontinua de fisuras	28
1.1.7.3 Movilidad superficial	31
1.2. Emisión acústica	36
1.2.1. Antecedentes	37
1.2.2. Aplicación de la técnica de emisión acústica	37
1.2.3. Propagación de la señal de emisión acústica	38
1.2.4. Equipamiento	40
1.2.4.1 Sensores	42
1.2.4.2 Indicadores de actividad – parámetros	44
1.2.5. Fuentes de emisión acústica	47

1.2.5.1 Emisión acústica aplicada al estudio y seguimiento de los procesos de corrosión	48
1.2.5.2 Aplicada a corrosión bajo tensión	54
1.2.5.3 Resumen del estado actual del conocimiento	60
1.3. Objetivo del trabajo	62
 CAPITULO II – METODO EXPERIMENTAL	 63
2.1. Criterio de selección de los sistemas a estudiar	64
2.1.1. Aleaciones de cobre	64
2.1.1.1 Soluciones amoniacales	65
2.1.1.2 Soluciones de nitritos	67
2.1.2. Acero inoxidable austenítico tipo AISI 304	69
2.1.3. Aleación Ag-Au	72
2.1.3.1 Alambres de aleación Ag-15Au	72
2.1.3.2 Monocristales de aleación Ag-10Au	73
2.2. Preparación de los materiales	73
2.2.1. Materiales	73
2.2.1.1 Aleación de cobre	73
2.2.1.2 Acero inoxidable austenítico tipo AISI 304	76
2.2.1.3 Aleación Ag-Au	77
2.2.2. Soluciones	78
2.3. Propiedades mecánicas	79
2.3.1. Máquina de tracción	79
2.3.2. Curvas de tensión-deformación	79
2.3.3. Ensayos de tracción al aire	80
2.4. Ensayos de tracción en medio corrosivo	81
2.4.1. Celdas de tracción	82
2.4.2. Determinación de la velocidad de propagación de fisuras	84
2.4.3. Control del potencial	85
2.5. Equipo de emisión acústica	86
2.5.1. Sensores y preamplificadores	86

2.5.2. Equipo de emisión acústica	87
2.5.3. Programa de adquisición de la señal emisión acústica	87
2.5.4. Formato de los datos	90
2.6. Programa de adquisición de datos	91
 CAPÍTULO III – RESULTADOS	 93
3.1. Estudio de las señales provenientes del estudio del ruido mecánico	94
3.2. Estudio de señales provenientes de procesos que pueden tener lugar sobre la superficie del material	96
3.2.1 Sistema: Latón- α en solución de NaNO_2 1M – Fleje	99
3.2.2 Sistema: Latón- α en solución de NaNO_2 1M – Alambre	100
3.2.3 Sistema: Latón- α en solución de Mattsson – Fleje	101
3.2.4 Sistema: Latón- α en solución de Mattsson – Alambre	102
3.2.5 Sistema: Acero inox. tipo AISI 304 en solución HCl 1M + NaCl 1M	103
3.2.6 Sistema: Ag-15Au policristalino en solución KCl 1M	105
3.2.7 Sistema: Ag-10Au monocristalino en solución KCl 1M	106
3.2.8 Sistema: Ag-15Au policristalino en solución HClO_4 1M	107
3.3. Ensayo de tracción en medio inerte	108
3.3.1. Latón- α – Fleje	108
3.3.2. Latón- α – Alambre	110
3.3.3. Acero inox. austenítico AISI 304 – Templado y sensitizado	114
3.3.4 Aleación policristalina Ag-15Au	118
3.4. Ensayo de corrosión bajo tensión	121
3.4.1 Sistema: Latón- α en solución de NaNO_2 1M– Fleje	121
3.4.2 Sistema: Latón- α en solución de NaNO_2 1M– Alambre	129
3.4.3 Sistema: Latón- α en solución de Mattsson – Fleje	146
3.4.4 Sistema: Latón- α en solución de Mattsson – Alambre	153
3.4.5 Sistema: Acero inox. AISI 304 templado en HCl 1M + NaCl 1M	160
3.4.6 Sistema: Acero inox. AISI 304 sensitizado en HCl 1M + NaCl 1M	166
3.4.7 Sistema: Aleación Ag-15Au policristalino en solución KCl 1M	172
3.4.8 Sistema: Aleación Ag-10Au monocristalina en solución KCl 1M	176
3.4.9 Sistema: Aleación Ag-15Au policristalina en solución HClO_4 1M	181

CAPÍTULO IV – DISCUSIONES	185
4.1 Estudio de señales provenientes de procesos que pueden tener lugar sobre la superficie del material	185
4.2 Señales de emisión acústica generadas por la aplicación del potencial de trabajo	188
4.3 Deformación elástica y plástica	192
4.4 Ensayos de corrosión bajo tensión	196
4.4.1 Material: Latón- α	197
4.4.2 Material: Acero inoxidable austenítico AISI 304	208
4.4.3 Material: Aleación Ag-Au	217
4.4.4 Comparación general entre las diferentes morfologías de fisuración	223
4.5 Conclusiones parciales	228
4.6 Aplicación de métodos estadísticos en emisión acústica	230
4.6.1 Test de Hipótesis	230
4.6.2 Ley Potencial	232
4.6.3 Análisis estadístico de la amplitud de los eventos registrados en ensayos electroquímicos	232
4.6.3.1 Test ANOVA	232
4.6.3.2 Ley Potencial	238
4.6.4 Análisis estadístico del parámetro amplitud a ensayos en medio inerte	240
4.6.4.1 Test ANOVA	240
4.6.4.2 Ley Potencial	243
4.6.5 Análisis estadístico de la distribución del parámetro amplitud en ensayos de corrosión bajo tensión	245
4.6.5.1 Ley Potencial	245
4.7 Conclusiones parciales	249
4.8 Mecanismos	250
4.8.1 Mecanismos de fractura frágil. Propagación discontinua de fisuras	251
4.8.2 Mecanismo de movilidad superficial. Propagación continua de fisuras	255
4.8.3 Ruptura de ligamentos	257
4.9 Conclusiones parciales	260
CAPÍTULO V – CONCLUSIONES	262
APÉNDICE	A1

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

La corrosión puede definirse como la relación química o electroquímica de un metal o aleación con su medio circundante con el consiguiente deterioro de sus propiedades.

Los procesos de corrosión se han clasificado recurriendo a criterios muy variados: a) Por la morfología del ataque (ataque uniforme, ataque localizado, ataque intergranular, etc.); b) por el medio que lo produce (corrosión por ácidos, corrosión por sales fundidas, corrosión atmosférica, corrosión de estructuras enterradas, etc.); c) por las condiciones físicas que lo motivan (corrosión por cavitación, por corrientes vagabundas, etc.). La **figura 1** muestra esquemáticamente la clasificación de los distintos tipos de corrosión según la morfología del ataque [1].

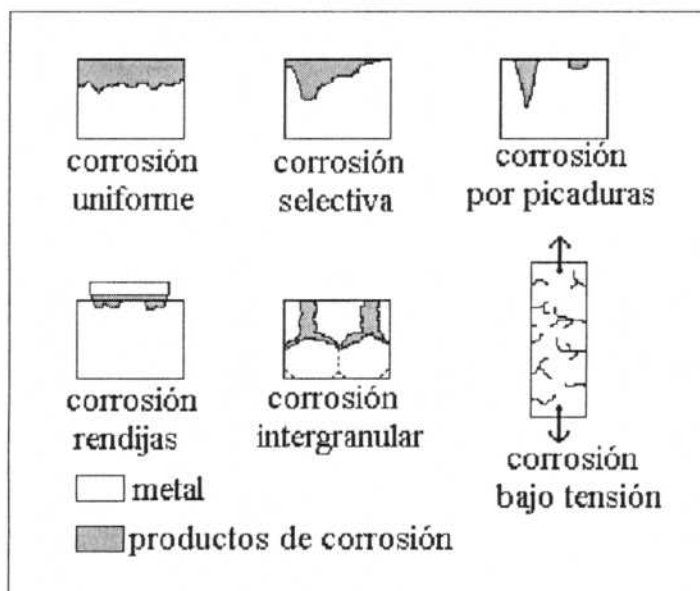


Figura 1 – Representación esquemática de los distintos tipos de corrosión de acuerdo con la morfología del ataque (J.R. Galvele, [1]).

1.1. Corrosión bajo tensión

1.1.1 Definición

El fenómeno de agrietamiento por corrosión bajo tensión (CBT) ("*stress corrosion cracking, SCC*") ocurre cuando un material está sometido simultáneamente a la acción de un medio corrosivo y a tensiones mecánicas de tracción. Se caracteriza por la aparición de grietas que avanzan en dirección aproximadamente normal a la de aplicación de la tensión, causando la ruptura del material a valores de tensión muy inferiores a los de diseño. La velocidad de propagación de la fisura varía en cada caso, y lo hace a velocidades que van desde valores tan bajos como 10^{-11} m.s⁻¹, hasta valores que pueden llegar a ser de varios milímetros por hora, lo que evidencia la gravedad del problema.

Se trata del problema más grave del grupo de fenómenos de corrosión en el que participan conjuntamente factores de tipo mecánico y electroquímico, no sólo porque el importante deterioro que ocasiona en elementos estructurales no guarda relación con la cantidad de material disuelto, sino también por lo relativamente habitual de su aparición.

Para la aparición del fenómeno de corrosión bajo tensión es necesario que se verifiquen simultáneamente tres condiciones:

- a) Presencia de tensiones mecánicas de tracción, aplicadas o residuales.
- b) Material susceptible al agrietamiento. Esta circunstancia viene determinada por variables de tipo metalúrgico, como la composición de la aleación, la microestructura, el tamaño de grano, ó haber estado sometido a radiación, etc.
- c) El material debe estar en contacto con un medio agresivo.

La confluencia de estas circunstancias marca, como se muestra esquemáticamente en la **figura 2**, el riesgo de aparición del fenómeno.

Respecto a la primera condición, es preciso decir que no es necesario que se trate de una tensión aplicada cuando la aleación forma parte de un elemento estructural, pues es suficiente la existencia de tensiones internas de carácter residual derivadas del proceso de conformación del material, de su historia térmica, o que se hayan inducido durante la instalación y el acoplamiento de los distintos constituyentes del dispositivo.

La condición de susceptibilidad se refiere fundamentalmente a la posibilidad de que, a través de distintos mecanismos, el material pueda fragilizarse localmente.

La **tabla I** muestra algunos de los medios agresivos para materiales clásicos [2].

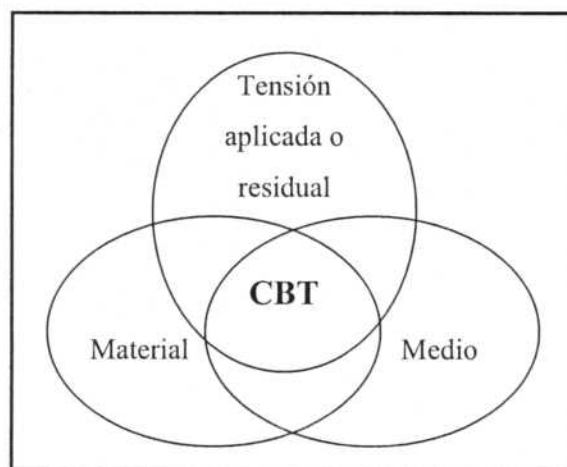


Figura 2 – Esquema que representa las condiciones necesarias para que se dé el fenómeno de agrietamiento por corrosión bajo tensión CBT (*E. Huerta, [2]*).

1.1.2 Clasificación

Existen varias clasificaciones posibles para fisuración por CBT, pero una de la más utilizada es la basada en el camino de fisuración, a saber:

Fisuración por CBT Transgranular: Las fisuras se propagan atravesando los granos. Varios autores indican que las superficies de fractura están compuestas de facetas correspondientes a planos cristalinos, aunque esta es una cuestión aún no resuelta [3]. Por

otra parte, aún si la propagación fuera a través de planos cristalinos, se han informado distintos planos de fractura para sistemas similares.

Fisuración por CBT Intergranular: Las fisuras se propagan por los bordes de grano. Como se mencionará en la sección §1.1.3, este tipo de fisuración fue el que históricamente primero se encontró. También se consideran dentro de este grupo las fisuras que avanzan por las superficies interfases entre dos fases, en aleaciones multifásicas, como por ejemplo en aceros dúplex austeníticos-ferríticos.

Tabla I – Medios agresivos en los que presentan corrosión bajo tensión los materiales metálicos de mayor aplicación (*E. Huerta [2]*).

<i>Aleación</i>	<i>Medios agresivos</i>
Aceros al carbono	Soluciones alcalinas, nitratos, amoníaco líquido anhidro, aminas, soluciones de cloruro férrico, mezclas de cloruro magnésico y fluoruro sódico, ácido sulfhídrico, etc.
Aceros inoxidable	Soluciones de cloruros o fluoruros, cloruros orgánicos húmedos, vapor de agua con cloruros, soluciones de sulfhídrico, ácido poliónicos, etc.
Aceros de alto límite elástico	Soluciones de cloruro sódico, atmósferas salinas o industriales, ácido sulfúrico, dicromato potásico, ácido fosfórico.
Aleaciones Al-Zn y Al-Mg	Aire húmedo y agua de mar.
Aleaciones de titanio	Cloruro sódico, bromuros, yoduros, óxidos de nitrógeno, ácido nítrico, gases tales como hidrógeno, cloro y bromo, ácido clorhídrico, vapores de metanol y aire húmedo.
Aleaciones de cobre	Soluciones o vapores de amoníaco, aminas, sulfuroso húmedo, soluciones de nitrato de cobre, etc.
Aleaciones de circonio	Alcohol yodado, soluciones de cloruro, soluciones de metanol con halógenos, ácidos halogenados, vapor de yodo, sales fundidas, ácido nítrico, soluciones de cloruro férrico.

1.1.3 Antecedentes

La primera observación sistemática y documentada de casos de corrosión bajo tensión vino con la revolución industrial. La utilización masiva de máquinas a vapor dio lugar a numerosas explosiones de calderas de acero bajo carbono, las cuales se fisuraban intergranularmente [4]. A este fenómeno se lo denominó “fragilización cáustica”, debido al pH elevado de los medios en los que ocurre. De acuerdo con Keating, entre 1865 y 1870 se informó de la explosión de 288 calderas en Inglaterra [4]. El pH alcalino se debía al hidróxido o carbonato de sodio agregado para evitar la corrosión, que formaba una capa pasivante sobre el acero. El problema se solucionó mediante el tratamiento químico del agua, el uso de colectores de vapor soldados y la modificación de los diseños. En la **figura 3** se muestra un colector de caldera luego de sufrir fragilización cáustica.

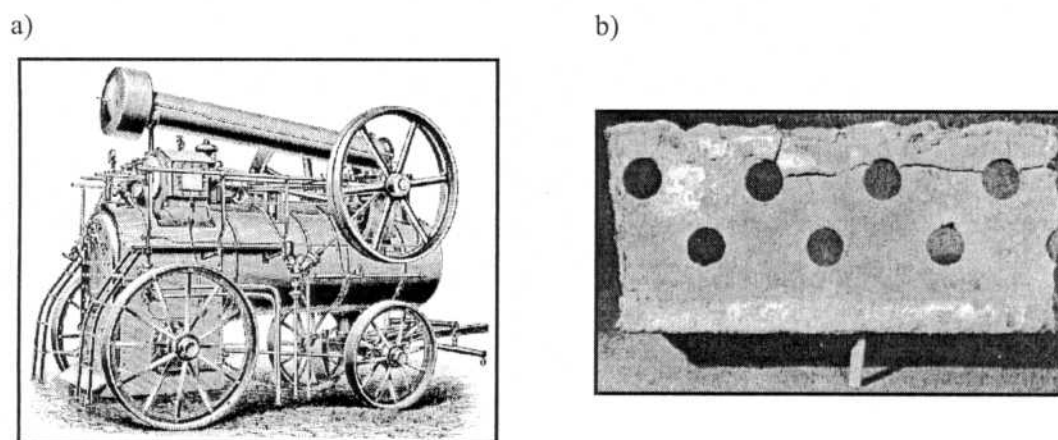


Figura 3 – a) Primeros casos estudiados sobre fragilización cáustica, b) Colector de caldera fisurado (G.P. Acock, [5]).

La corrosión bajo tensión de latones se observó por primera vez durante la guerra Boer [6], bajo la forma de fisuración de los casquillos de balas. Los casquillos eran almacenados en zonas cercanas a establos, lugares cálidos y húmedos, donde la reacción de compuestos de urea generaba una atmósfera amoniacal. La causa de la fisuración era la combinación de las tensiones residuales debidas al trabajo en frío durante la fabricación y la presencia de los iones amonio. Este fenómeno se ponía de manifiesto cuando las balas explotaban inadecuadamente, y fue denominado “*season cracking*”, debido a que la

aparición de las fisuras en los casquillos era similar a la de la madera estacionada ("seasoned"). En la **figura 4** se muestran cartuchos fisurados. El problema se resolvió relevando las tensiones del proceso de fabricación. En la actualidad se sabe que el ion amonio es uno de los agentes más agresivos para producir corrosión bajo tensión en los latones.

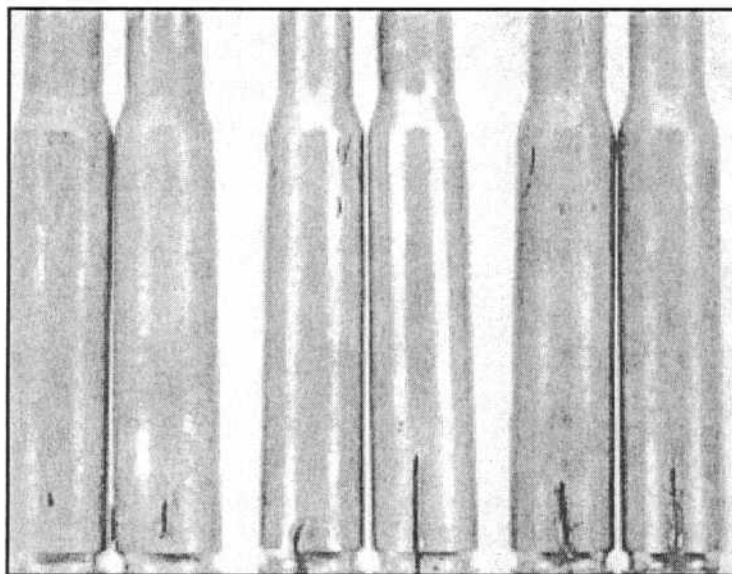


Figura 4 – Cartuchos de α -latón fisurados debido al “season cracking” por la presencia de ion amonio (H. Leidheiser, [6]).

El primer caso informado de corrosión bajo tensión transgranular ocurrió en aceros inoxidables austeníticos y data de 1937 [7]. El problema apareció en la industria cafetera, en máquinas de teñido, y en camisas de calentamiento a vapor. En 1940, Hodge y Miller sugirieron, acertadamente, que la causa de la fisuración era el cloruro [8] contenido en el agua de alimentación de las instalaciones. Sin embargo, en ese entonces la mayoría de los problemas de fisuración en aceros inoxidables se atribuían a la fatiga o fisuración de soldadura, y se creía que concentraciones de ppm de cloruros no podían causar corrosión bajo tensión en condiciones de servicio.

En 1953 se encontró por primera vez corrosión bajo tensión en titanio, en ácido nítrico fumante [9]. La investigación de la corrosión bajo tensión del titanio y sus aleaciones tuvo un gran impulso en la década del '60, durante el desarrollo del programa Apolo. El titanio y sus aleaciones, debido a su alta resistencia mecánica, alta resistencia a la corrosión y baja densidad, tuvieron una amplia utilización en el programa aeroespacial. Ya los proyectos Mercury y Gemini usaron titanio puro en partes estructurales, recipientes de presión, etc. Para el programa Apolo se necesitaba recipientes de presión con iguales prestaciones pero de mayor tamaño, para lo cual se desarrollaron aleaciones de titanio. Los recipientes de presión debían almacenar tres tipos de sustancias: propelentes, oxidantes y combustibles. El primer problema apareció con el oxidante, N_2O_4 . En 1960 se había determinado que el titanio puro no era susceptible a la corrosión bajo tensión en presencia del mismo. En 1964 se confirmaron los mismos resultados para la aleación elegida, Ti-6Al-4V. Sin embargo, en 1965 se empiezan a detectar fallas en menos de 30 días de exposición. La fisuración resultó de una mejora en la calidad del N_2O_4 . Uno de los dos proveedores del oxidante decidió en junio de 1964 mejorar la calidad del producto, reduciendo los niveles de impurezas de otros óxidos de nitrógeno mediante la inyección de oxígeno durante la fabricación. La presencia de oxígeno libre en el tetraóxido de nitrógeno en pequeñas proporciones inducía la corrosión bajo tensión [10]. El problema se solucionó incluyendo las impurezas en las especificaciones.

En 1966 apareció el segundo problema, con los recipientes para propelente. Para realizar pruebas de presión de recipientes de la aleación sin problemas de seguridad, se decidió utilizar alcohol en reemplazo del propelente hipergólico. Se presumía que el alcohol sería medio inerte. Inesperadamente encontraron corrosión bajo tensión en este medio [9].

Finalmente, podemos citar nuevamente el viejo problema de fisuración del latón ("*season cracking*") que se repite en el año 2001. En el laboratorio Europeo de Física de Partículas, ubicado en la frontera franco-suiza, donde se construye actualmente un gran colimador de hadrones ("*Large Hadron Collider LHC*"). Este instrumento tendrá un diámetro de 27 Km y se encuentra a 100 m de profundidad. El propósito es crear las

condiciones que existieron en un tiempo menor a un billonésimo de segundo después del “Big Bang”. El proyecto observará las colisiones de los protones, a través de un detector ATLAS.

Este detector incluye un espectrómetro de muones, el cual contiene un detector de muones. Un detector de muones consta de un mazo de tubos de aluminio dentro de una jaula de Faraday. Dentro de cada tubo de aluminio hay un alambre de W/Re y están llenos de un gas (93% Ar - 7% CO₂) presurizado a 3 atm.

La alimentación de este gas se realiza a través de pequeños tubos de latón. Para que la conexión sea hermética, se les realizó en el final de cada tubo un pandeado por deformación en frío. El total de los tubos fue 370.000.

Luego, la limpieza de los tubos se realiza con productos amoniacales y después del transporte se encontró que mucho de estos tubos desarrollaban corrosión bajo tensión (**figura 5**). Frente a este inconveniente se decidió cambiar el total de los 370.000 tubos de latón por acero inoxidable [11].

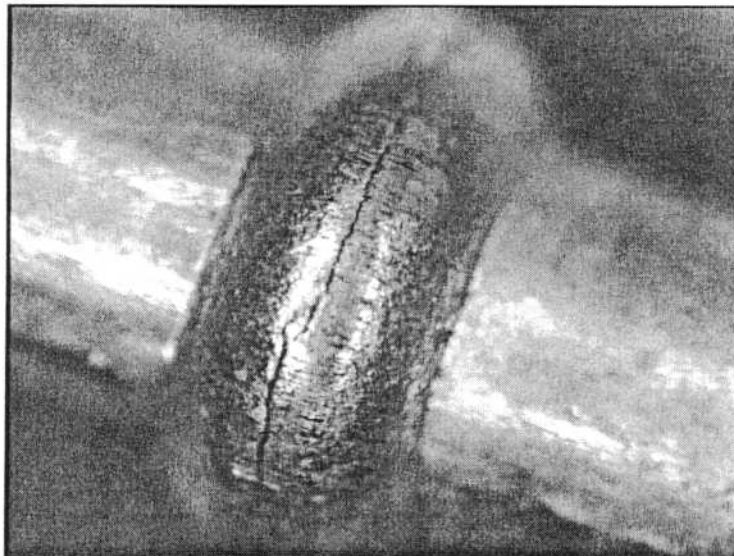


Figura 5 – Corrosión bajo tensión en tubos de latón en el LHC. (G. Herten [11]).

Este inconveniente podía ser evitado mediante un tratamiento térmico a los tubos de latón para relevar las tensiones por el trabajo en frío [12] y mejoras en el sistema de enjuague posterior a la limpieza.

Estos son sólo algunos de los importantes eventos que contribuyen al avance del conocimiento de la corrosión bajo tensión, o al menos a la identificación de los sistemas en que ocurre.

1.1.4 Determinación de la susceptibilidad a corrosión bajo tensión

Existen diferentes tipos de ensayo, siendo asimismo diferentes las variables que se controlan. Entonces, para describir un ensayo que cuantifique la susceptibilidad a corrosión bajo tensión, es necesario especificar la variable que se controla y, simultáneamente, para caracterizar la susceptibilidad, especificar la variable que se mide.

La variable de control asociada a muchos ensayos es mecánica, si bien la configuración particular del ensayo puede tener un efecto importante sobre las condiciones que predominan en el entorno de la punta de la fisura, traduciéndose indirectamente en un control de variables químicas, micromecánicas, etc. También se puede mantener la variable mecánica constante y modificar otras variables del sistema.

A continuación se describirán brevemente los distintos tipos de ensayos que se usan más comúnmente para determinar susceptibilidad a corrosión bajo tensión, incluyendo las variables mecánicas asociadas y las variables usadas para caracterizar la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión en cada uno de ellos. Finalmente, se describirá el efecto que pueden tener distintas variables, tanto mecánicas como ambientales y metalúrgicas, sobre la susceptibilidad a corrosión bajo tensión.

1.1.4.1 Métodos de ensayo

Históricamente se han identificado las fallas en servicio por corrosión bajo tensión con cargas de tensión sostenidas. Por este motivo los ensayos de corrosión bajo tensión con cargas estáticas son los primeros que se desarrollaron. Estos son los ensayos a carga constante y a deformación constante, en probetas lisas o entalladas. Durante la década del '60 aparecieron dos técnicas de ensayo aceleradas. La primera utiliza deformación a velocidad constante. La segunda utiliza muestras prefisuradas e involucra un análisis de los resultados mediante conceptos de mecánica de fractura. Se ha reconocido en general que estos dos últimos tipos de ensayo dan resultados más rápidos y reproducibles gracias a que minimizan la incidencia del tiempo de iniciación t_i en el tiempo total de ensayo [14].

Sin embargo, a menudo estas dos técnicas de ensayo producen fisuras en condiciones en las que no se detecta corrosión bajo tensión en los ensayos anteriores. Por eso se suelen considerar como ensayos más severos. La relación entre distintos tipos de ensayo se discute en [13], entre otros.

1.1.4.2 Ensayos de carga constante y deformación constante

En el ensayo de carga constante se aplica una carga externa determinada y fija, a probetas con una configuración geométrica particular. En los ensayo a deformación constante lo que se impone es la deformación entre ciertos puntos de la probeta. Las variables mecánicas son la carga y la deformación aplicadas, respectivamente.

Muchas probetas usualmente utilizadas en los ensayos a carga constante también se pueden utilizar en ensayos a deformación constante, y viceversa. A diferencia de lo que ocurre en los ensayos a carga constante, en los ensayos con deformación constante, la carga remota disminuye cuando se propaga la fisura.

En ensayos de deformación constante las fisuras pueden no propagarse hasta alcanzarse la ruptura de la probeta, especialmente cuando no hay una única fisura y el

arreglo de fisuras distribuye la relajación de las tensiones. Para niveles de tensión cercanos al mínimo, la comparación de ambos tipos de ensayo es dificultosa.

Históricamente, los sistemas de tracción más utilizados fueron los que flexionaban la probeta. Sin embargo, el estado de tensiones es mucho más complicado que en tensión uniaxial [15]. Sobre la superficie convexa el esfuerzo es de tracción, y sobre la cóncava de compresión, con un gradiente que depende de la geometría. A medida que la fisura se propaga hay una redistribución del gradiente de tensiones diferente a la de un ensayo de tracción uniaxial.

Los distintos grupos de probetas para ensayos estáticos son: probetas para deformación elástica, probetas para deformación plástica y probetas para tensiones residuales.

Probetas para ensayos con deformación elástica: Hay diversas variables de este tipo de ensayo, entre las que se pueden mencionar las vigas flexionadas y los anillos en C, que se muestran en las **figuras 6 y 7**, respectivamente. Los más versátiles son los ensayos de tracción uniaxial, entre otras cosas porque permite comparar datos de corrosión bajo tensión con propiedades mecánicas convencionales obtenidas en medio inerte.

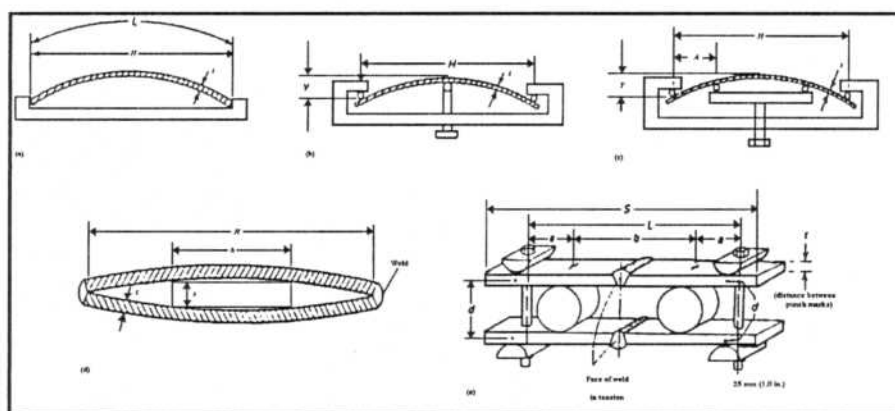


Figura 6 – Configuraciones para ensayos de viga flexionada. (a) Flexión en dos puntos, (b) Flexión en tres puntos, (c) Flexión en cuatro puntos, (d) Doble viga soldada y (e) Doble viga cargada por pernos.

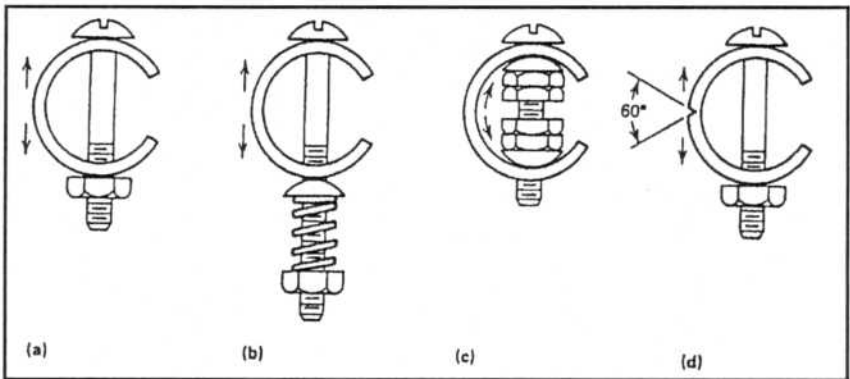


Figura 7 – Configuraciones para ensayos de anillo en C. (a) Deformación constante, tracción en la cara externa, (b) Carga constante, tracción en la cara externa, (c) Deformación constante, tracción en la cara interna y (d) Anillo con entalla.

Ensayos con deformación plástica: estos ensayos son convenientes cuando se requiere de ensayos acelerados. Además, es fácil realizar ensayos múltiples con este tipo de probetas. Dado que es difícil conocer con precisión el estado de tensiones, se usan principalmente como ensayos comparativos entre sistemas similares, por ejemplo para estudiar el efecto de la composición de la solución, o del estado metalúrgico, sobre la susceptibilidad a corrosión bajo tensión. Los resultados sólo tienen validez para ser comparados con ensayos del mismo tipo. En la **figura 8** se muestran las probetas más típicas utilizadas en estos ensayos, probetas flexionadas en U.

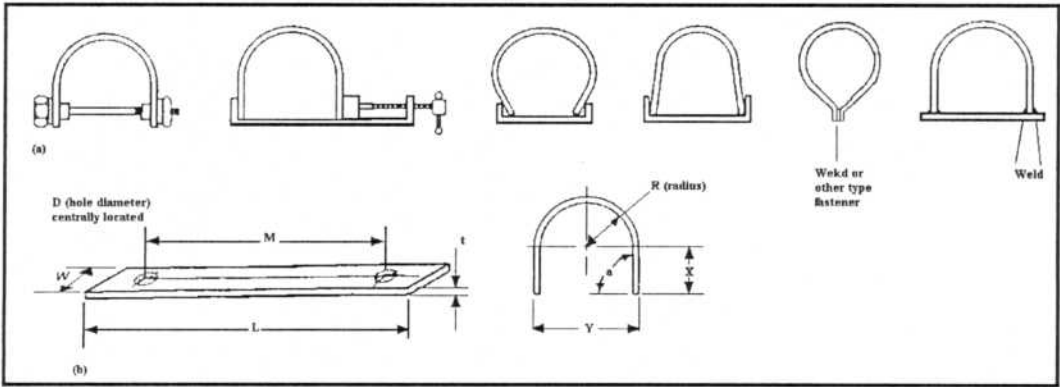


Figura 8 – Configuraciones para ensayos de flexión en U. (a) Deformación constante, tracción en la cara externa. (b) Carga constante, tracción en la cara externa.

1.1.4.3 Ensayos a velocidad de deformación constante

Este método de ensayo derivó del trabajo de Coleman y col. [17], quienes utilizaron una velocidad de carga $\sigma = d\sigma / dt$ constante para determinar la tensión σ_c a la cual aparecían las fisuras. Este estudio lo realizaron sobre dos sistemas: Acero inoxidable de grado comercial tipo 304, en solución de $MgCl_2$ a $150^\circ C$ y en una aleación obtenida en el laboratorio de Mg-Al (5,56 %w Al) en solución $NaCl$ 0,6 M + K_2CrO_4 0,1 M, a temperatura ambiente. Estos autores traccionaban a una dada velocidad $d\sigma / dt$ hasta distintos valores de carga σ , retiraban las muestras y las observaban. El valor de σ_c correspondía a la mínima tensión para la cual se observaban fisuras con bajo aumento. Parkins y col. [18], modificó este esquema traccionando las muestras hasta la ruptura, a velocidad de deformación constante. Se utilizan velocidades de deformación comprendidas entre 10^{-8} y $10^{-5} s^{-1}$, por lo cual estos ensayos se denominan comúnmente “*slow strain rate test*” (SSRT) o “*constant extension rate test*” (CERT). La técnica resulta sumamente ventajosa y simple en diversos aspectos, y a la vez confiable. La variable mecánica es la velocidad de deformación $\dot{\epsilon} = d\epsilon / dt$.

La innovación no sólo simplificaba el equipo de tracción sino que permitía en un único ensayo determinar la existencia o no de susceptibilidad a corrosión bajo tensión en las condiciones ensayadas. Los parámetros utilizados para cuantificar la susceptibilidad a corrosión bajo tensión a partir de estos ensayos están relacionados con la pérdida de ductilidad del material cuando sufre corrosión bajo tensión: Tiempo de ruptura, elongación a la ruptura, % de reducción en área. Los valores obtenidos en los ensayos son comparados con los valores de los mismos parámetros medidos en ensayos de tracción efectuados en las mismas condiciones experimentales en un medio inerte. Originalmente, el ensayo estaba destinado a la evaluación comparativa de susceptibilidad mediante la medición de reducción de área, cambiando la composición y estructura de aleaciones, parámetros electroquímicos, etc. al igual que en los de carga y deformación constante. Sus principales ventajas aparentes eran la severidad y reproducibilidad.

Sin embargo, luego se encontró que la técnica experimental daba también valores reproducibles de velocidad de propagación de fisuras V_p , medida como la longitud de la fisura más larga (L_{fis}) dividida por el tiempo total de ensayo (t_{rupt})

$$\overline{V_p} = \frac{L_{fis}}{t_{rupt}}, \quad (1)$$

A pesar de que esta velocidad es evidentemente un promedio, ya que ese puede expresar como

$$V_p = \frac{\int_0^{t_{rupt}} V_p(t) dt}{t_{rupt}}. \quad (2)$$

La posibilidad de correlacionar las velocidades de propagación medidas en tracción lenta, con densidades de corriente aumentó la aplicabilidad de la técnica [19,20].

En estos ensayos se pueden utilizar probetas lisas, o entalladas cuando se pretende localizar la fisuración. Se han utilizado probetas planas, cilíndricas o de otras secciones. Se puede utilizar una longitud calibrada, aunque las probetas en forma de alambre también han demostrado ser adecuadas [1, 12, 14 y 24].

Cuando se utilizan probetas lisas, al inicio del ensayo la velocidad de deformación es la nominal, dado que la probeta se deforma uniformemente. Cuando se empieza a desarrollar las fisuras, la deformación se localiza alrededor de las mismas, y la velocidad de deformación local aumenta.

1.1.4.4 Ensayos con probetas prefisuradas

Estos ensayos son los más complicados de llevar a cabo, por la disposición experimental que se requiere. Las probetas que se utilizan tienen normalmente una entalla

seguida de una prefisura obtenida por fatiga, de manera de tener al comienzo del ensayo una fisura aguda y localizar la fisuración.

El análisis de los resultados utiliza los conceptos de la mecánica de fractura. Esta disciplina ya estaba en parte desarrollada en la década del '50, con grandes contribuciones de Irwin [25], entre otros. Irwin [25] reconoció que la complicada distribución de tensiones en el entorno de la punta de una fisura en un material elástico se podía caracterizar por tres cantidades escalares, las concentraciones de tensiones K_I , K_{II} y K_{III} . En el modo de tracción o de apertura, llamado modo I, se requiere especificar uno solo de los tres parámetros, K_I .

Brown inició la aplicación de la fractomecánica a la corrosión bajo tensión en la segunda mitad de la década del '60 [26], con la intención de tener una mejor caracterización de las tensiones a través de K_I . Una fisura que avanza con una dada velocidad actúa como un intensificador de tensiones y, por lo tanto, la tensión macroscópica aplicada no es una variable que refleje realmente el campo de tensiones en la punta de la fisura. La utilización de especímenes de geometría adecuada permite aplicar los conceptos de la mecánica de fractura para conocer el campo de tensiones existentes en el vértice de una fisura en avance. En este tipo de ensayos el objetivo final es determinar la velocidad de propagación de fisuras en función del parámetro K_I , que es el factor de intensidad de tensiones. Este parámetro se calcula según la expresión:

$$K_I = \alpha \sigma \sqrt{a} \quad (3)$$

donde: a es la profundidad de la fisura, σ la tensión nominal aplicada y α es un parámetro que depende de la geometría de la probeta. Como se mencionó anteriormente, este tipo de ensayo se realiza a partir de una prefisura existente, de manera que durante el ensayo sólo se tiene en cuenta la etapa que corresponde a la propagación de la fisura. En ausencia de un medio corrosivo existe un valor de K_I para el cual la probeta se fisura. Este valor crítico K_{IC} es propio de cada material. Por debajo de dicho valor de intensidad de tensiones la probeta no se fractura.

El mismo material expuesto a un medio corrosivo que produce la propagación de la fisura, se fractura para un valor de K_I inferior al valor crítico K_{IC} . Este nuevo valor crítico K_{ISCC} es el factor de intensidad de tensiones para la corrosión bajo tensiones y es función del medio corrosivo. Cuando el factor de intensidad de tensiones es inferior a K_{ISCC} no se observa propagación de fisuras.

1.1.4.5 Otros ensayos

Los ensayos mencionados son los más utilizados y se podrían llamar “de amplio espectro”. Existen sin embargo muchos otros tipos de ensayo, diseñados con objetivos más específicos, siempre orientados hacia la caracterización de la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión. Como ejemplos ilustrativos, vamos a mencionar los siguientes:

Ensayo de determinación de tensión mínima para iniciación de fisuración. Parkins y col., diseñaron un método para medir la tensión mínima $\sigma_{\min}$ y la deformación mínima $\epsilon_{\min}$ requeridas para iniciar fisuras [27-29]. El ensayo consiste en traccionar a velocidad constante probetas cónicas con un ángulo de conicidad pequeño, de manera que la tensión verdadera y la deformación verdadera varíen a lo largo de la longitud calibrada. La tensión verdadera se calcula fácilmente. Para la deformación verdadera en cada punto de la muestra los autores deducen una ecuación [29]. Ambas son funciones monótonas decrecientes del diámetro, y luego de la posición en la muestra. Interrumpiendo la tracción cuando ya existen fisuras, $\sigma_{\min}$ y $\epsilon_{\min}$ ocurren para el mayor diámetro donde se detectan fisuras. La comparación con ensayos interrumpidos a distintas deformaciones en probetas cilíndricas da resultados razonables [29].

Ensayos de pulsos de carga para medición de velocidad de propagación de fisuras instantáneas: esta técnica ha sido desarrollada para el estudio de la propagación de fisuras transgranulares, y consiste en la aplicación de una carga constante σ separados un tiempo Δt . Beavers y Pugh utilizaron por primera vez esta técnica para el estudio de la fisuración de latón almirantazgo en amoníaco [30].

1.1.5 Parámetros utilizados para cuantificar la corrosión bajo tensión

Se pueden utilizar distintos parámetros para cuantificar la susceptibilidad a corrosión bajo tensión. Históricamente se ha utilizado como principal el tiempo de falla (ó tiempo de fractura) t_f . También son muy utilizadas la reducción del área RA , la elongación a la ruptura ϵ_{rupt} , etc. De estudios completos de t_f en función de la carga aplicada σ se pueden obtener tensiones umbrales $\sigma_{min,SCC}$. Inclusive hay características morfológicas y fractográficas que han sido utilizadas para cuantificar el fenómeno. Por ejemplo se ha considerado la fracción de área frágil sobre la superficie de fractura $f_{frágil}$. Para poder comparar resultados aún entre distintos sistemas también se han utilizado cantidades relativas como índices de ductilidad, como por ejemplo $r = \epsilon_{rupt} (SCC) / \epsilon_{rupt} (\text{medio inerte})$ ó $r = t_f (SCC) / t_f (\text{medio inerte})$. En la **tabla II** se muestran algunas de las variables que se han utilizado para cuantificar la susceptibilidad a corrosión bajo tensión, junto con el criterio generalmente adoptado.

Tabla II – Variables que caracterizan la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión

Variable	La susceptibilidad a corrosión bajo tensión aumenta cuando la variable
Tiempo de falla – t_f	Disminuye
Carga máxima a la ruptura – UTS (“ultimate tensile strength”).	Disminuye
Deformación a la ruptura – ϵ_{rupt} .	Disminuye
Concentración de tensiones umbrales – K_{ISCC}	Disminuye
Reducción del área – RA	Disminuye
Fracción de área frágil – $f_{frágil}$	Aumenta
Longitud máxima de fisura – L_{fis} .	Aumenta
Tensión mínima de fisuración – $\sigma_{min,scc}$	Disminuye
Velocidad de propagación de fisuras – Vp ó CPR (“crack propagation rate”)	Aumenta

Las variables “de comparación” pueden ser muy útiles en aplicaciones, o en baterías de ensayos. Sin embargo, vale la misma apreciación que para los ensayos estáticos: estas variables no son las más adecuadas para el estudio de mecanismos. Dado que el objetivo principal en un estudio mecanístico es determinar el paso controlante de la velocidad, se deben considerar parámetros de la cinética de fisuración, como la velocidad de propagación de fisuras, o el tiempo de iniciación de fisuras si se asume que existen las etapas de iniciación y propagación y sólo se desea estudiar la primera.

1.1.6 Variables que influyen sobre la susceptibilidad a corrosión bajo tensión

La complejidad del fenómeno hace que en el estudio de la susceptibilidad a corrosión bajo tensión sean muchas las variables a tener en cuenta. Según el tipo de ensayo seleccionado, se pueden manejar las distintas variables.

1.1.6.1 Potencial de Electrodo

Los fenómenos electroquímicos son de fundamental importancia, por este motivo el potencial de electrodo tiene una fuerte influencia sobre la aparición de fisuras por corrosión bajo tensión. En muchos sistemas se observa un aumento o disminución de la susceptibilidad, expresada como tiempo de falla [31] o como la velocidad de propagación de fisuras [32], cuando se aplican potenciales anódicos o catódicos, respectivamente. En algunos sistemas también se puede inducir un aumento de la susceptibilidad a corrosión bajo tensión aumentando la polarización catódica por encima de un cierto límite [31].

La corrosión bajo tensión suele en general, presentarse en un ámbito particular de potenciales para un dado sistema. Por ejemplo, el potencial tiene un notable efecto sobre las películas que se forman sobre los algunos metales. Parkins y col. realizaron un amplio estudio acerca de la fisuración de aceros ferríticos en diversas condiciones [24] (incluyendo variaciones de pH, potencial, y en soluciones de fosfatos, carbonatos-bicarbonatos, y nitratos). Como resultado obtuvieron que había fisuración en los ámbitos de potencial en los cuales se formaba Fe_3O_4 , y no ocurría para potenciales mayores, donde la fase $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

era estable. En soluciones de nitrato, donde había fisuración para potenciales mayores a los de estabilidad del Fe_3O_4 , las fisuras se iniciaban siempre en picaduras, en el fondo de las cuales había Fe_3O_4 [33].

En algunos casos, sólo se ha encontrado corrosión bajo tensión para potenciales mayores que el potencial de picado. Por ejemplo Rebak y col. y Lapitz y col. encontraron que las aleaciones de Cu-Zn (con contenido de cobre mayor a 63%w) y cobre puro (99,99%w) en soluciones de NaNO_2 de distintas concentraciones y pH se requería picado para obtener corrosión bajo tensión [34]. Las fisuras se presentaban sólo en las regiones de la probetas donde había ruptura de la pasividad [35] (**figura 9**). También en aleaciones envejecidas de Al-Cu aparece corrosión bajo tensión a partir del potencial de picado [36].

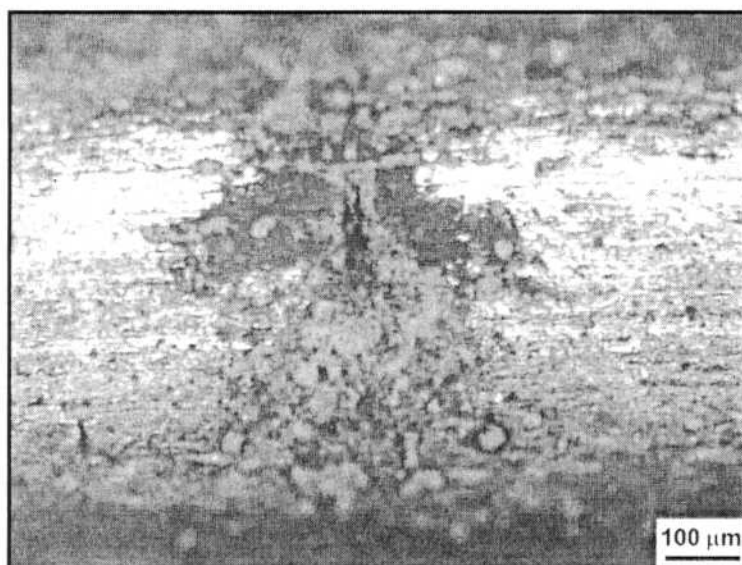


Figura 9 – Fisuras presentes sólo en aquellas zonas donde había ruptura de la pasividad (manchas oscuras). Cobre 99,99% en sol. NaNO_2 1 M pH=10. (P. Lapitz y col. [35]).

1.1.6.2 Composición del medio corrosivo

El fenómeno de corrosión bajo tensión para una aleación dada se ha observado en un número creciente de medios corrosivos. Sin embargo, es importante destacar que en todos los casos se deben dar ciertas condiciones para que se produzca la propagación de fisuras.

Esto significa que las velocidades de las reacciones que se producen en la punta de la fisura deben ser varios órdenes de magnitud superior a las velocidades de las reacciones que se producen sobre la superficie lateral de las mismas y la superficie del metal, de lo contrario se tendría condiciones de corrosión localizada. Es decir, que sobre la superficie debe dominar la cinética de repasivación, que permita la formación de una película protectora cuando ésta se rompe por efecto de la deformación.

Efecto de los aniones: Los aniones pueden participar en la formación de películas superficiales que inducirían corrosión bajo tensión. Este es el caso de aleaciones Ag-Pd [37] y Ag-Au [38] en halogenuros, donde se detecta corrosión bajo tensión por encima del potencial de formación del respectivo halogenuro de plata.

Modificación de la corriente de intercambio: Si en la solución está presente el catión del metal noble de una aleación que sufre corrosión bajo tensión, se puede acelerar la fisuración. Esto se ha observado en aleaciones Ag-Cd en soluciones de AgNO_3 y AgClO_4 [39-41]. También se ha observado que la adición de Cu^+ a soluciones amoniacales acelera la corrosión bajo tensión de latones, mientras que otros cationes metálicos como Zn^{2+} y Cd^{2+} no tienen efecto [42].

Efecto del pH: El pH puede modificar el potencial de picado (E_p), que en ocasiones se relaciona con la corrosión bajo tensión [34-35].

La **figura 10** muestra el efecto de modificación del valor de pH entre 10-12, de una solución de NaNO_2 1 M, sobre el potencial de ruptura del latón 63-37 y del cobre puro. Se observa que el aumento de pH produce un desplazamiento del potencial de picado hacia valores más altos. El potencial de repasivación también aumenta con el pH.

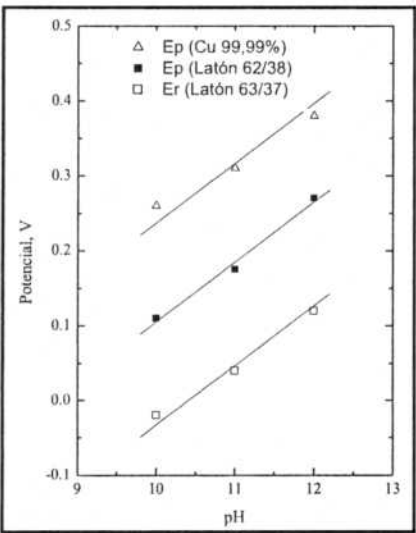


Figura 10 – Efecto del pH sobre el potencial de ruptura (Ep) y el potencial de repasivación (Er) en solución de NaNO_2 1M (P. Lapitz y col.[35]).

Asimismo, cuando el ion H^+ se reduce sobre la superficie del metal, puede inducir la fragilización como hidrógeno atómico, molecular, o hidruro. Este fenómeno ocurre por ejemplo en aceros martensíticos polarizados catódicamente [43].

1.1.6.3 Composición y estado metalúrgico de la aleación

La composición de la aleación es de fundamental importancia para la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión. Por ejemplo, se ha determinado que el contenido de níquel en los aceros inoxidable modifica sustancialmente su susceptibilidad a la corrosión bajo tensión en soluciones de cloruro a altas temperaturas [44].

Impurezas: Si bien en algunos sistemas es posible atribuir la corrosión bajo tensión intergranular a impurezas segregadas en los límites de grano, es de destacar que aún los metales puros se fisuran en determinadas condiciones. Por ejemplo se encontró que el cobre de alta pureza se fisura transgranularmente en soluciones de nitrito [35, 45] y en atmósferas de argón contaminadas con CuCl [46].

Estructura cristalina: Se encuentra [47] que para aleaciones de igual composición pero de diferente estructura cristalina, el comportamiento frente a la corrosión bajo tensión en idéntica solución es distinto. Como ejemplos podemos citar a los aceros inoxidable ferríticos (bcc), los cuales son más resistentes a la corrosión bajo tensión en soluciones acuosas de cloruro que los aceros inoxidable austeníticos.

Por otra parte, y en forma general, cuanto menor es el tamaño de grano, mayor es la resistencia al fenómeno, dado que es necesaria una mayor tensión para producir la fractura del metal. Stroh y Petch [17] han deducido una relación entre la tensión de fractura y el tamaño de grano:

$$\sigma_f = \sigma_0 + K \cdot d^{-0.5} \quad (4)$$

donde d es el tamaño de grano, σ_f es la tensión de fractura y σ_0 y k son constantes, donde K es:

$$K = \sqrt{\left(\frac{6\pi G\gamma}{1-\nu}\right)} \quad (5)$$

donde G = módulo de rigidez, ν = coeficiente de Poisson, γ = la energía superficial asociada con la nueva superficie en fractura.

Trabajado en frío: En la mayoría de los casos, la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión puede aumentar con el trabajo en frío. Por ejemplo, las aleaciones Al-Mg recocidas, con contenidos de Mg mayores al 6% no son susceptibles a la corrosión bajo tensión en soluciones de NaCl al 3%, mientras que sí lo son cuando el material es trabajado en frío [47].

Inclusiones y precipitados: Por otra parte, las inclusiones no metálicas (principalmente las de sulfuro de manganeso) pueden dar origen a picaduras que posteriormente actúan como intensificadores de tensiones, y luego provocar corrosión bajo tensión. Por ejemplo, se ha determinado que las aleaciones de aluminio de alta resistencia exhiben una mayor susceptibilidad a la corrosión bajo tensión en la dirección transversal a la del laminado respecto de la dirección longitudinal. Este efecto es debido a la diferente distribución de precipitados que resulta del proceso de laminación [48].

Tratamientos térmicos: la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión de un material puede ser alterada mediante la realización de tratamientos térmicos. Ejemplo típico es la sensibilización (o sensitización) de los aceros inoxidable austeníticos. Una forma de sensibilizar intencionalmente un acero inoxidable es calentarlo 1 hora a 650 °C y un enfriamiento lento en un tratamiento de recocido.

1.1.7 Mecanismos de Corrosión bajo Tensión

Desde mediados del siglo XIX, se han propuestos muchos mecanismos para explicar el fenómeno de corrosión bajo tensión [49-52]. Gracias al avance de la instrumentación y el desarrollo de nuevas técnicas experimentales, la mayoría de ellos han quedado descartados. La razón principal por la cual tantos mecanismos han caído en desuso es la permanente aparición de nueva información, de primer orden en relevancia, acerca del fenómeno. Casi siempre esta nueva información no pudo ser racionalizada en términos de los mecanismos existentes, determinando el abandono de los mismos, o a veces la restricción de su campo de validez.

A continuación daremos una breve descripción histórica de algunos mecanismos que se han propuesto, para tener noción de los conceptos a los que se echa mano usualmente. Algunos de ellos han evolucionado y siguen vigentes como posibilidad.

Una de las primeras teorías de corrosión bajo tensión de la que se tiene referencia, data de 1919 y es debida a Rosenhaim y Archbutt [50]. Estos investigadores habían observado que aleaciones de aluminio se fracturaban a tensiones menores que las requeridas para producir fracturas bajo condiciones de ensayos mecánicos ordinarios, que esto ocurría con poca o ninguna deformación plástica, y que la morfología de la fractura indicaba que las fisuras eran intergranulares. Sobre la base de estas observaciones, nace la teoría del “cemento amorfo”, que postula que los granos de un metal o aleación están separados por una delgada lámina de metal amorfo que tendría propiedades físicas diferentes a las del metal cristalino, **figura 11**.

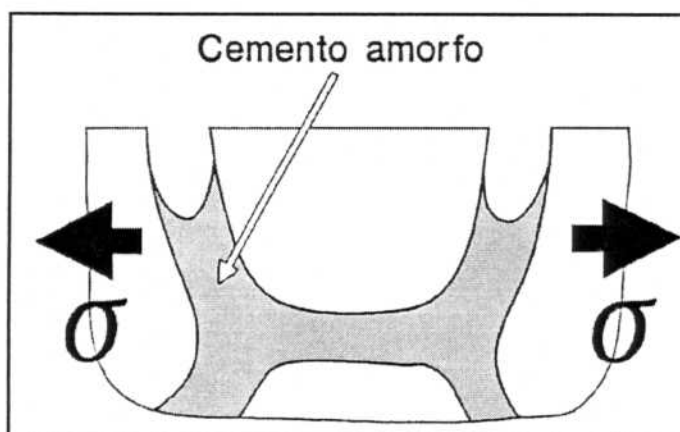


Figura 11 – Mecanismo de corrosión bajo tensión basado en la teoría del cemento amorfo (K.W. Rosenhain, [50]).

La teoría del cemento amorfo puede ser fácilmente rebatida en la actualidad basándose en los conocimientos adquiridos durante los años transcurridos desde su enunciación. Hoy se sabe que tal cemento amorfo uniendo los granos no existe. Por otra parte la teoría ignoraba la posibilidad de fisuración transgranular ya que el primer caso fue publicado casi 20 años después [Symposium on stress corrosion cracking of metals, ASTM and AIME, Philadelphia, 1944] y por otra parte no tenía en cuenta el efecto del medio ambiente.

1.1.7.1 Propagación continua de fisuras

Estas teorías postulan que la disolución anódica del fondo de la fisura es lo que permite su propagación.

La primera teoría perteneciente a este grupo es debida a Mears, Brown y Dix [53] y fue expuesta durante el Simposio de la ASTM y AIME sobre Corrosión Bajo Tensión de Metales y se denominó **Disolución acelerada por tensiones**. En esta teoría se postulaba que la fisura avanza debido al hecho que al aplicarse tensiones de tracción, disminuye la energía de activación para la disolución de los átomos metálicos y se disuelven preferentemente los ubicados en la punta de la fisura. Esta idea falla porque no permite discriminar el efecto que tienen las variables metalúrgicas y ambientales.

La versión más elaborada de este mecanismo se denomina **Disolución en escalones de deslizamiento** [54].

El proceso unitario de disolución de los escalones de deslizamiento se concibe como la ruptura de la película protectora debido al arribo de planos de deslizamiento a la superficie, seguida por un transiente de disolución que consume determinada cantidad de metal, **figura 12**. La magnitud de este transiente de disolución que dependerá de la velocidad de repasivación (es decir, de la reformación de la película protectora) será función de varios parámetros tales como pH, contenido de aleantes, potencial aplicado, etc., (**figura 13**).

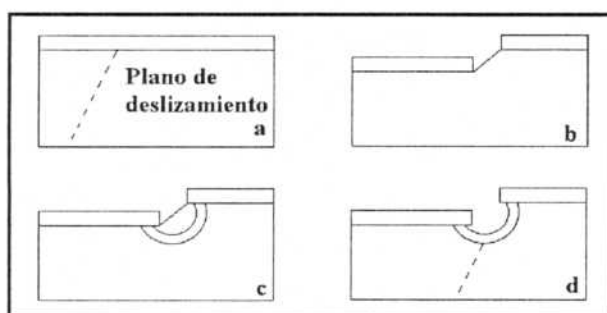


Figura 12 – Diagrama esquemático por el cual la aparición de escalones de deslizamiento en la superficie conduce a un proceso de disolución local (*R.W. Staehle, [54]*).

Si la velocidad de repasivación es rápida (a) la disolución será insuficiente y no ocurrirá propagación de fisuras. Si la velocidad de repasivación es lenta (c) la superficie se disolverá en forma generalizada. Por lo tanto se postula que se requiere de una velocidad de repasivación intermedia (b) para que la fisuración tenga lugar. En este caso, el subsiguiente arribo de dislocaciones producirá un nuevo escalón de deslizamiento en el fondo de la fisura y el proceso continuará repetidamente, **figura 14**.

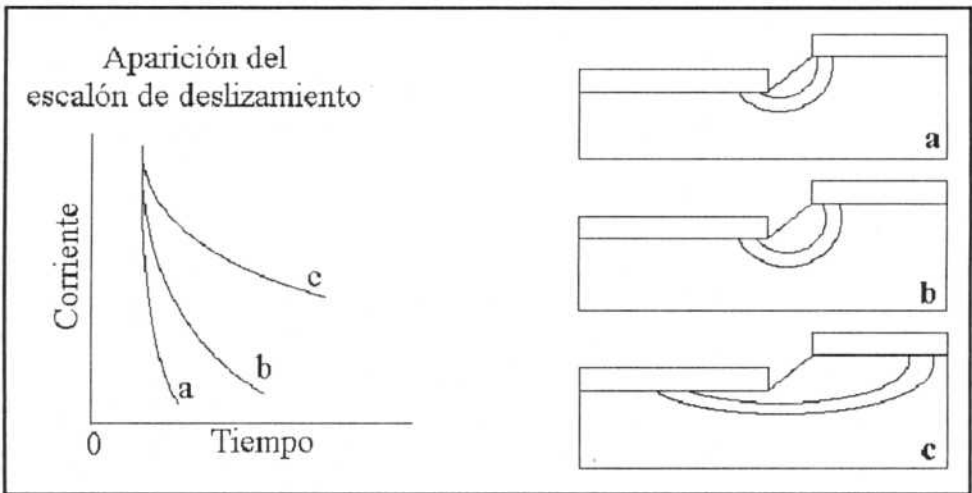


Figura 13 – Relación entre el transitorio de corriente al aparecer un escalón de deslizamiento y el tipo de ataque a obtener (R.W. Staehle, [54]).

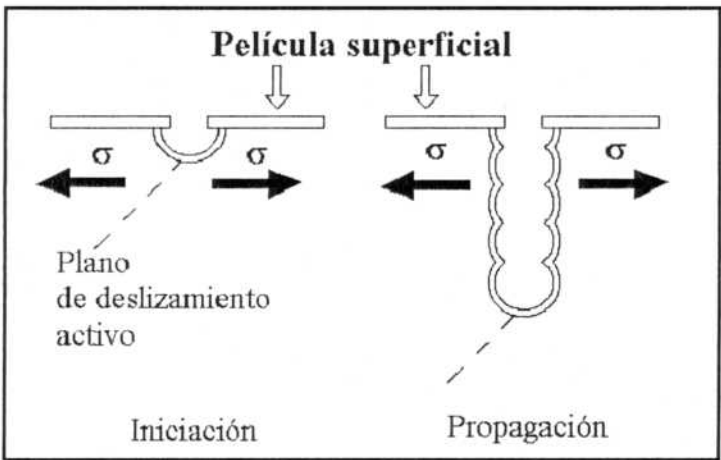


Figura 14 – Propagación de una fisura según el mecanismo de disolución anódica (R.W. Staehle, [54]).

Los mecanismos de disolución anódica tienen la ventaja de poder correlacionar velocidades de propagación de fisuras medidas experimentalmente con valores predichos por métodos electroquímicos, debido a que es posible aplicar la Ley de Faraday:

$$V_p = I_b M / (z.F.\delta) \tag{6}$$

donde V_p es la velocidad de propagación de fisuras predicha, M y δ son el peso atómico y la densidad del metal, respectivamente, F es la constante de Faraday y z el número de electrones intercambiados durante el proceso de propagación de la misma, $e I_b$ es la corriente que circula en el metal desnudo, es decir, aquel que no está cubierto por película protectora alguna. Los métodos para producir metal desnudo y medir el transiente de corriente son variados y a su vez controversiales.

Pese a todas las correlaciones y predicciones llevadas a cabo con este modelo, se encuentra que el mecanismo falla cuando se trata de modelar el proceso de propagación de fisuras a escala microscópica. La primera crítica que se le puede formular está relacionada con la velocidad de repasivación del metal desnudo expuesto a la solución, luego del arribo de las dislocaciones a la superficie. Según el modelo de disolución de escalones de deslizamiento es necesaria una velocidad de repasivación intermedia para que se produzca el avance de las fisuras. Sin embargo, Carranza y Galvele [55-56] determinaron que una velocidad de repasivación lenta es una condición necesaria, aunque no suficiente para producir la propagación de las fisuras. Estos autores mostraron que no había una velocidad de repasivación intermedia que conduzca a la corrosión bajo tensión.

Otra objeción se relaciona con la morfología de las fisuras, ya que experimentalmente se encuentra que el cociente entre su profundidad y su ancho es mayor que 100, mientras que un análisis detallado del modelo de disolución anódica conduce a valores muy bajos de dicho cociente (cerca de la unidad).

Otra crítica está basada en las densidades de corriente involucradas durante el avance de las fisuras. Si éstas se propagan a velocidades del orden de 10^{-7} ms^{-1} , la ecuación (6) da como valores de densidad de corriente en el metal desnudo (I_b) en el fondo de las fisuras, del orden de los Amperes por centímetro cuadrado (A/cm^2). Si ésta fuera la corriente circulante en el fondo de una fisura en propagación, la disolución del metal sería tan alta que se superaría el límite de solubilidad del producto de corrosión de cualquier compuesto que dicho metal forme con los componentes de la solución de trabajo. Estos compuestos

precipitarían, obstruyendo la fisura y evitando la prosecución del proceso de disolución anódica.

1.1.7.2 Propagación discontinua de fisuras

Estas teorías se basan en que la disolución anódica resulta insuficiente para justificar las altas velocidades de propagación de fisuras encontradas, y postulan propagación mecánica de las mismas.

Algunos autores [57-58] consideran que las altas velocidades de propagación de fisuras transgranulares (comparadas con los máximos valores de velocidades de disolución del metal desnudo) y la aparente naturaleza discontinua de la propagación de fisuras sugerida a partir de pulsos de emisión acústica correlacionada con ruido electroquímico y la aparición de marcas de arrestos de fisuras en las superficies de fractura (**figura 15**), son difíciles de explicar sobre la base del modelo de disolución de escalones de deslizamiento. Por tal motivo [30],[59-60] postulan un mecanismo en el cual el avance de las fisuras ocurre por un mecanismo de clivaje mecánico asistido por el medio corrosivo.

El modelo general, denominado de **fractura frágil** fue propuesto conjuntamente por Sieradzki y Newman [60-61] y está basado en modelos y cálculos a escala atómica. La premisa básica del modelo es que las fisuras se inician sobre una delgada película formada por reacción anódica entre el material y el medio (**figura 16**). Por la presencia de tensiones esta película frágil se rompe y, si la fisura en su avance llega a determinada velocidad crítica, puede penetrar en el sustrato algunos micrones. Posteriormente se debe volver a formar la película frágil y el proceso se repite. Un punto clave en este modelo es, además del espesor de la película frágil, su parámetro de red. Si el parámetro de red de la película es menor que el del sustrato, puede ocurrir el avance de fisuras por clivaje, mientras que si el parámetro de red es mayor en la película que en el sustrato, se produce emisión de dislocaciones y el arresto de la fisura por un mecanismo denominado "*blunting*" (redondeo).

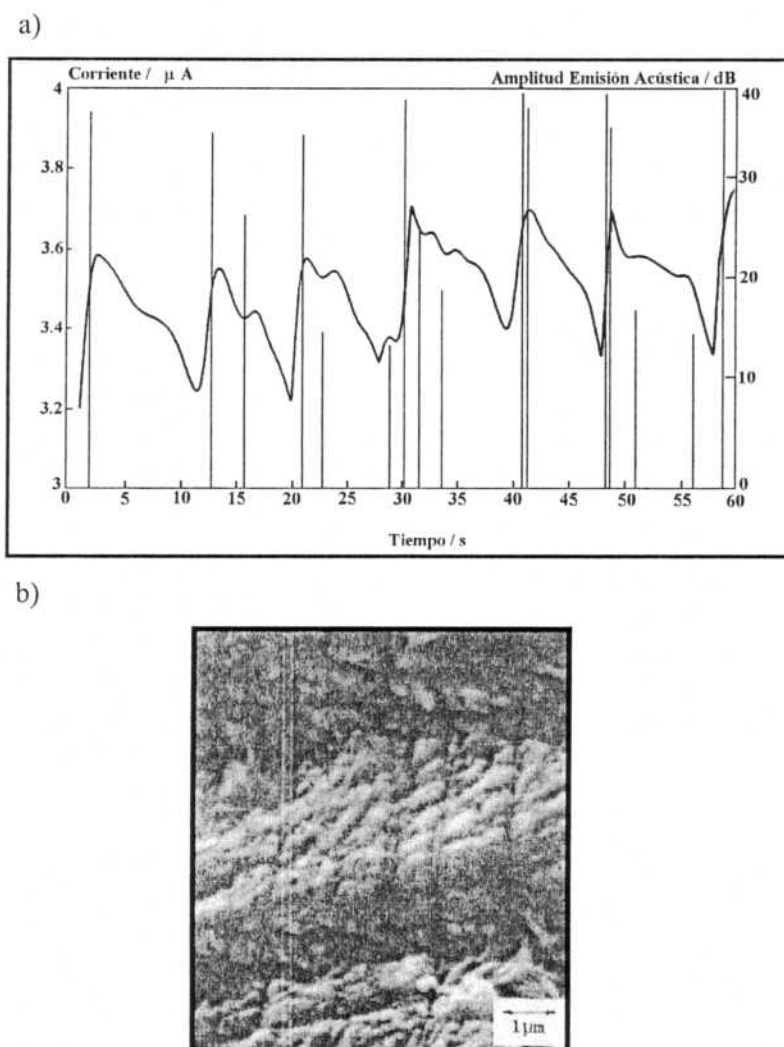


Figura 15 – (a) Correlación entre picos de emisión acústica y la corriente circundante durante la propagación de fisuras en α -latón en solución de nitrato de sodio 1M.

(b) Superficie de fractura de una probeta de α -latón que muestra las “marcas de arresto de fisuras” (R.C. Newman y col., [60]).

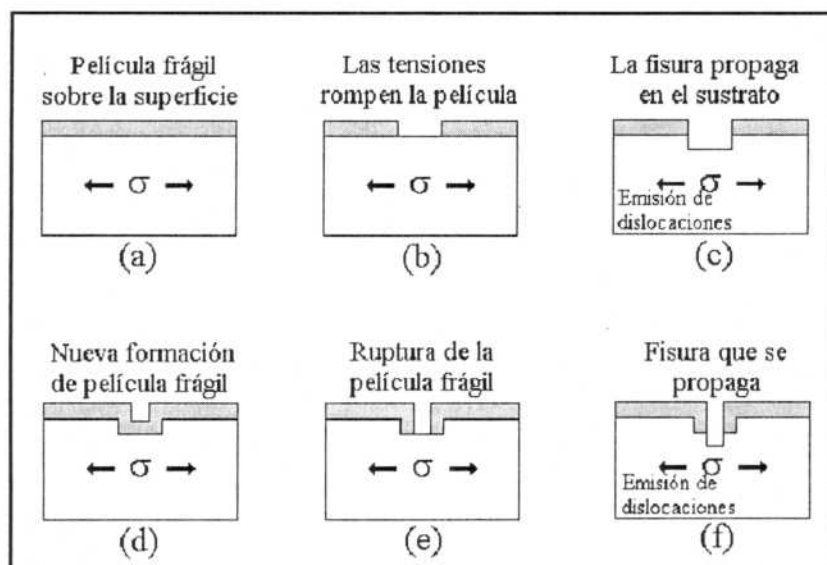


Figura 16 – Esquema del mecanismo de ruptura de películas superficiales que conducen a la propagación discontinua de fisuras (C. Edeleanu y A.J. Forty, [57]).

Las películas frágiles a las que hace referencia del modelo pueden ser una película dealeada en el caso de aleaciones o películas porosas u óxidos para el caso de metales puros. Así, por ejemplo, se le da explicación a la corrosión bajo tensión que sufre el latón- α en soluciones amoniacaes al disolverse selectivamente el cinc dejando una película dealeada de cobre con características tales que permite que el proceso de clivaje tenga lugar. Sin embargo, Pugh [62] hace notar que la simple presencia de una película dealeada no es condición suficiente para que exista corrosión bajo tensión. Por ejemplo, el mismo latón- α sufre dealeado en soluciones de cloruros pero no sufre corrosión bajo tensión. Según los autores del mecanismo la velocidad a la cual se produce el dealeado es crítica, debido a su influencia sobre las características porosas (y por ende sobre el parámetro de red) de la película frágil formada.

La crítica a este modelo es que sólo daría explicación a la fisuración transgranular, y se necesita otro mecanismo para explicar la propagación intergranular de fisuras. Pugh, por ejemplo, que es un defensor del mecanismo de propagación discontinuo de fisuras explica la propagación intergranular por medio de un mecanismo de disolución anódica [62], aunque en trabajos recientes [63] se postula que la propagación intergranular de fisuras es

también debida a un proceso de clivaje (debido a que la palabra clivaje implica ruptura por planos cristalinos definidos, parece poco aceptable aplicar este concepto a la fractura intergranular). Otra fuerte crítica está relacionada con el tipo de película que induce al clivaje. El mecanismo no permite *a priori* determinar si un dado material en determinado medio dará lugar al proceso de corrosión bajo tensión. Por ejemplo, el α -latón en soluciones de nitrito se fisura debido a que se forma una película dealeada empobrecida en cinc, pero también el cobre puro se fisura en soluciones de nitrito [35, 45] y allí no hay posibilidad alguna de dealeado. Algunos autores postulan la presencia de un óxido de cobre en el fondo de las fisuras cuya ruptura originaría el clivaje, otros proponen la existencia de una zona porosa frágil o un “micropitting” en el fondo de las fisuras [64], pero su presencia no ha podido ser confirmada microscópicamente. Por otra parte, las típicas estriaciones (marcas de arresto de fisuras) encontradas frecuentemente en las superficies de fractura pueden ser explicadas sin la necesidad de suponer que son originadas por el clivaje, sino ser debidas a la deformación plástica de dicha superficie, ya que los espaciados encontrados son similares a los escalones de deslizamiento observados en la superficie lateral de la muestra [34]. Por otra parte, una de las evidencias experimentales más fuertes a favor de la propagación discontinua de fisuras que son los transientes de emisión acústica, pueden ser debidos a la fractura mecánica de los ligamentos metálicos que quedan detrás del avance de las fisuras [65] y no al proceso de clivaje en sí.

Por lo expuesto, se concluye que este mecanismo no permite dar una explicación satisfactoria a todos los casos de corrosión bajo tensión ni predecir bajo qué condiciones experimentales se producirá el fenómeno.

1.1.7.3 Movilidad superficial

Galvele postuló un nuevo mecanismo [66-67] cuyo tratamiento teórico no incluye disolución anódica, clivaje, fragilización por hidrógeno ni mecanismos de adsorción, tales como los propuestos por Troiano [68] y Uhlig [69].

Este mecanismo, al que se lo denominó “de movilidad superficial”, permite racionalizar bajo uno solo, la corrosión bajo tensión, la fragilización por metal líquido y la fragilización por hidrógeno de metales no formadores de hidruros; ya que estos tres fenómenos tendrían a escala atómica en el fondo de la fisura un mecanismo común.

El mecanismo de movilidad superficial se basa en los siguientes cuatro postulados:

- 1.- El medio actúa modificando la movilidad superficial del metal.** El mismo se basa en que en los años ‘70 se realizaron numerosos estudios sobre movilidad superficial de metales. Dichos estudios mostraron que la presencia de contaminantes modificaba sustancialmente la movilidad superficial del metal. En tanto unos contaminantes aceleraban la movilidad superficial, otros la frenaban. Comparando dichos estudios con la información disponible sobre corrosión bajo tensión, se comprobó que aquellos contaminantes que aceleraban la movilidad superficial eran precisamente los mismos que provocaban la fisuración inducida por el medio ambiente.
- 2.- La temperatura a la que ocurre la corrosión bajo tensión es inferior a $0,5 T_m$,** siendo T_m la temperatura absoluta de fusión del metal. Este postulado se plantea luego de observar que en los numerosos ejemplos de corrosión bajo tensión descriptos en la literatura, la temperatura era siempre inferior a $0,5 T_m$. La importancia de este postulado radica en que, tal como se sabe en metalurgia, por debajo de $0,5 T_m$ la difusión en volumen es despreciable.
- 3.- Sólo las tensiones elásticas son relevantes en corrosión bajo tensión.** Este postulado se toma a partir de la observación de que las fisuras por corrosión bajo tensión se producen prácticamente sin deformación plástica. Esto es equivalente a decir que el movimiento de las dislocaciones no es relevante para la propagación de las fisuras.
- 4.- La propagación de la corrosión bajo tensión se produce por captura de vacancias en la punta de la fisura.** Los metales no cuentan con uniones químicas que puedan ser rotas por la acción del medio, tal como ocurre con los vidrios. Además, una acumulación

bidimensional de vacancias es lo más cercano que tenemos de una fisura [70]. Finalmente, se demuestra en termodinámica que la concentración de vacancias en equilibrio en un metal varía aplicando fuerzas hidrostáticas sobre el mismo, tal como ocurriría en el fondo de la fisura. A esto debe agregarse que los principales efectos de movilidad superficial de metales están relacionados con movimientos de vacancias.

La presencia de fisuras en una red tensionada en tracción hace que la misma actúe como concentrador de tensiones, cuyo principal efecto es el de crear localmente una zona deficiente en vacancias, (**figura 17**).

Debido a que la concentración de vacancias en el fondo de la fisura (zona tensionada) es inferior a la que corresponde al equilibrio, es necesario que estas difundan hacia la punta de la fisura para alcanzarlo. Ya que, como se dijo anteriormente, la corrosión bajo tensión sólo tiene lugar a temperaturas por debajo de $0,5.T_m$, la difusión superficial es el único mecanismo disponible para el transporte de vacancias. Cada vez que se produzca la transición A-B (**figura 18**), donde B representa una vacancia, se relajarán parcialmente las tensiones y la fisura avanzará un espaciado atómico. Esto producirá la propagación transgranular de la fisura, pero el mismo razonamiento será válido si la línea A-A' representa un límite de grano, lo que dará lugar a fisuración intergranular. El paso controlante será la velocidad del movimiento de las vacancias (o de los adátomos en la dirección contraria) a lo largo de la pared de la fisura, y esto será función del coeficiente de autodifusión superficial del metal o la aleación.

En resumen, la primera etapa es la inyección de vacancias en las paredes de las fisuras, por ejemplo mediante disolución anódica. La segunda etapa es el transporte de la vacancia sobre la pared de la fisura. La tercera etapa es la captura de la vacancia por la punta de la fisura, que produce la propagación de la fisura.

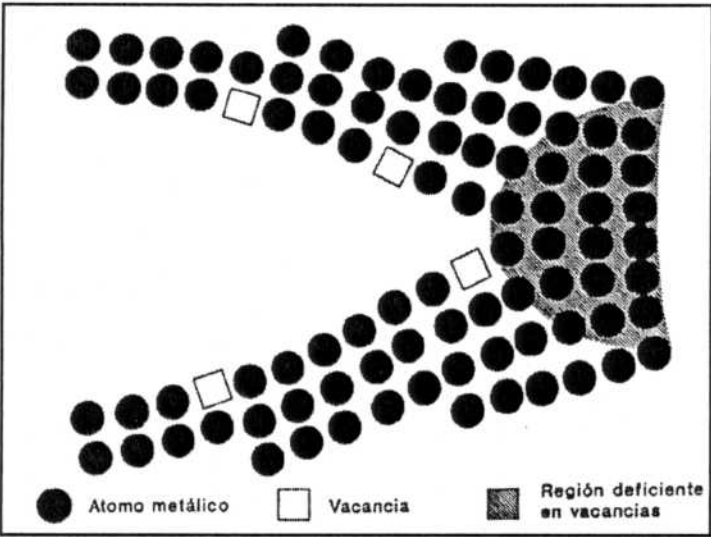


Figura 17 – Descripción esquemática de una fisura en propagación donde se muestra la zona donde se concentran las tensiones y da lugar a una deficiencia en la concentración de vacancias (J.R. Galvele [66]).

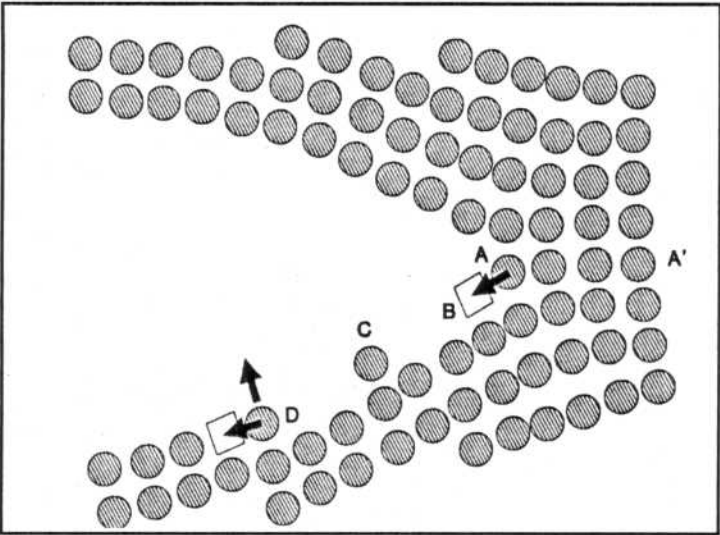


Figura 18 – Descripción esquemática del mecanismo de movilidad superficial (J.R. Galvele, [66]).

Para el desarrollo de una ecuación cuantitativa que relacione la velocidad de propagación de fisuras con las tensiones y con variables ambientales se debe tener en cuenta el transporte de vacancias, de la siguiente manera:

$$V_p = \frac{Ds}{L} \left[\exp \left(\frac{\sigma \cdot a^3}{k \cdot T} \right) - 1 \right] \quad (7)$$

donde: V_p es la velocidad de propagación de la fisura [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$],

Ds es el coeficiente de autodifusión superficial del metal o la aleación [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$],

L es el camino de difusión [m] (típicamente 10^{-8} m),

σ es la tensión en el fondo de la fisura [$\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$],

a es el diámetro atómico [m],

k es la constante de Boltzman [$\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$] y

T es la temperatura de trabajo [K].

Como no se dispone de suficientes valores experimentales de Ds en condiciones de interés para la corrosión bajo tensión, es necesario recurrir a ecuaciones empíricas.

Gjostein [71] demostró que los datos de difusión para varios metales cúbicos centrados en las caras (fcc) pueden ser racionalizados graficando el logaritmo del coeficiente de difusión superficial en función del cociente T_m/T , es decir la recíproca de la temperatura reducida, siendo T_m el punto de fusión del metal en K. La función obtenida no es lineal, por lo que el cálculo empírico de correlación de Ds puede efectuarse a partir de la expresión (8). Esta correlación fue efectuada sin tener en cuenta la orientación cristalográfica.

$$Ds (\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}) = 7,4 \times 10^{-2} \cdot \exp -(30 \cdot T_m / R \cdot T) + 1,4 \times 10^{-6} \cdot \exp -(13 \cdot T_m / R \cdot T) \quad (8)$$

donde R es la constante de los gases.

Rhead encontró que los resultados obtenidos en presencia de contaminantes superficiales podían ser también racionalizados con los parámetros propuestos por Gjostein si en lugar del punto de fusión del metal base (T_m) se usaba el punto de fusión del compuesto superficial adsorbido [72].

Si se determina la naturaleza del compuesto superficial formado por la interacción entre el metal o aleación con el medio que lo rodea, y se conoce su correspondiente punto de fusión (T_m), con la ecuación (8) se puede calcular cual será el coeficiente de autodifusión superficial (D_s) para cada temperatura (T). Con dicho valor de D_s , y conocido el valor de la tensión en el fondo de la fisura (σ), es posible conocer con la ecuación (7) cuál será la velocidad a la que se propagarán las fisuras (V_p) en tal medio.

El valor de σ es difícil de determinar exactamente, pero habida cuenta de la poca reducción del área y la baja deformación encontrada en piezas que fallaron por corrosión bajo tensión, es coherente reemplazar el valor de la tensión en el fondo de las fisuras por el límite de fluencia del material ($\sigma_{0.2}$).

1.2. Emisión acústica

La emisión acústica (EA) es un fenómeno que tiene lugar cuando se somete un material a sollicitaciones térmicas o mecánicas. Un área con defectos es un área con concentración de tensiones en la que, una vez estimulada dicha área, se produce una redistribución de estas tensiones con liberación de energía en forma de ondas mecánicas transitorias. La técnica consiste en captar estas perturbaciones del medio utilizando transductores piezoeléctricos instalados en forma estática sobre la estructura. Estos receptores pasivos, estimulados por las ondas transitorias, transforman la energía mecánica en eléctrica. Las señales se digitalizan y se almacenan para ser analizadas a través de sus parámetros representativos. El ensayo es global y puede ser realizado en condiciones de servicio, mediante un incremento de entre un 5 y un 10% de la máxima condición de operación o durante pruebas de cargas, por ejemplo, una prueba hidráulica.

1.2.1 Antecedentes

Durante los últimos 40 años, hubo un desarrollo extensivo en las técnicas de los ensayos no destructivos. Los métodos tradicionales basados en ultrasonido, radiografías, corrientes inducidas y líquidos penetrantes fueron beneficiados por los avances en control e instrumentación y otras técnicas basadas en diferentes fenómenos físicos, tales como holografía, termografía, resonancia magnética nuclear, etc. fueron evolucionando como herramientas hacia la práctica como técnica de ensayos no destructivos. La técnica de emisión acústica, registra las ondas provocadas por la deformación o fractura del material. Esta técnica está basada en un nuevo concepto que, durante este lapso de tiempo, progresó hasta llegar a la práctica en campo como técnica de ensayo

Drouillard [73] encontró que la primera observación de emisión acústica documentada fue realizada por Jabir ibn Hayyan en el siglo VIII, pero quizás sea más realista avanzar hasta el año 1936, cuando Forster y Scheil discutieron los “clics” que ocurrían durante la formación de la martensita en aceros de alto contenido de níquel. También Mason, en mayo de 1948 escribió “sobre las observaciones ultrasónicas del maclado del estaño” [73].

En 1950, Kaiser [73] con sus resultados y discusiones sobre las mediciones del sonido en materiales metálicos sometidos a tensiones de tracción, marca el comienzo del estudio por la técnica de emisión acústica tal como se la conoce en la actualidad.

1.2.2 Aplicación de la técnica

La emisión acústica puede usarse con materiales muy diferentes en formas muy variadas y para resolver muchos tipos de problemas. Presenta un gran espectro de usos, que van desde la detección del colapso de burbujas en el torrente sanguíneo, hasta la medición del contenido de hidrógeno para evaluar fragilización de un metal [73]. La técnica puede ser usada en el laboratorio como una herramienta de investigación como así también para asegurar la integridad de instalaciones o de componentes.

Ejemplos de estudios básicos de laboratorio pueden ser: ruido Barkhausen, transformaciones martensíticas, corrosión, etc. Como aplicación en la industria puede mencionarse el uso en las industrias químicas y petroquímicas para inspeccionar equipos sometidos a presión, para monitorear soldaduras, para estudiar instalaciones reforzadas con polímeros, etc., es decir, para verificar sus condiciones de integridad, conforme a normas internacionales y de legislación local, por ejemplo, Norma IRAM 779 [74], ó la Resolución 127/97 de la Subsecretaría de Política Ambiental del Gobierno de la Provincia de Buenos Aires, para Inspección de recipientes a presión.

Los métodos de ensayos para grandes equipos están basados en las recomendaciones del código ASME, Sec. V, Artículo 12. En la actualidad existen las normas ASTM designación E para la detección y localización de pérdidas (nº 1211-97), para la inspección de tanques de almacenamiento de baja presión (nº 1930-97), ó para la inspección de tanques y recipientes recubiertos con resinas plásticas (nº 1067-96), etc. [75].

1.2.3 Propagación de la señal de emisión acústica

Como ya se mencionó en la sección §1.2, la onda elástica se genera en la fuente que está ubicada en algún punto de la estructura. Esta debe viajar hasta el sensor que la detecta. La propagación de la onda a lo largo de la estructura no es un tema trivial, puesto que la onda elástica sufre distintas interacciones a medida que se propaga. A continuación se describirá brevemente las diferentes formas de atenuación que puede sufrir una onda en propagación:

a) Atenuación geométrica

Se llama atenuación geométrica cuando la amplitud de la perturbación decrece con la distancia a la fuente. Cuando una onda es generada por una fuente fija en el interior de un sólido, la perturbación viaja en todas direcciones y el desplazamiento puede expresarse de la siguiente manera:

$$\mu_r = \frac{1}{4\pi C^2} \frac{1}{r^2} g\left(t - \frac{r}{c}\right) + \frac{1}{rc} g'\left(t - \frac{r}{c}\right) \quad (9)$$

donde $g(t)$ es una función que tiene que ver con la “fuerza” de la fuente, r es la distancia desde la fuente hasta el punto donde se mide la perturbación, c es la velocidad de la perturbación y t el tiempo. Lo importante de esta expresión es ver que el primer sumando decrece como $1/r^2$ y el segundo como $1/r$. Es evidente que a distancias grandes la amplitud de la perturbación decrece con la inversa de la distancia. Un fenómeno similar ocurre para las ondas de superficies, en donde se puede demostrar que la perturbación disminuye como $1/r^{1/2}$ si la onda está lo suficientemente alejada del punto de detección (**figura 19**).

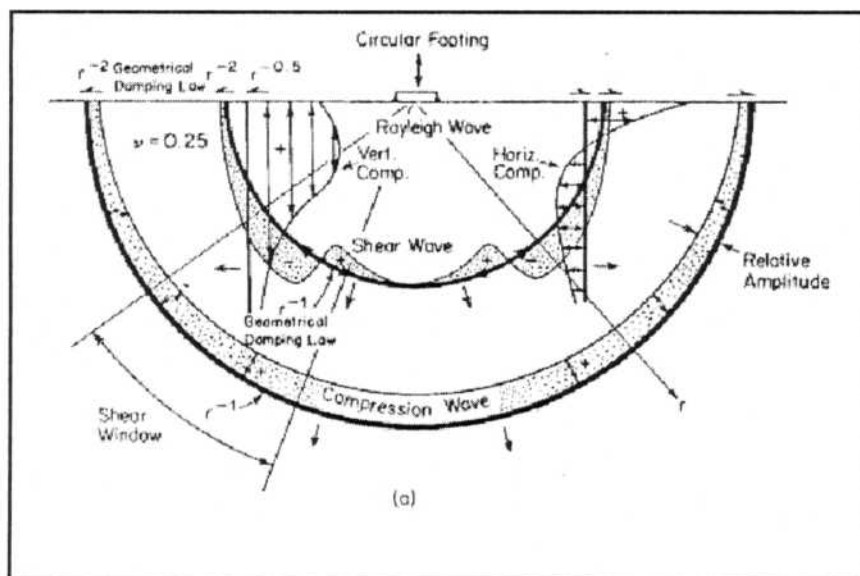


Figura 19 – Esquema de los fenómenos de atenuación

b) Atenuación por dispersión

Dispersión es el fenómeno por el cual la velocidad de propagación depende de la frecuencia de la onda, no existiendo una única velocidad de propagación. Estas características llevan a la existencia de dos velocidades distintas: Velocidad de grupo y velocidad de fase. En emisión acústica cuando se trabaja con espesores de chapas pequeñas, se produce dispersión de la onda dificultando la ubicación exacta de la fuente por no conocerse exactamente la velocidad de propagación. En el esquema de la **figura 20** se ven

dos eventos a distintas distancias de la fuente, y se observa la dispersión del paquete de la onda.

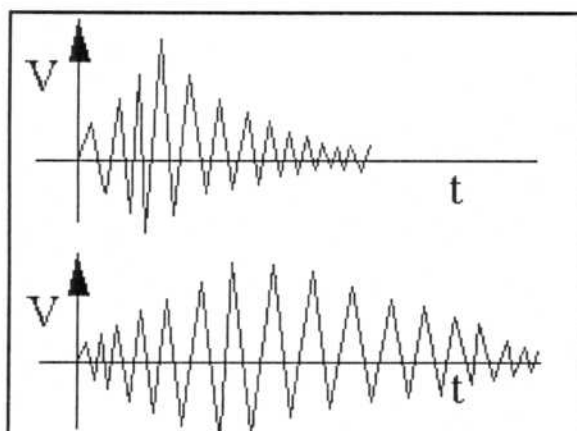


Figura 20 – Esquema de dos eventos a diferentes distancias de la fuente.

c) Atenuación por difracción, desdoblamiento

En general, los medios materiales poseen distintos tipos de discontinuidades: poros, bordes de grano, fases, inclusiones. Si las dimensiones son las adecuadas, las ondas elásticas interactúan con estos defectos produciéndose el fenómeno de difracción. Un fenómeno exclusivo de las ondas elásticas es el conocido como el desdoblamiento y se produce cuando una perturbación llega a una superficie, ocasionando la separación de la onda incidente en dos: una transversal y la otra longitudinal.

Los diferentes mecanismos comentados dan una idea de la complicación que presenta el estudio de las ondas elásticas, propagándose en un sólido real. En determinadas circunstancias la atenuación debe ser determinada antes del ensayo.

1.2.4 Equipamiento

Las ondas elásticas generadas en la fuente viajan por la estructura hasta el detector o sensor adosado a la superficie del mismo; éste traduce las vibraciones elásticas en equivalentes eléctricos.

En general, se puede decir que la señal de emisión acústica depende: de la fuente emisora, de la estructura del material por donde se propaga y del sistema de detección incluyendo transductor y electrónica.

El registro de la señal de emisión acústica, probablemente esté condicionada por el sistema (**figura 21**), comprendido por el sensor (transductor), amplificadores, etc.

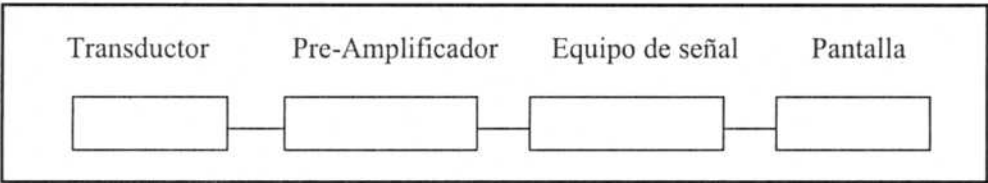


Figura 21 – Sistema básico de emisión acústica.

La señal amplificada es alimentada al equipo de emisión acústica y transformada en digital para poder hacer un gráfico y/o almacenarla en una computadora y la salida resultante se puede clasificar en dos grupos:

- a) *Emisión continua*: generalmente de baja amplitud, pareciéndose a un ruido blanco (**figura 22a**) y
- b) *Emisión discreta o pulsos ("burst")*: de mayor intensidad que la continua, con una determinada estadística temporal de aparición y características particulares como el tiempo de subida de la señal extremadamente corto (**figura 22b**).

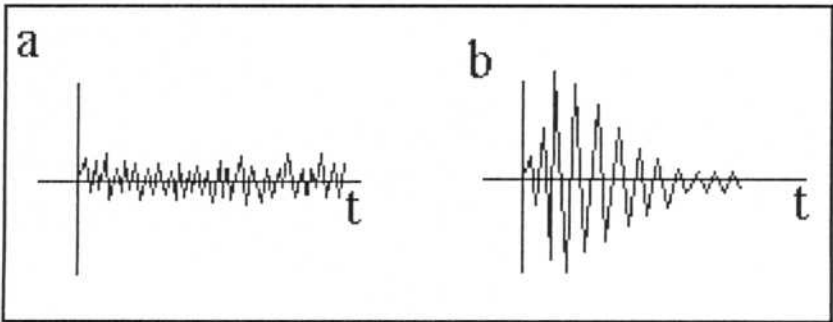


Figura 22 – Clasificación de la señal obtenida de emisión acústica:

a) Tipo continua, b) Señal discreta o "burst".

1.2.4.1 Sensores

Los primeros sensores (o transductores) utilizados en la investigación por emisión acústica fueron los acelerómetros PZT (plomo-circonio-titanio) porque tienen una respuesta con alta sensibilidad y alta frecuencia, **figura 23** [73].

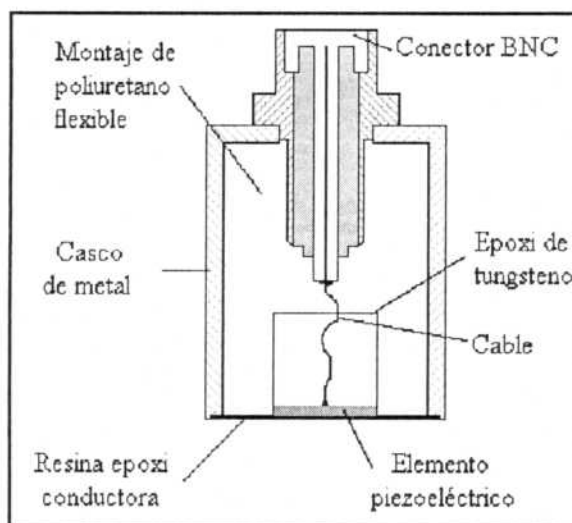


Figura 23 – Típico sensor de emisión acústica de banda ancha (*I.G. Scott, [73]*).

El transductor ideal debería ser pequeño, lineal, de muy alta sensibilidad, fácil de acoplar a la pieza en estudio, barato y fácil de construir. La exigencia de linealidad, se refiere a que el sensor sea capaz de mantener una respuesta lineal en un amplio rango de frecuencias.

Los sensores se basan en materiales como los cerámicos PZT que son baratos para su producción y robustos en su uso. Un sensor, generalmente, se compone de un disco de PZT polarizado en la dirección del espesor y con una frecuencia (natural) definida que depende del espesor del mismo. La superficie de este disco es recubierta con un material conductor (generalmente plata) para poder realizar las conexiones eléctricas. Estas conexiones se realizan a través de un cable (el cual tiene una impedancia similar a la del disco de PZT).

Actualmente, hay una gran variedad de transductores, debido a las nuevas necesidades de los requerimientos impuestos por el desarrollo de operaciones sobre grandes objetos, por ejemplo, gasoductos u oleoductos ubicados en ríos turbulentos o cercanos a grandes autopistas. La **tabla III** presenta las características técnicas y de diseño de algunos transductores de emisión acústica [76-77].

Tabla III – Características técnicas y de diseño de sensores de emisión acústica.

Transductores	Tipo de transductor				
Características	AII205	AII206	AII202	AII203	AII204
Tipo de elemento sensitivo	Cilindro		Cilindro	Anillo	Disco
Rango de frecuencia, kHz	20–100	50–200	100-500	100-900	300-1000
Rango de temp. De operación, °C	-60 - +100				
Frecuencia resonante promedio, kHz	60	90	180	-	-
Piezoeléctrico utilizado	PZT – 19				
Material protector	Cerámicas de alta resistencia				
Material del cuerpo	Aleación acero		Aleación titanio		
Dimensiones totales, mm	Ø36x32	Ø32x28	Ø16x15	Ø22x15	Ø16x15

La superficie donde se apoya el sensor debe estar limpia y libre de espesores importantes de recubrimientos u óxidos. Con el fin de lograr un buen acople acústico es necesario colocar entre las superficies de contacto vaselina o grasa, similar a la utilizada en los ensayos de ultrasonido.

Para casos particulares, donde la temperatura elevada de la zona a estudiar o bien la radiación, impide la colocación directa de los sensores sobre la superficie, pueden usarse guías de ondas que conecten acústicamente la estructura con el sensor [78].

1.2.4.2 Indicadores de actividad – parámetros

Las señales de emisión acústica son generalmente muy ricas en frecuencias y amplitud. Las frecuencias van desde la zona audible del espectro (20Hz) hasta aproximadamente los 4 ó 5 MHz. Sin embargo, en aplicaciones industriales se limita este espectro desde 50 kHz hasta alrededor de 1 MHz (**figura 24**). El límite inferior se impone con el objeto de no tener en cuenta señales espurias provenientes de vibraciones de estructuras, rotores, rodamientos, etc. El límite superior se fija por la atenuación de la onda elástica, pues ésta se amortigua rápidamente con el aumento de la frecuencia.

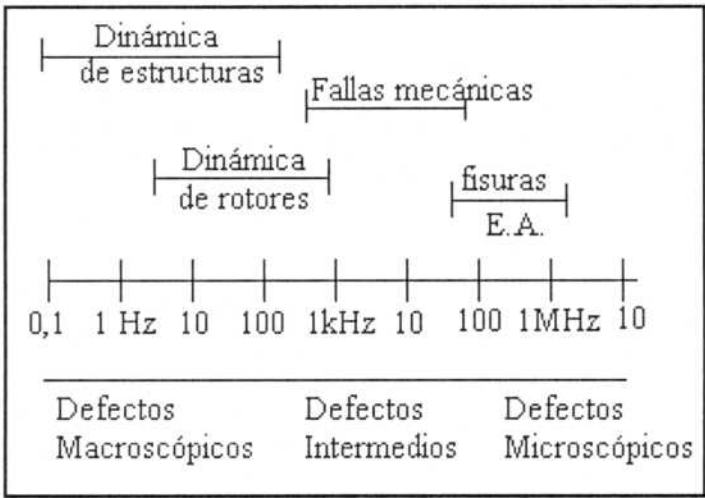


Figura 24 – Espectro de emisión de las posibles fuentes.

El estudio de esas señales puede realizarse caracterizando a los eventos (“burst”) con varios parámetros: amplitud, duración, tiempo de subida y número de cuentas (**figura 25**).

a) Amplitud

La amplitud o intensidad de la señal, presenta características similares a la frecuencia en cuanto a las variaciones, pues en un mismo ensayo de laboratorio se puede encontrar variaciones de la amplitud entre 30μV y 3V. Este amplio rango de amplitud (seis ordenes de magnitud) es consecuencia de que a lo largo de un ensayo pueden actuar distintos tipos de fuentes (desde microscópicas hasta escala macroscópica).

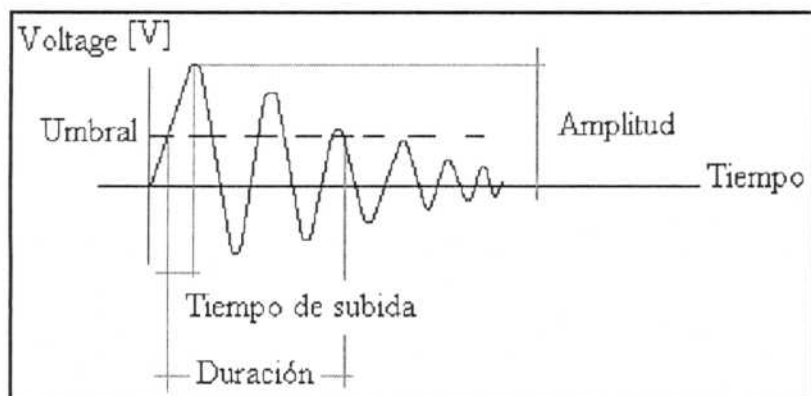


Figura 25 – Parámetros característicos de la señal de emisión acústica (*J. Ruzzante,[79]*).

Este parámetro está definido como el valor máximo de amplitud que alcanza la señal durante el tiempo de duración del evento (**figura 25**) [79]. La medición y análisis del parámetro amplitud, especialmente la distribución de amplitudes, es una de las herramientas más utilizadas para la investigación y aplicación de la técnica de emisión acústica [80].

b) Duración

Este parámetro considera como tiempo inicial el primer instante en el cual la señal de emisión acústica es mayor que el nivel de referencia (ó umbral), y como tiempo final o tiempo de duración, cuando la señal cruza por última vez el nivel de referencia (**figura 25**).

c) Tiempo de subida ("Rise-time")

El tiempo de subida se determina desde que la señal supera el nivel de referencia hasta la amplitud máxima de la señal. Este parámetro es muy dependiente del sistema y es utilizado para la localización de la fuente de emisión acústica. Por ejemplo, una señal de emisión acústica generada por un defecto que se encuentra muy próximo a la localización del sensor, tiene un tiempo de subida muy corto, en cambio si encontramos que este parámetro es muy grande, entonces la señal no proviene del defecto en cuestión debido a que la onda tuvo que recorrer una gran distancia.

d) Cuentas ("Ringdown")

La señal de emisión acústica, dentro del equipo, pasa por un contador eléctrico que cuenta a partir del umbral de detección seleccionado (parámetro de control) cada vez que la señal cruza dicho umbral (N_{EV}) hasta el tiempo final del evento (ó duración) (**Figura 26**). Una limitación de la utilización de este parámetro es su dependencia con el nivel del umbral y la geometría de la estructura como consecuencia de que la velocidad de atenuación de la onda de emisión acústica determinará el número de ciclos que están por encima del nivel de referencia seleccionado.

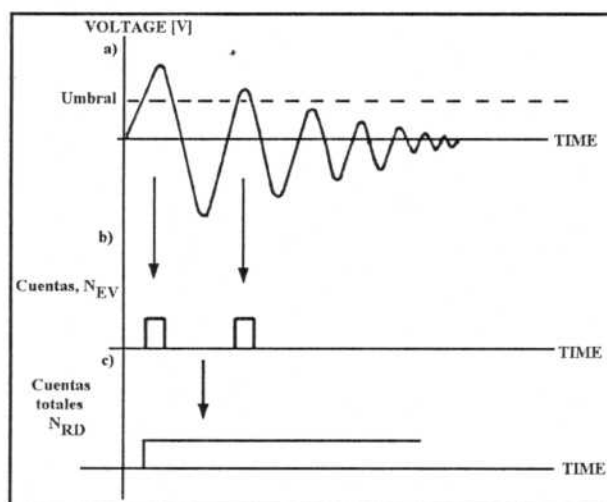


Figura 26 – Salida de la señal de emisión acústica. Determinación del número de cuentas y cuentas acumuladas (*T.W. Retting [81]*).

Por último, se tiene en cuenta el número de eventos generados durante el tiempo de ensayo (eventos acumulados) (N_{RD}). Frecuentemente, también se utiliza la derivada temporal $\dot{N}_{RD}$ dando información sobre la actividad de la fuente.

e) Energía

Finalmente, otra forma de caracterizar la señal de emisión acústica es por la energía (E_{EV}) involucrada en cada evento. La energía asociada con un evento de emisión acústica

depende de varios factores: la distancia fuente-sensor, la frecuencia, las diferentes atenuaciones de los diferentes tipos de ondas, etc. Pero como, de la teoría clásica, la energía del paquete de ondas es proporcional al cuadrado de la amplitud. entonces la energía de la emisión acústica se incrementa con el incremento del tamaño de los eventos.

Esto es el valor medio cuadrático de la señal en el tiempo (V_{RMS}), es decir:

$$V_{RMS} = \sqrt{\left\{ \frac{1}{T} \int [f(t)]^2 dt \right\}} \quad (10)$$

donde T es el tiempo de intervalo de medición. V_{RMS} posee una estrecha relación con la energía, pudiéndose usar también en emisiones continuas de emisión acústica.

Todos los parámetros son excelentes indicadores de actividad acústica, solo se requiere una fuente activa. Ellos pueden ser usados para:

- indicar la presencia de un crecimiento de fisura en áreas peligrosas de grandes estructuras,
- indicar la presencia de corrosión activa, pero no la presencia de productos de corrosión
- estudiar los procesos de corrosión en el laboratorio,
- validar un sistema,
- indicar presión máxima en una celda de presión, a través del efecto Kaiser,
- indicar daño en un material compuesto ("*composite*"),
- indicar umbral de transformación martensítica, al notar un incremento en la actividad acústica.

1.2.5. Fuentes de emisión acústica

Existe una gran variedad de fuentes de emisión acústica, por lo tanto primero se las clasificará en dos grandes grupos. Colocamos en el grupo I a aquellas fuentes que involucran mecanismos microestructurales, como por ejemplo, fisuras, movimiento de dislocaciones, etc. En el grupo II están aquellas que no tienen ninguna relación con la

microestructura, por ejemplo la fuente de emisión acústica producida por la pérdida de un gas o un líquido a través de un orificio en una tubería. En la **tabla IV** se resumen algunos ejemplos.

Tabla IV – Clasificación de las fuentes de emisión acústica

Fuentes de Emisión Acústica	Grupo I	-Movimiento de las paredes de los dominios magnéticos. -Multiplicación y movimiento de dislocaciones, -Transformaciones martensíticas, -Decoherión de precipitados, -Crecimiento y propagación de fisuras, -Procesos de Corrosión.
	Grupo II	-Pérdidas de gases o líquidos, -Procesos de soldaduras -Desgaste de rodamientos o bujes, -Detección de piezas sueltas, -Detección de descargas parciales en transformadores de alta tensión.

Obsérvese que las fuentes que pertenecen al grupo I sugieren un movimiento simultáneo de átomos. Este movimiento colectivo y espontáneo de átomos genera ondas elásticas que es la emisión acústica. El grupo II no presenta una característica peculiar pues los procedimientos donde se generan las ondas elásticas son muy distintos.

1.2.5.1 Emisión acústica aplicada al estudio y seguimiento de los procesos de corrosión

Los estudios de prevención y control de la corrosión son muy importantes en el área de economía pues, mejora la seguridad y prolonga la conservación de estructuras civiles y componentes. Los problemas de corrosión, especialmente en la industria manufacturera, en instalaciones y equipamiento militar, en estructuras edilicias, etc. provocan sustanciales

pérdidas de billones de dólares anualmente. El costo de la salud o de la vida misma por explosiones, fallas de equipos químicos, o accidentes de aviones, trenes o automóviles debidas a la corrosión de partes críticas está mas allá de la interpretación en términos de pérdida monetaria. Todo lo expuesto alimenta el esfuerzo para incrementar el desarrollo de nuevas técnicas para detectar y monitorear los procesos corrosivos y el crecimiento de fisuras subcríticas causadas por corrosión. Muchas técnicas de ensayos no destructivos convencionales requieren la inspección manual de una estructura, lo cual consume tiempo y dinero, especialmente si esto involucra que el componente a inspeccionar detenga su funcionamiento. Tales desventajas son superadas usando la técnica de emisión acústica, debido a que el estado actual de desarrollo permite monitorear en continuo grandes áreas de una estructura sin la necesidad de sacar de servicio el equipo. En este sentido, la técnica de emisión acústica provee un método singular para reconocer cuando y donde el defecto está creciendo [82].

En la literatura se encuentran numerosos estudios que demuestran el potencial de la técnica de emisión acústica para la detección y el monitoreo de reacciones de corrosión [81, 83-89]. En los mismos se correlacionan la pérdida de peso ó la evolución de gas hidrógeno como resultado de la reacción catódica con la actividad acústica generada durante el proceso de corrosión.

Retting y col. [81] midieron la generación de emisión acústica durante el proceso de corrosión generalizada de alambres de aluminio en agua salada, encontrando una relación lineal entre la velocidad de eventos de emisión acústica y la cantidad de hidrógeno producido durante el proceso de corrosión (**figura 27**). Si bien la emisión acústica detectada podría estar asociada al movimiento macroscópico de las burbujas de hidrógeno, también se registraron señales de emisión acústica cuando las burbujas, observadas con una magnificación de 10 X, no eran visibles. Por lo tanto, es posible que otro mecanismo físico-químico esté involucrado. Estos autores concluyen que a partir de la correlación empírica entre la velocidad de eventos, el valor de eventos de emisión acústica acumulados y la amplitud de los mismos, en conjunto con los datos de corrosión, es posible realizar una extrapolación de los resultados. Y que estos parámetros de emisión acústica, pueden

proveer una técnica de inspección no destructiva para el monitoreo procesos de corrosión en zonas de difícil acceso.

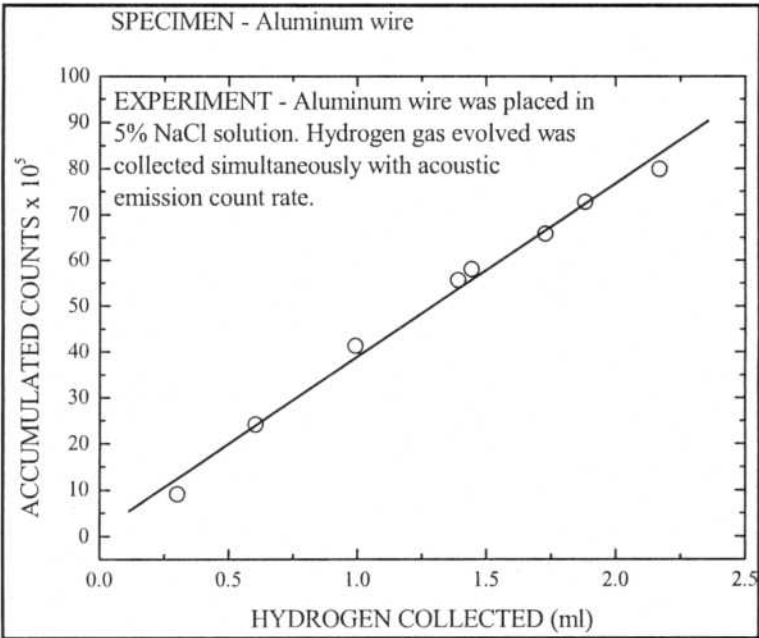


Figura 27 – Correlación lineal para la evolución de gas hidrógeno vs. eventos acumulados de emisión acústica(T. Retting, [81]).

Mansfeld y Stocker [83] encontraron que la velocidad de eventos de emisión acústica puede ser cualitativamente relacionada con la velocidad de corrosión para el caso de la corrosión localizada en aleaciones de aluminio, en forma libre o formando cuplas con diferentes metales. La velocidad de eventos de emisión acústica refleja el comportamiento a la corrosión de estas aleaciones (figura 28). Según estos autores las burbujas de hidrógeno juegan un papel muy importante durante estos procesos debido a que su evolución por polarización catódica incrementa significativamente la velocidad de eventos de emisión acústica.

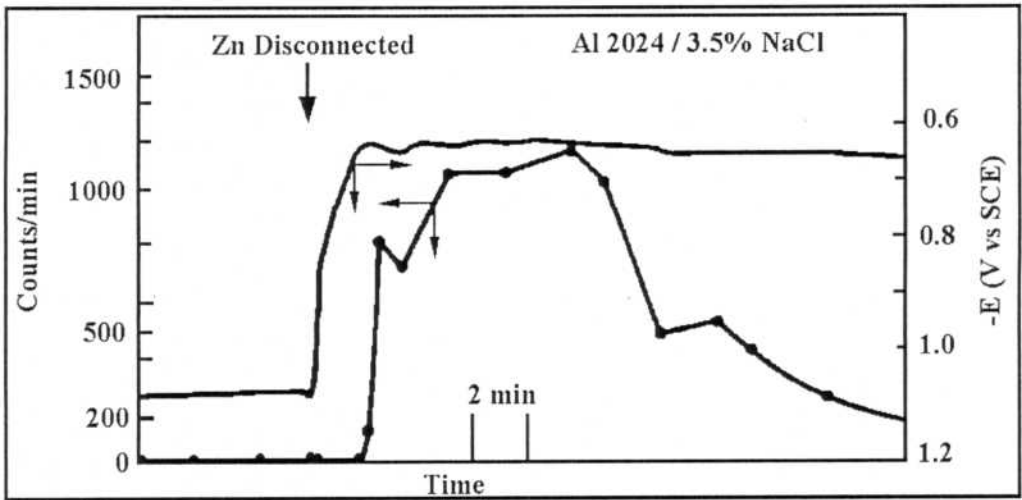


Figura 28 – Al 2024 y cupla de Al 2024 – Zn en solución de NaCl al 3,5%.
Comportamiento del potencial y la velocidad de eventos (*Mansfeld [83]*).

Druchenko y col. [89] dieron una descripción cuantitativa de la emisión acústica generada en metales por corrosión bajo tensión, picado, adsorción y desorción de hidrógeno y por electroplatinado. Estos autores calcularon teóricamente el valor de la frecuencia fundamental de la onda para la generación de una burbuja de gas en una solución acuosa, y correlacionaron dicho dato, con los resultados experimentales. Esto lo llevaron a cabo a través de burbujas de hidrógeno que evolucionan durante la corrosión de la aleación de aluminio C16AT en solución FeCl_3 al 10%. El excelente ajuste entre los resultados calculados y los medidos muestran que la frecuencia de la onda de las burbujas, cuando se las observa visualmente, no excede los 40 ó 50 kHz.

Arora [87] trabajó con aleaciones de aluminio (Al 3003, 2024 y 7039) en solución 5% NaCl y solución de NaOH 0,1M para obtener corrosión generalizada; solución de etilenglicol con 200 ppm de iones Cu^{++} y Cl^- , para analizar corrosión localizada -picado y corrosión por rendijas- y por último analizaron el fenómeno de corrosión bajo tensión en solución 5% NaCl (ver sección §1.2.5.3).

De sus experiencias concluyen que el fenómeno de exfoliación provoca eventos de emisión acústica de alta frecuencia con muy rápidos tiempos de subida mientras que la

evolución de burbujas de hidrógeno genera eventos de emisión acústica de baja frecuencia con un lento tiempo de subida. Por último, las señales de emisión acústica generadas por corrosión bajo tensión, están en un ancho de banda entre 150 y 450 kHz.

En las últimas dos décadas, Yuyama y col. [82] utilizaron la técnica de emisión acústica para detectar el fenómeno de corrosión por rendijas (“crevice”) en acero inoxidable tipo AISI 304 en solución de NaCl 3%. La **figura 29** indica los eventos acumulados de emisión acústica generados durante el proceso de corrosión por rendijas inducido por un barrido de potencial. El brusco aumento en la pendiente de eventos acumulados que se produce al alcanzar 3900 s indicaría que el valor del pH de la solución contenida en la rendija ha disminuido lo suficiente como para que se inicie la evolución de burbujas de hidrógeno dentro de la misma.

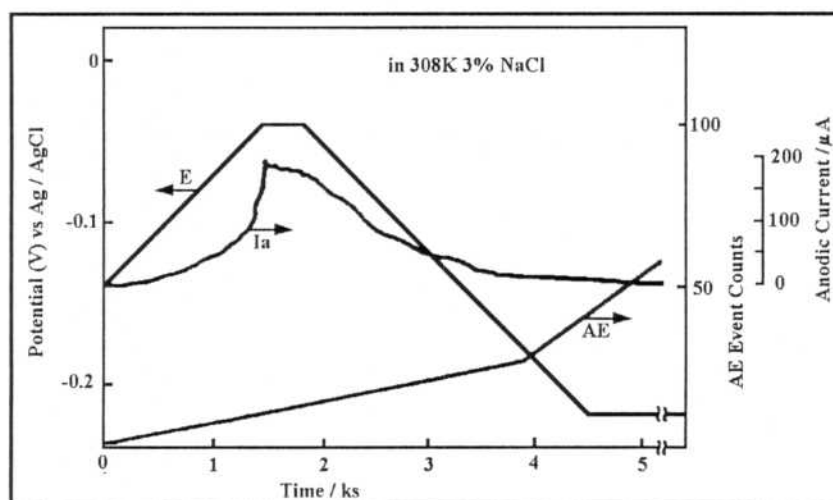


Figura 29 – Eventos acumulados de emisión acústica durante el fenómeno de corrosión por rendijas (S. Yuyama [82]).

Estos autores también estudiaron el comportamiento del acero inoxidable tipo AISI 304 en solución de H_2SO_4 0,5M + NaCl 0,5M, a temperatura ambiente. La **figura 30** muestra la relación entre la curva de polarización y la velocidad de eventos de emisión acústica. Las muestras fueron inicialmente polarizadas a un potencial correspondiente a la región pasiva, luego se varió el potencial rápidamente hacia valores más bajos (región

catódica) o más altos (región de picado). Se detectó emisión acústica sólo cuando disminuye el potencial y evoluciona gas hidrógeno desde la superficie del material. Sin embargo, no se detectó emisión acústica cuando, a potenciales más altos, se produce la ruptura de la película pasivante y el metal se disuelve en la solución.

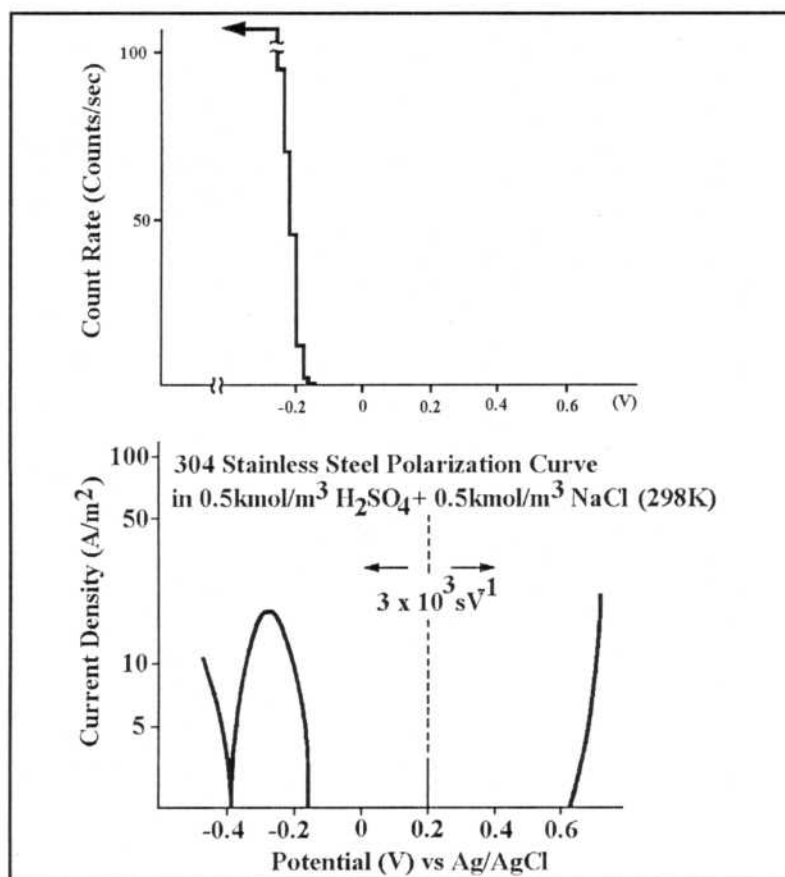


Figura 30 – Relación entre la curva de polarización y la velocidad de eventos de emisión acústica (S. Yuyama [82]).

En base a estos resultados, los autores concluyen que la ruptura de la delgada película pasiva (espesor $< 1\text{nm}$) y la disolución del metal no son fenómenos con energía suficiente para ser detectados por emisión acústica.

Estos autores también presentan a modo de resumen un mapa representativo de cada fuente de emisión acústica en función de la distribución de la amplitud de la señal de emisión acústica (**figura 31**).

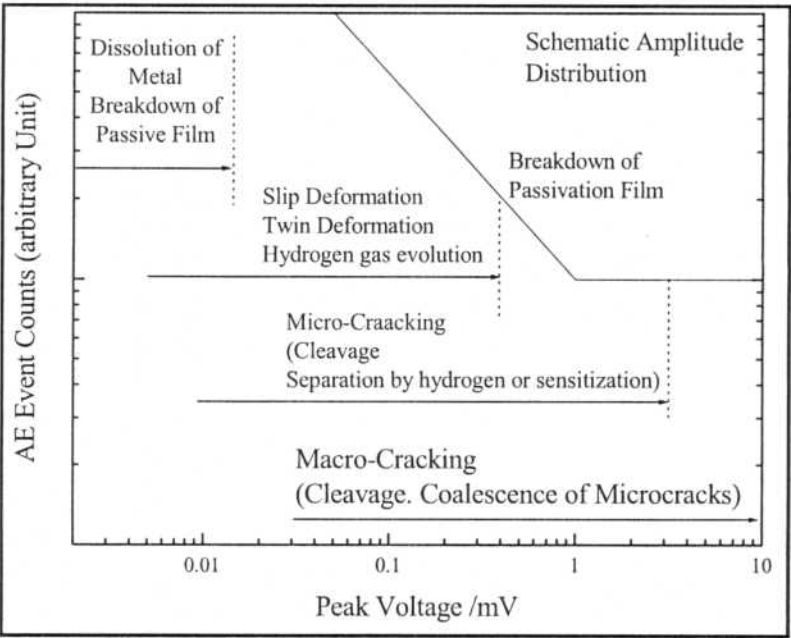


Figura 31 – Esquema sobre la distribución en amplitud de las diferentes fuentes de emisión acústica durante los ensayos de corrosión bajo tensión y corrosión fatiga (S. Yuyama [82]).

1.2.5.2 Emisión Acústica aplicada a corrosión bajo tensión

En el proceso de corrosión bajo tensión las señales de emisión acústica son generadas principalmente por el inicio de fisuras y su propagación inducida por corrosión bajo tensión o por fragilización por hidrógeno. Sin embargo, la evolución del gas hidrógeno (H_2) vía reacción catódica en soluciones ácidas y la ruptura de la película delgada superficial de óxido, formada bajo ciertas circunstancias, también pueden ser fuentes de emisión acústica significativa. Además, la fractura o decohesión de fases tales como precipitados, partículas de segundas fases e inclusiones no metálicas, y el maclado en la zona plástica de una fisura, están expectantes para producir emisión acústica detectable. Por otro lado, por la técnica de emisión acústica escasamente se puede detectar la disolución de metales. Los mecanismos

que pueden producir emisión acústica se esquematizan en la ilustración de la figura 32. [90].

S. Yuyama [90] describe la utilidad de la técnica de emisión acústica para detectar y monitorear los procesos de corrosión, corrosión bajo tensión y corrosión fatiga. Este trabajo comprende resultados de estudios de laboratorio y de informes industriales donde se ha aplicado la técnica de emisión acústica al monitoreo de estructuras. Sobre la base de la información recopilada, el autor concluye que las fuentes más activas que generan señal de emisión acústica son la evolución de burbujas de hidrógeno por reacción catódica, la propagación de fisuras, la ruptura mecánica de las películas de óxido, la transformación martensítica inducida por tracción y la fractura o decohesión de inclusiones en la zona plástica.

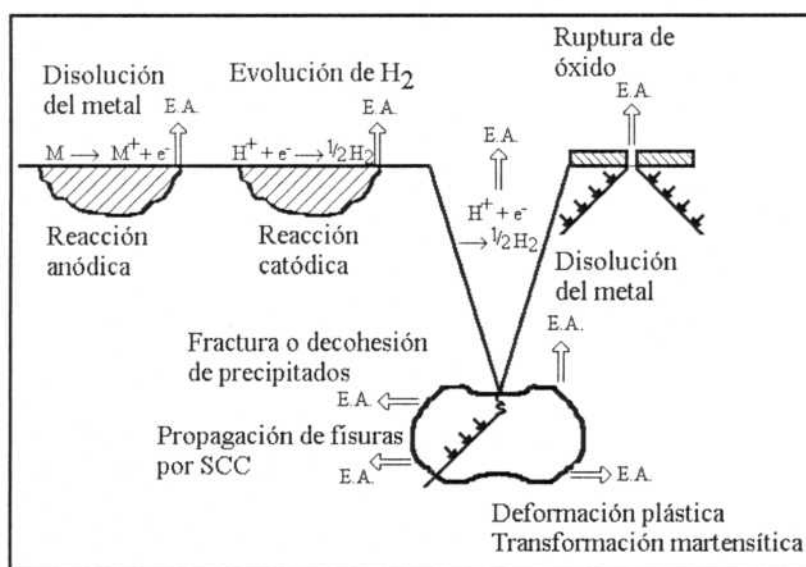


Figura 32 – Esquema de posibles fuentes de emisión acústica durante los procesos de corrosión, corrosión bajo tensión, y corrosión-fatiga. (S. Yuyama, [90]).

Se encuentran en la literatura de los últimos años [91-99], trabajos donde se aplica la técnica de emisión acústica a los problemas por corrosión bajo tensión de distintos materiales. Aquellos más relevantes se citan a continuación.

Okada y col. [91] utilizaron EA para el seguimiento de la propagación de fisuras en probetas de acero inoxidable Tipo AISI 304 en solución de H_2SO_4 5N + NaCl 5M a 25°C y de acero inoxidable ferrítico y martensítico de alta resistencia en solución de cloruro de magnesio (MgCl_2) a ebullición (143°C). De acuerdo a sus resultados, no se detecta emisión acústica significativa durante la propagación de fisuras por corrosión bajo tensión en los aceros inox. ferríticos y austeníticos. En contraste, se observó alta actividad de emisión acústica durante el proceso de corrosión bajo tensión del acero inox. martensítico, por lo cual se concluyó que en este caso la fisuración era causada por fragilización por hidrógeno.

Yuyama y col.[82] midieron la respuesta en emisión acústica del proceso de corrosión bajo tensión inducida por corrosión en rendijas. El material utilizado fue acero inoxidable austenítico Tipo 304 en solución de NaCl 3%. La **figura 33** muestra la variación del potencial, los eventos acumulados y la energía de emisión acústica durante el tiempo de ensayo. El potencial del material (E_{corr}) era -0,22 V, Luego de inducir la corrosión en rendijas por polarización anódica, el potencial de corrosión alcanzó con el transcurso del tiempo (50000 s) nuevamente un valor cercano a -0,22 V. Se generó gas hidrógeno durante algunas horas y el potencial aumentó hasta alcanzar un valor cercano a -0,10 V. Luego el potencial comienza a decrecer gradualmente. Cuando se produce el incremento de E_{corr} la pendiente de la curva de eventos acumulados de emisión acústica muestra un cambio pronunciado, pero permanece constante para tiempos más largos, cuando E_{corr} decrece gradualmente. En contraste, la energía de emisión acústica comienza a incrementarse a los 35000 segundos. En la **figura 34**, que muestra la distribución de amplitud de emisión acústica para este ensayo, se observa que durante el mismo se registraron algunas emisiones de alta amplitud (del orden del milivolts). En base a estas observaciones, los autores concluyen que las altas amplitudes de emisión acústica de la **figura 34** son la causa del incremento abrupto de energía que se produce a los 3500 s y, además, que dicho incremento indica la iniciación de la fisuración por corrosión bajo tensión.

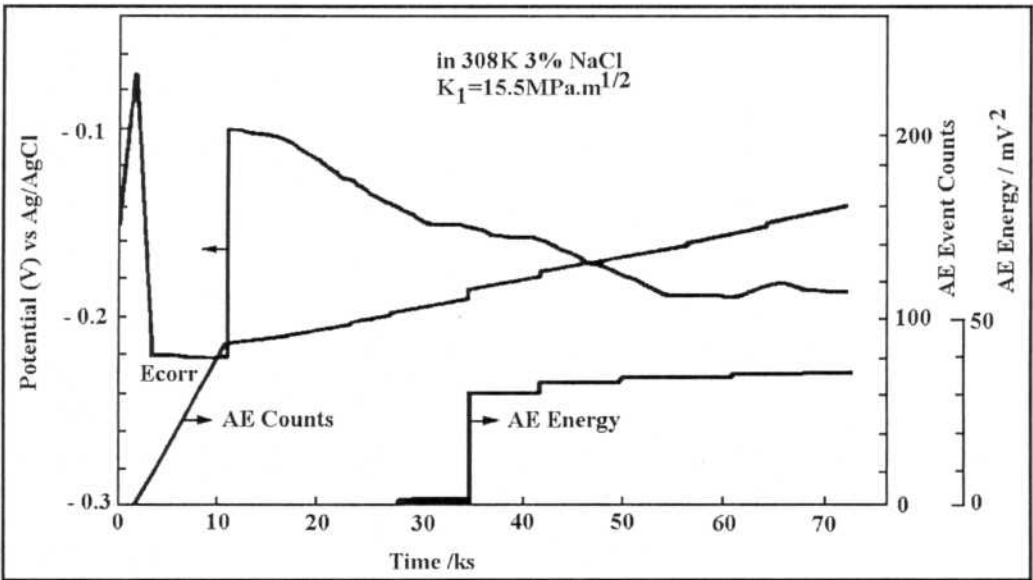


Figura 33 – Eventos acumulados y energía de emisión acústica generados durante un ensayo de corrosión bajo tensión (S. Yuyama [82]).

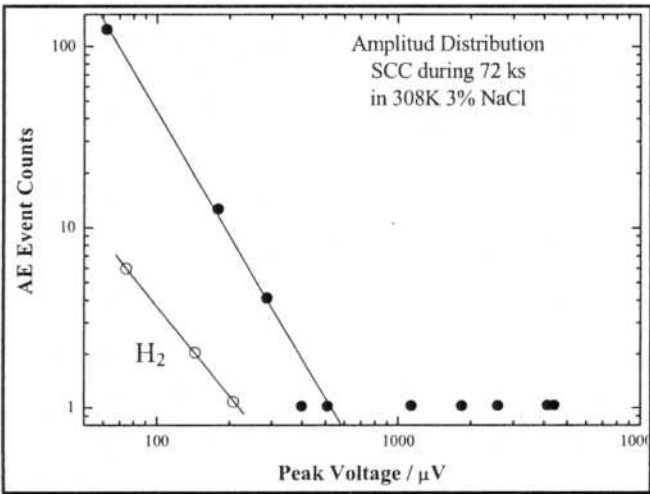


Figura 34 – Distribución de la amplitud durante un ensayo de corrosión bajo tensión (S. Yuyama [82]).

Youn Sung y col. [100] trabajaron en Inconel 600 con distintos grado de sensitización en borde de grano por empobrecimiento de cromo, para investigar la capacidad de la técnica de emisión acústica para detectar el crecimiento de fisuras. Ellos concluyeron que

normalmente el inicio detectable de los eventos de emisión acústica se produce cerca del 80 % de la carga máxima para todos los ensayos en condiciones de alta susceptibilidad a corrosión bajo tensión. También, encontraron que por emisión acústica el mínimo tamaño de fisura detectable era de aproximadamente 200 a 400 μm de ancho y por debajo de 100 μm de profundidad.

Cakir y col. [101] estudiaron la respuesta en emisión acústica de un acero inoxidable 316L de calidad de implante dental, sometido a ensayos de tracción a velocidad lenta de deformación en solución de Hank con pH 4 y a un potencial de trabajo cercano al potencial de picado. Sus conclusiones, con relación a la actividad de señales de emisión acústica, son que se incrementan cuando las muestras tienen un tratamiento previo de trabajado en frío, y que la disolución anódica no es causa de un incremento en la actividad de emisión acústica.

Kato y Kiuchi [102] estudiaron la susceptibilidad a corrosión bajo tensión del circonio en soluciones de ácido nítrico en concentraciones de 3-12 N, en estado de ebullición. Correlacionaron la susceptibilidad a corrosión bajo tensión y la morfología de la fractura con la respuesta de emisión acústica. Esta respuesta se evalúa en función de la tensión de carga a la cual comienza la actividad en la señal durante cada uno de los ensayos.

La **figura 35** esquematiza la relación encontrada entre la susceptibilidad a corrosión bajo tensión y la concentración de ácido nítrico.

Como último trabajo podemos citar a Proust y col. [103]. Ellos realizan una identificación y caracterización de las posibles fuentes de señales de emisión acústica, en relación a las condiciones experimentales.

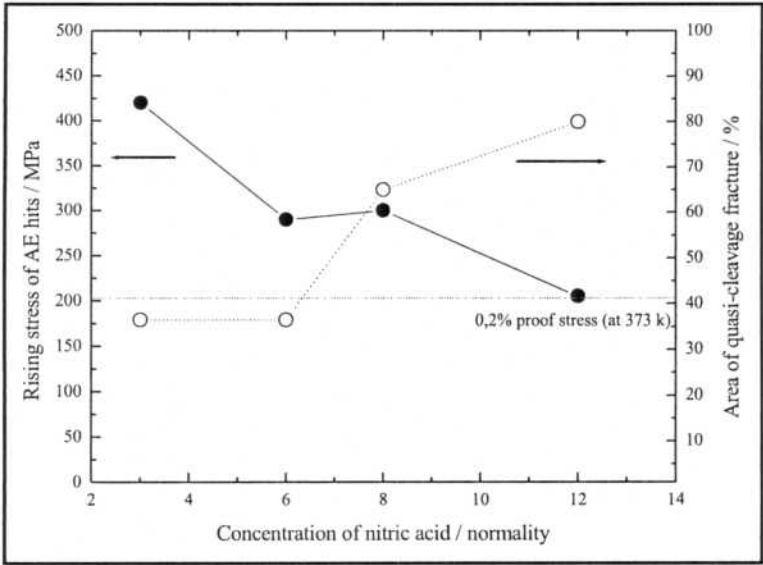


Figura 35 – Relación entre la susceptibilidad a corrosión bajo tensión y la concentración de ácido nítrico. (C. Kato y K. Kiuchi. [102]).

Estas condiciones las logran trabajando con acero inoxidable austenítico, ferrítico y dúplex en solución de cloruro de magnesio a 145 °C. En la **tabla V** se presentan en forma resumida los parámetros de emisión acústica para cada proceso. Por lo tanto es posible reconocer patrones en las señales de emisión acústica asociada a los diferentes proceso de corrosión.

Tabla V – Características de la señal de emisión acústica detectada durante el proceso de corrosión bajo tensión

	Amplitud (dB)	Energía (μV.s)	Frecuencias (sensor resonante en 150kHz)	Tiempo de subida (μs)
CBT	30-70	0,01-0,3	150-600	1-30
Mov. Coop. de dislocaciones	30-45	0,01-0,2	100-400	1-30
Maclas	30-70	0,01-5	150-600	1-30
Pic. y/o rendija	30-45	0,01-0,2	50-200	50-70

También pudieron resumir los datos obtenidos con los tres tipos de aceros, demostrando que el número total de eventos registrados durante cada ensayo de corrosión bajo tensión decrece cuando la velocidad de tracción se incrementa, en otras palabras, observaron que existe una buena correlación entre la actividad de emisión acústica y la superficie total de fractura (figura 36).

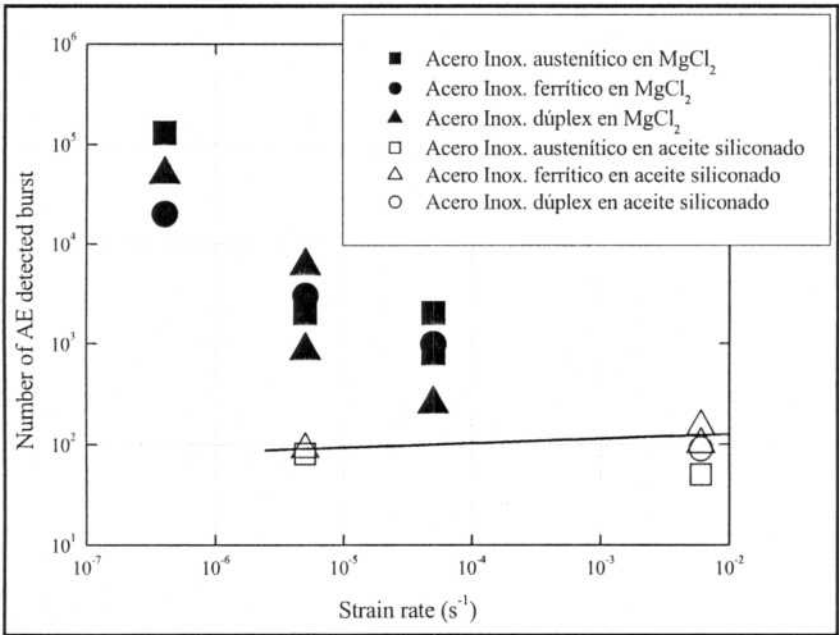


Figura 36 – Número de eventos detectados vs. velocidad de deformación para los tres tipos de aceros inox. durante ensayos de corrosión bajo tensión a 145 °C.(A. Proust y col.[103]).

1.2.5.3 Resumen del estado actual del conocimiento.

En esta sección se presentan a modo de resumen, los resultados extraídos de la bibliografía especializada citada en este capítulo referentes la aplicación de la técnica de emisión acústica al estudio de los diferentes mecanismos de corrosión (tabla VI).

Tabla VI – Resumen de las características de emisión acústica

Medio/aleación	Fuente	Característica de la señal			Referencia
		Frec. dominante	Amplitud [V]	Tiempo [μs]	
Al 3003 en 5% NaCl, 0,1M NaOH y Al 2024 en NaOH	Impacto de burbujas de H ₂ / rozamiento sobre las asperezas superficiales	50 – 150 kHz, pico en 100 kHz	0,26 – 0,45	Rise time 25 -50	Arora [87]
Acero inox. 304 1N H ₂ SO ₄ 0,5 M NaCl	Evolución gas H ₂ , transf. martensítica y def. plástica		Fuentes de baja amplitud < 0,5 mV		Yuyama [82]
Al 3003 y 2024 0,1M NaOH	Erosión de partículas secundarias que impulsan la corrosión general.	500 – 650 kHz, pico en 250 kHz	0,12	Rise time 10-15	Arora [87]
Al 3003 y 2024 etilenglicol con Cl ⁻ y Cu ⁺⁺	Picado simultáneamente con erosión de partículas y crevice	150 – 300 kHz, 50 – 600 kHz y picos en 250 kHz y 600 kHz	0,16 - 0,24	> 25	Arora [87]
Acero inox. austenítico, ferrítico y dúplex en MgCl	Picado y crevice	50 – 200	30 – 45 dB	50 – 70	Proust [103]
Al 7039 en 5% NaCl	Corrosión bajo tensión	50 – 450 kHz, picos en 250 kHz y 400 kHz	0,18	15 – 35	Arora [87]
Acero inox. austenítico, ferrítico y dúplex en MgCl	Corrosión bajo tensión	150 – 600	30 – 70 dB	1 – 30	Proust [103]
Acero inox. 316L sol. Hank pH 4	Disolución anódica	No causa incremento en la señal de emisión acústica			Cakir [101]
Acero inox. 304 1N H ₂ SO ₄ 0,5 M NaCl	Disolución del metal y ruptura de película pasiva	No causa incremento en la señal de emisión acústica			Yuyama [82]
Acero inox. austenítico, ferrítico y dúplex en MgCl	Mov. Dislocaciones	100 – 400	30 – 45	1 – 30	Proust [103]
	Maclas	150 – 600	30 – 70	1 – 30	Proust [103]

1.3 Objetivo del trabajo

Se propone aplicar la técnica de emisión acústica para el seguimiento en continuo del proceso de fisuración por corrosión bajo tensión de diferentes aleaciones en diversos medios corrosivos para adquirir conocimientos sobre la relación entre la respuesta de dicha técnica y la modalidad de propagación de las fisuras en cada uno de los sistemas estudiados.

El objetivo de este trabajo es la identificación precisa de señales de emisión acústica ligadas unívocamente al fenómeno de corrosión bajo tensión, de fundamental importancia para la aplicación de esta técnica al seguimiento de componentes en servicio.

Asimismo, interesa investigar la posible existencia de fenómenos comunes a distintos sistemas que permitan una mejor interpretación del fenómeno de corrosión bajo tensión.

Finalmente, se espera que estos conocimientos contribuyan a dirimir las discrepancias existentes entre los diversos mecanismos propuestos para explicar el proceso de corrosión bajo tensión respecto al carácter continuo o discontinuo de la propagación de las fisuras.

CAPÍTULO 2

MÉTODO EXPERIMENTAL

En este capítulo describiremos los detalles de la técnica experimental utilizada: materiales, instrumental, técnicas de análisis de muestras, etc. La elección de las condiciones experimentales se basó en el conocimiento previo del comportamiento de las aleaciones respecto de la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión en función de las diversas variables, como ser el potencial, la composición de la solución o la composición de las aleaciones, etc. El criterio de selección se discute a continuación, dando argumentos para la importancia del estudio de cada uno de los sistemas analizados.

Los sistemas aleación/medio seleccionados para el estudio fueron:

- a) Latón- α en solución de NaNO_2 1M.
- b) Latón- α en solución de Mattsson ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,05 M + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1M), pH 6,5.
- c) Acero inoxidable austenítico tipo AISI 304, templado en solución HCl 1M + NaCl 1M.
- d) Acero inoxidable austenítico tipo AISI 304, sensitizado en solución HCl 1M + NaCl 1M.
- e) Aleación Ag-15Au en solución KCl 1M.
- f) Aleación Ag-15Au en solución 1M HClO_4 .
- g) Monocristal Ag-10Au en solución 1M KCl.

La técnica experimental utilizada para estudiar la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión, fue la de tracción a velocidad lenta de deformación constante y potencial controlado hasta la ruptura del espécimen. Las variables a determinar son el tiempo de fractura y la velocidad de propagación de las fisuras, con el objeto de correlacionarlos con los parámetros de la señal de emisión acústica obtenidas para cada sistema estudiado durante el desarrollo de los ensayos.

2.1. Criterio de selección de los sistemas a estudiar

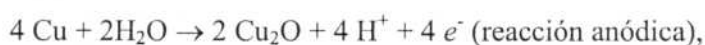
El criterio de selección adoptado fue elegir las condiciones experimentales que permitieran comparar para un mismo material la respuesta en emisión acústica generada por la propagación de fisuras de corrosión bajo tensión con morfología totalmente intergranular o totalmente transgranular.

2.1.1 Aleaciones de cobre

Las aleaciones de cobre tienen gran utilización en diversos ambientes debido a su excelente resistencia a la corrosión. En particular, tienen muy alta resistencia en medios ácidos siempre que la solución no sea oxidante. Otras propiedades favorables de estas aleaciones son la muy buena conductividad eléctrica y térmica, y la facilidad para la fabricación y unión. Por otra parte, se puede obtener un amplio ámbito de propiedades mecánicas.

Las aplicaciones se pueden agrupar según la siguiente clasificación general: aplicaciones que requieran resistencia a la exposición atmosférica, cañerías y juntas en circuitos de agua potable, expuestas a distintos tipos de agua y suelos, aplicaciones marinas, donde se requiere resistencia al agua de mar, depósitos de sales hidratadas y corrosión microbiológica, intercambiadores de calor, condensadores y plantas generadoras a vapor, procesos químicos, con exposición a una gran variedad de productos orgánicos e inorgánicos, cableados eléctrico, juntas, circuitos impresos e integrados y otras aplicaciones electrónicas.

Una particularidad del cobre y sus aleaciones entre las aleaciones resistentes a la corrosión es que no forman una película verdaderamente pasiva como producto de corrosión. El principal producto de corrosión responsable de la protección del metal en medio aireado es el óxido cuproso (Cu_2O). Esta película es adherente y sigue una ley de crecimiento parabólica. El Cu_2O es un semiconductor tipo *p* formado mediante las siguientes reacciones redox:



Para que avance la reacción de oxidación, los iones de cobre y los electrones deben migrar a través de la película de Cu_2O . Entonces, para reducir la conductividad iónica o electrónica de la película, dopando con iones bivalentes o trivalentes se debe mejorar la resistencia a la corrosión. En la práctica, se utilizan el aluminio, cinc, estaño y hierro como aleantes, reduciendo la velocidad de corrosión significativamente.

Entre las aleaciones de cobre los latones- α , que son aleaciones de Cu con un contenido de cinc hasta un 40%. La resistencia a la corrosión en soluciones acuosas no cambia mucho cuando el contenido de Zn es menor que 15%. Por encima de 15% Zn puede haber decincificación. Entre los medio que inducen corrosión bajo tensión se encuentran principalmente los medio amoniacaes [104], como se ha mencionado en la sección §1.1.3. A mitad del siglo pasado se tenía conocimiento de que el amoníaco y sus derivados eran las únicas especies que daban corrosión bajo tensión en las aleaciones base cobre [105].

En la actualidad, se han identificado otros ambientes que son responsables de que las aleaciones de latón- α sean susceptibles a corrosión bajo tensión: Entre los medios responsables, se pueden citar los siguientes: soluciones de H_3PO_4 , $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ y $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ [106], solución de NaNO_2 [35][65], soluciones de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ y NaNO_3 , variando el contenido de Cu^{2+} en solución [107], soluciones de Na_2SO_4 con Na_2S , H_3BO_3 y NaOH ó Na_2SO_3 [108-109].

2.1.1.1 Soluciones amoniacaes

Las soluciones acuosas de sulfato de amonio e iones cuprosos (como $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{CuSO}_4$ con el agregado de NH_4OH ó H_2SO_4 para ajustar el pH) es un medio conveniente para el estudio de mecanismos de corrosión bajo tensión. Mattsson [110]

estudió el efecto de la variación del pH de la solución de sulfato de cobre amoniacal sobre la susceptibilidad a corrosión bajo tensión del latón Cu-37Zn. Esta solución hoy se la reconoce como *Solución de Mattsson* ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{CuSO}_4$). El pH de la solución se modificaba hacia valores más altos que el pH de la solución con el agregado en partes de NH_4OH y $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y hacia valores más bajos con el agregado de ácido sulfúrico. Todas las soluciones tenían una concentración de 0,05M Cu y 1 M NH_3 .

Los ensayos se llevaron a cabo en probetas tipo U. El tiempo de falla del material inmerso en la solución de Mattsson, en función del pH se muestra en la **figura 37**, donde se puede observar que existe un mínimo en el valor de pH 7,2. En el rango de pH entre 3,9 –5,7 y 7,8-11,2, la mayoría de las fisuras fueron transgranulares y donde las fisuras fueron principalmente intergranulares el rango de pH era 6,3 - 7,7. En este último rango, Mattsson encontró que se formaba sobre la superficie del material una película negra (“*tarnish*”), compuesta principalmente por Cu_2O . A partir de este clásico trabajo, estas soluciones y algunas variantes como soluciones con o sin cobre han sido muy utilizadas, Hoar y col. [111] y Johnson y Leja [112], dando lugar a la mayor parte del conocimiento adquirido acerca del proceso de corrosión bajo tensión en soluciones de NH_3 .

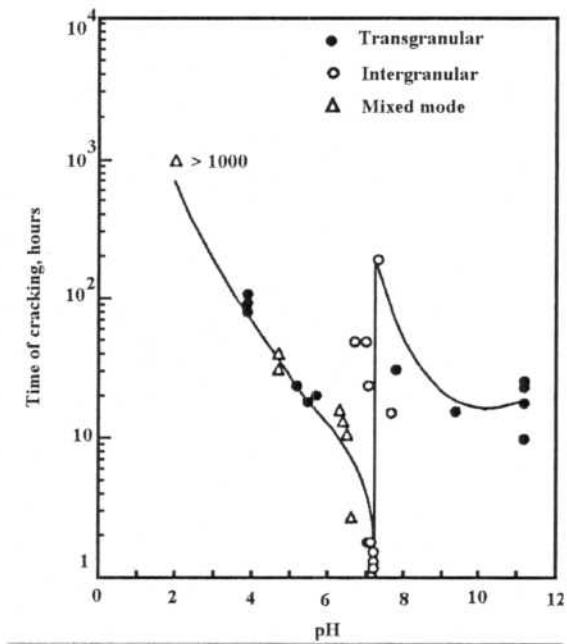


Figura 37 – Tiempo a la ruptura como función del pH para latón en solución sulfato cuproso amoniacal -Solución de Mattsson. (E. Mattsson [110]).

La química y electroquímica del sistema cobre/solución amoniacal se ha estudiado ampliamente y existen opiniones distintas respecto de los fenómenos involucrados.

Para el desarrollo de este trabajo, resulta interesante estudiar el avance de fisuras por corrosión bajo tensión de latón- α en soluciones de Mattsson con formación de opacamiento, para tener fisuras intergranulares. Por otra parte, la fisuración es más rápida, y esto probablemente permite estudiar un ámbito mayor de velocidades de deformación. De acuerdo a este criterio elegimos trabajar con solución a pH 6,5, que según Johnson y Leja daba el menor tiempo de fractura [112].

El potencial de trabajo elegido es el de equilibrio de iones complejos de cobre en solución con cobre puro. Esto se debe a la posibilidad de que el proceso de corrosión bajo tensión esté controlado por el intercambio de átomos de Cu en la superficie de las paredes de las fisuras y sus iones en solución. Esta idea es consistente con el trabajo experimental de Uhlig y col [42].

2.1.1.2 Soluciones de nitritos

Respecto a la susceptibilidad a corrosión bajo tensión del latón- α en medio no amoniacales, Rebak y col. [34], Lapitz y col. [35], Alvarez y col. [65] y Yu y col. [113] investigaron el efecto del potencial sobre el fenómeno de corrosión bajo tensión de aleaciones de base cobre en solución de nitrito de sodio (NaNO_2). En estos estudios se encontró que la polarización anódica a partir del potencial de corrosión acelera la velocidad de fisuración y que la polarización catódica retarda el avance de la fisura. Lapitz [35], Alvarez [65] y Yu [113], observaron una disminución en la velocidad de propagación de fisuras a potenciales muy altos, lo que fue atribuido a la excesiva corrosión general sobre el material. Los datos por Alvarez y col. [65] para latón- α recocido (“*yellow brass*”), ensayado por la técnica de velocidad lenta de deformación en solución 1M NaNO_2 , se presentan la **figura 38**. Para estos ensayos, el potencial de corrosión fue cercano a 0 mV_{enh} y la morfología de fractura fue transgranular.

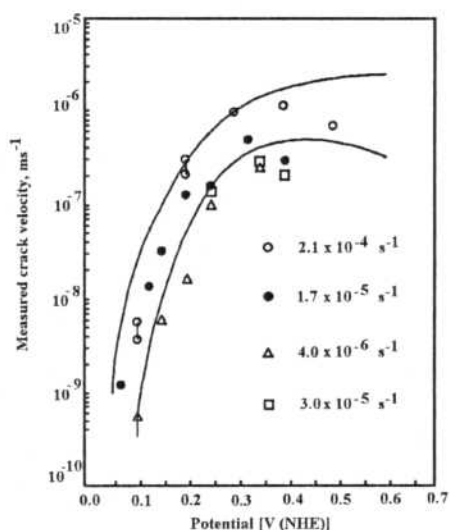


Figura 38 – Efecto del potencial y la velocidad de deformación sobre la velocidad de fisuración, medido para latón- α en solución de aireada de NaNO_2 1M. La línea continua muestra los valores de velocidad de fisuración predichos por la técnica de velocidad rápida de deformación. (M.G. Alvarez y col. [ref. 65]).

Rebak y col. [34] y Lapitz y col. [35] estudiaron el efecto de la concentración de NaNO_2 (0,01M-1M) y el efecto del pH de las soluciones (6,2 – 12,0) sobre la susceptibilidad a corrosión bajo tensión del latón- α comercial. Estos autores encontraron que solo se observaba corrosión bajo tensión para valores de potencial a los que se produce la ruptura de la pasividad y concluyeron que la fisuración estaba estrechamente relacionada al proceso de ruptura de la pasividad.

La **figura 39** muestra la superficie de un alambre de latón- α en solución de NaNO_2 1M pH=10, traccionada a $2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ donde se muestra que las fisuras están en aquellas zonas donde se produce la ruptura de la pasividad.

En este trabajo, se estudiará el avance de fisuras por corrosión bajo tensión de latón- α en solución de NaNO_2 1M a pH de solución, para obtener fisuras transgranulares [65]. Asimismo, se elige el rango de potenciales de trabajo desde 0,10 a 0,40 V_{enh} (**figura 38**).

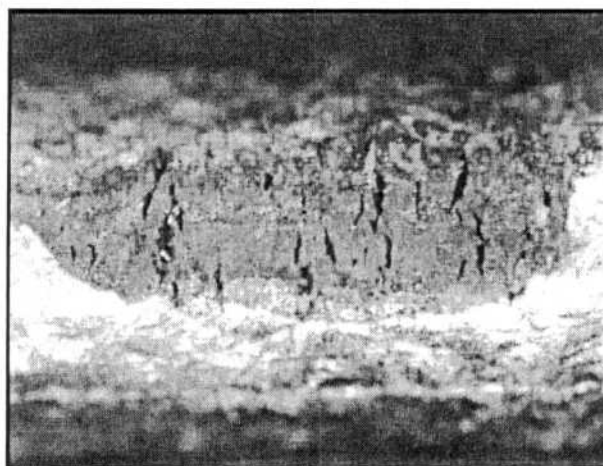


Figura 39 – Superficie lateral de un alambre de latón- α traccionado en solución NaNO_2 1M pH=10 (P. Lapitz y col. [35]).

2.1.2 Acero inoxidable austenítico tipo AISI 304

Los aceros inoxidables tienen una gran importancia práctica debido a su uso como componentes estructurales en muchas instalaciones. También tienen un gran campo de aplicación en otras numerosas áreas, como ambientes marinos, industrias químicas, farmacéuticas, petroleras, gasíferas, de producción de energía, papelera y en energía nuclear. Estas aleaciones son de base hierro, con un contenido mínimo de cromo del 12%. Su característica es la alta resistencia a la corrosión que provee la capa protectora rica en cromo que se forma sobre la superficie, que prácticamente inhibe los procesos de oxidación a bajas temperaturas (en sentido estricto, retarda órdenes de magnitud el proceso de degradación).

Existen cinco grandes familias de aceros inoxidables, según su estructura cristalina. Estas familias de aceros inoxidables son: ferríticos, austeníticos, dúplex austeníticos-ferríticos, endurecibles por precipitación y martensíticos.

En particular, los aceros inoxidables austeníticos se caracterizan por el agregado de elementos, principalmente níquel, que estabilizan la fase fcc austenita. Tienen una alta solubilidad de intersticiales. Sus propiedades mecánicas son bajo punto de fluencia, alta ductilidad y endurecimiento por deformación. Tienen, especialmente, una excelente tenacidad.

Si bien los acero inoxidable presentan buena resistencia a la corrosión, los aceros inoxidables austeníticos del tipo AISI 304 han presentado numerosas fallas en medios donde la aleación debería exhibir una excelente resistencia a la corrosión, como por ejemplo en ácidos nítrico, sulfúrico, sulfuroso, etc. En la mayoría de los casos, estas fallas fueron atribuidas a la corrosión intergranular. Este ataque es particularmente intenso cuando dichos aceros son calentados en un ámbito de temperaturas entre aproximadamente 600 y 850 °C, donde se produce un fenómeno denominado sensibilización (o sensitización). Por ejemplo, una forma de sensibilizar intencionalmente un acero inoxidable es calentarlo 1 hora a 650 °C.

Se ha determinado que la intensidad del ataque en los límites de grano depende del tiempo del tratamiento térmico, la temperatura y la composición del material. Esto se observa en la **figura 40**, donde se muestra un típico diagrama Temperatura-Tiempo-Sensibilización (TTS) para aceros inoxidables con distintos contenidos de carbono, mostrando las zonas donde el material es susceptible a ser sensibilizado [114].

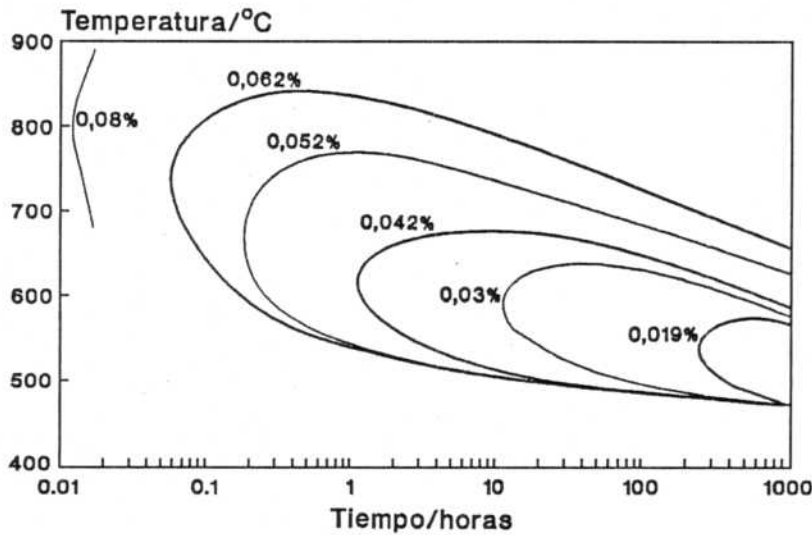


Figura 40 – Diagrama Temperatura – Tiempo – Sensibilización (TTS) para aceros inoxidables con diferentes contenidos de carbono (*Gentil,[114]*).

Se ha estudiado el efecto de muchas variables sobre la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión de los aceros inoxidables austeníticos, en especial el AISI 304,

como la temperatura, la composición de la solución, el potencial, la composición de la aleación, el pH, el tratamiento térmico, etc.

La corrosión bajo tensión en agua a alta temperatura se refiere a la que se produce en los refrigerantes en reactores de agua en ebullición (BWR) y en reactores de agua presurizada (PWR). Esta forma de corrosión bajo tensión intergranular se produce en las zonas afectadas por el calor de las soldaduras y sensibilizadas, en las tuberías expuestas a los refrigerantes oxigenados de los BWR. En los '70 y al principio de los '80 se escribieron más artículos acerca de la corrosión bajo tensión en acero 304 sensibilizados que de ningún otro tópico en corrosión [115].

Los aceros inoxidable austeníticos son susceptibles a corrosión bajo tensión a temperatura ambiente en soluciones de ácido clorhídrico, pero no sufren fisuración en soluciones neutras de cloruro de sodio (NaCl). Bianchi y col. [116] midió el rango de concentración de cloruros en solución de HCl para promover corrosión bajo tensión del AISI 304. Encontraron fisuras al potencial de corrosión en el rango de concentración de 10^{-1} a 1 M e HCl. Concluyeron que la ruptura del material por corrosión bajo tensión depende de la concentración total de Cl^- y que la mínima acidez de la solución capaz de promover corrosión bajo tensión decrece cuando la concentración de Cl^- aumenta.

Galvele y col. [117], usando técnicas electroquímicas, para estudiar el comportamiento anódico del acero inoxidable AISI 304 en una solución de HCl 1M a temperatura ambiente en condiciones estáticas y sometido a una velocidad de deformación constante de 40%/min. Los resultados encontrados indican que la corrosión bajo tensión se inicia en las líneas de deslizamiento como resultados de la ruptura de la película de óxido y exposición del metal sin óxido a la acción del medio corrosivo. A partir de las mediciones sobre el metal en deformación predijeron el rango de potenciales en el cual debiera presentarse la corrosión bajo tensión. Demostraron, además, que una película de productos de corrosión moderadamente protectora se forma a valores cercanos al potencial de corrosión. Maier y Galvele [118-119] encontraron resultados similares para el acero inoxidable austenítico en soluciones de $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$.

Elegimos para el desarrollo de esta tesis el acero inoxidable austenítico Tipo 304 dada su extensa utilización, la alta susceptibilidad a corrosión bajo tensión, y a los numerosos trabajos realizados en el laboratorio con esta aleación [117-119]. El medio elegido es solución HCl 1M + NaCl 1M, a temperatura ambiente. Además, se ha encontrado que cuando el material tiene un tratamiento térmico de temple, la morfología de la fractura por corrosión bajo tensión es transgranular y cuando el material está sensitizado, la morfología de la fractura es intergranular [118-119].

2.1.3 Aleación Ag-Au.

Esta aleación pertenece al grupo de aleaciones de metales nobles (Ag, Au, Pd, Pt, Rh, Ir, Ru y Os). Estas aleaciones tienen aplicaciones importantes, como en contactos eléctricos, debido a su muy buena conductividad electrónica. También tiene amplia aplicación en usos odontológicos, debido al buen balance entre resistencia a la corrosión y el costo reducido por el agregado de Ag.

2.1.3.1 Alambres de aleación Ag-15Au

Esta aleación en presencia de halogenuros (Cl^- , Br^- y I^-) forma una película de halogenuro de plata AgX [120]. Sin embargo, sufren corrosión bajo tensión en dichas soluciones. Asimismo, esta aleación ha sido ampliamente estudiada en el laboratorio [37-38, 121-123]. La morfología de la fisuración por corrosión bajo tensión era siempre intergranular.

Por otra parte, en la literatura existen referencias de la susceptibilidad a corrosión bajo tensión de aleaciones Ag-Au en solución de HClO_4 . Para este sistema medio/aleación no hay evidencia de la formación de una película sobre la superficie del material [123], y por lo tanto, constituye una diferencia cualitativa con el sistema anterior. Aleaciones con distintas concentraciones de oro (Ag-2,2Au, Ag-5Au, Ag-10Au y Ag-15Au) han sido estudiadas a bajas velocidades de deformación [124], donde el contenido de oro no tiene un efecto importante. En este sistema al igual que en anterior, la morfología de fractura por corrosión bajo tensión es intergranular.

2.1.3.2 Monocristales de aleación Ag-10Au

Alvarez y col. [129], trabajaron con monocristales de aleación Ag-10Au (% at) en solución de halogenuros y en solución de ácido perclórico. Ellos encontraron que en ausencia de límite de grano, estos materiales sufrían corrosión bajo tensión transgranular.

2.2. Preparación de las probetas

Las muestras, fueron realizadas a partir del material en forma de fleje o alambre. Los monocristales de aleación Ag-10Au fueron obtenidos por el método de Bridgman [122] con la geometría adecuada para efectuar ensayos de tracción. Todas las muestras fueron desengrasadas con acetona y tratadas térmicamente para homogeneizar los tamaños de grano y relajar tensiones residuales del trabajado mecánico.

Para caracterizar la microestructura del material obtenido luego del tratamiento térmico, una muestra de cada material fue incluida en resina epoxi Araldit® (resina CY248, endurecedor HY956) de Ciba, o equivalente, y desbastada hasta tener una sección longitudinal a la altura del diámetro, para el caso de los alambres. El desbastado y pulido se hizo según la siguiente sucesión: papeles de SiC de grados 220, 320, 400, 600, 1000, 2500, y pasta de diamante de granulometrías 7 μ m y 1 μ m. Luego del pulido, se realizó un revelado de microestructura según el tratamiento adecuado para cada material.

2.2.1 Materiales

2.2.1.1 Aleación de cobre

Las muestras fueron preparadas a partir de alambre de 0,8 mm de diámetro, de aleación de Cu-Zn. La composición química de las mismas se muestra en la **tabla VII**.

Tabla VII – Composición química de la aleación cobre-cinc

	Cu	Pb	Ag	Al	Fe	Ni	Sn	Mo	Zn
Latón comercial	64,1	< 0,02	0,005	0,005	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	Bal.

También, se prepararon probeta de tracción convencionales a partir de fleje de latón- α de 1,9 mm de espesor y la composición del mismo se determinó por Fluorescencia de Rayos-X por Reflexión Total. El resultado en % p/p fue Cu 70 ± 3 y Zn 29 ± 2 . Su denominación comercial es Cu-30Zn. La zona útil de estas probetas era de 5 mm de ancho y 30 mm de largo. En algunos ensayos, se utilizaron probetas entalladas, para lo cual en la zona adelgazada, se mecanizó una apertura de 45° , cuyo diseño se muestra en las figuras 41.

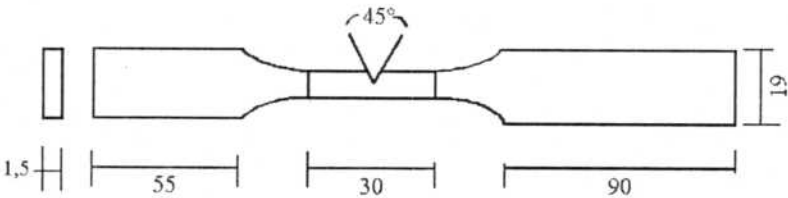


Figura 41 – Esquema de probeta realizada en fleje de latón.

Las dimensiones están en mm.

Todas las muestras fueron desengrasadas con acetato de etilo, recocidas en atmósfera de 200mmHg de argón a 454°C durante 24 horas, y templadas en agua a temperatura ambiente. De esta manera se obtiene una fase α -fcc, con granos equiaxiales con maclas de recocido, (figura 42 y 43). El revelado de la microestructura se realizó mediante ataque con una solución de 6g FeCl_3 + 96ml metanol + 2 ml HCl.

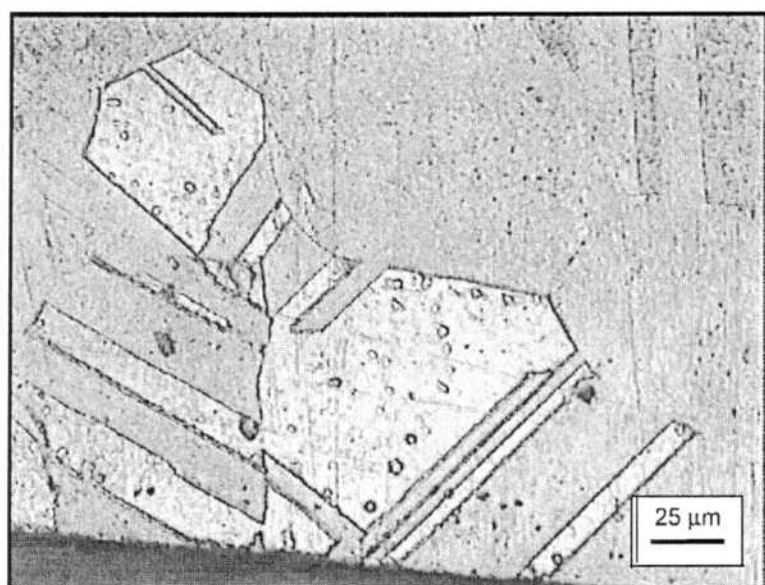


Figura 42 – Microestructura del alambre de latón-α.

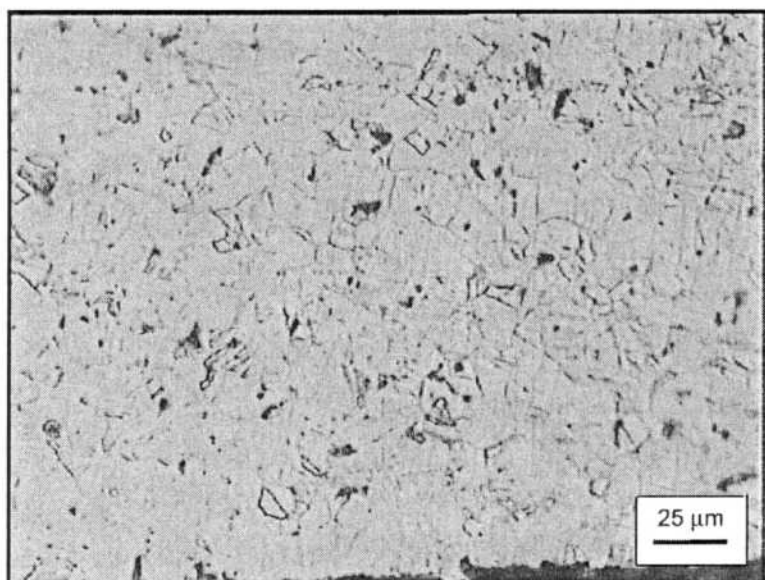


Figura 43 – Microestructura del fleje de latón-α.

Antes de efectuar las experiencias las probetas fueron pulidas químicamente con una solución de ácido fosfórico 55% vol., ácido acético 24% vol. y ácido nítrico 20% vol.

2.2.1.1 Acero inoxidable austenítico tipo AISI 304

El material utilizado fue alambre de acero inoxidable austenítico tipo AISI 304 (Fe-18Cr-8Ni) de 0,8 mm de diámetro, cuya composición química en % en peso es: Cr 16,9; Ni 8,0; Si 0,7; Mo 0,4; C 0,08; S 0,03; balance Fe. Las muestras fueron recocidas en atmósfera de argón a 1100°C durante 1 hora, y templadas en agua a temperatura ambiente. De esta manera se obtiene una única fase austenítica γ -FCC retenida en el templado (**figura 44**), y se evita la precipitación de carburo de cromo en los límites de grano (solubilizado). La **figura 44** muestra una estructura de grano heterogéneo con tamaño de grano de 65-45 μm y de 22-16 μm (Norma E112).

Una parte de estas probetas fue sensitizada mediante un tratamiento térmico, en atmósfera de argón a 650 °C durante una hora, y enfriadas en horno. De esta manera se obtiene una precipitación de carburos en borde de grano (**figura 45**). Con un tamaño de grano de 65-45 μm (Norma E112).

El revelado de la microestructura se realizó con ácido oxálico al 10% en peso, a un potencial de 8 volts, en 2 etapas de 30 segundos cada una. Si hay carburos de cromo en borde de grano, a menudo pierden adherencia debido a la disolución preferencial del borde de grano empobrecido en cromo y se separan de la muestra.

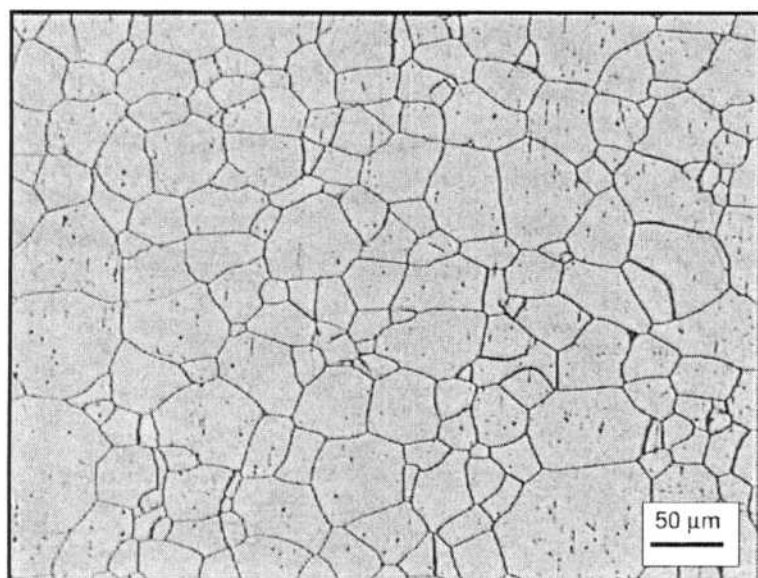


Figura 44 – Microestructura del acero inoxidable austenítico AISI 304 templado.

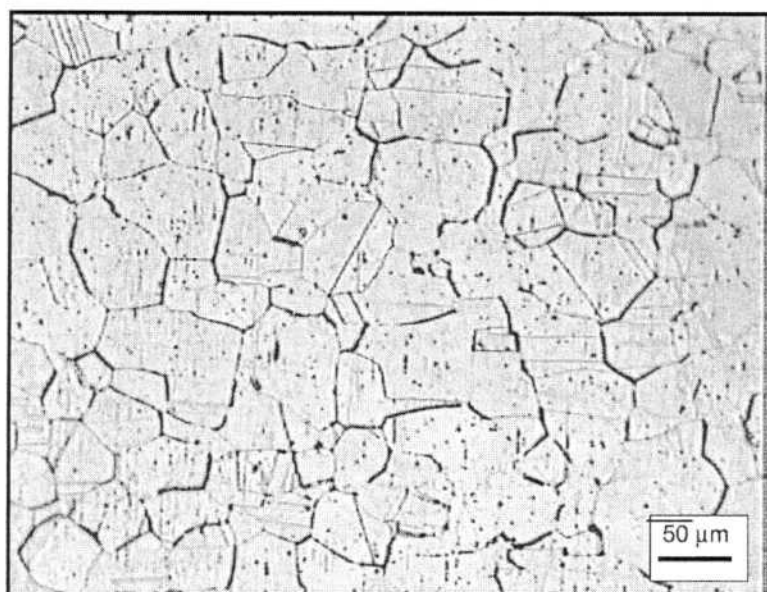


Figura 45 – Microestructura del acero inoxidable austenítico AISI 304 sensitizado.

Antes de efectuar las experiencias las probetas fueron desengrasadas con acetona y pulidas químicamente con una solución de ácido fluorhídrico 55% vol., ácido acético 25% vol. y ácido nítrico 20% vol.. Finalmente, fueron enjuagadas con alcohol y secadas en aire caliente.

2.2.1.3 Aleación Ag-Au

Las probetas fueron obtenidas a partir de alambre de 0,8 mm de diámetro. La composición según análisis químico de la aleación utilizada en % en peso es: Au 23,1; Cu 0,05-0,2; Si < 0,002; Fe < 0,02; Mg < 0,0002 y balance Ag. Las muestras fueron desengrasadas con acetona, recocidas en atmósfera de argón a 800 °C durante 1 hora, y enfriadas al aire. Para este material hay solubilidad total según se muestra en la **figura 46**, de manera que la fase obtenida es una fcc. El revelado de la microestructura se realizó con una solución en partes iguales de glicerina, ácido nítrico y ácido acético.

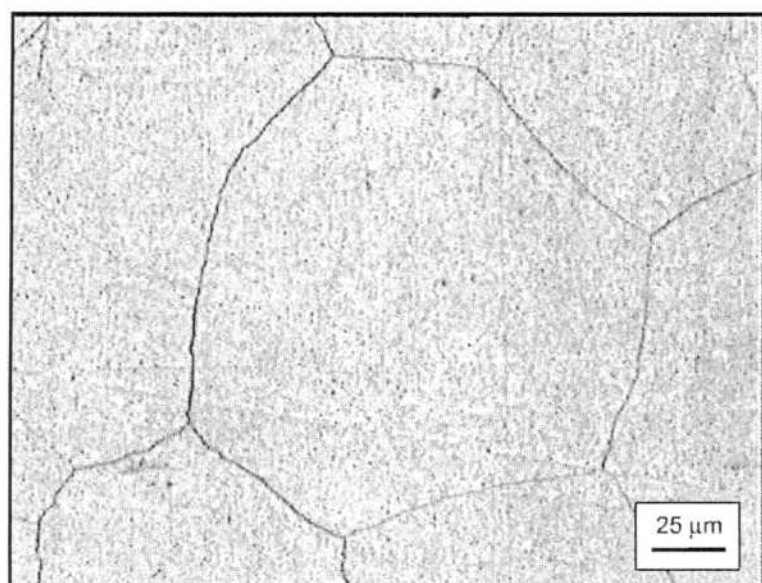


Figura 46 – Microestructura de la aleación Ag-15Au.

Los monocristales de aleación Ag-10Au crecidos por el método de Bridgman, tienen forma de barras de sección cuadrada, de 70 mm de longitud y 3,3 x 3,3 mm de sección, terminadas en ambos extremos con esferas de 7 mm de diámetro (**figura 47**). Los monocristales no fueron recocidos.

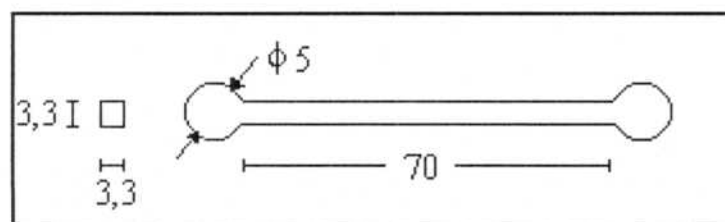


Figura 47 – Esquema de un monocristal de aleación Ag-10Au.

Las dimensiones están en mm.

2.2.2 Soluciones

Todas las soluciones empleadas fueron preparadas con drogas de grado analítico. Se utilizó agua deionizada, con una resistividad de 18,2 MΩ cm.

2.3. Ensayos de Tracción

2.3.1 Máquina de tracción

Se utilizó una máquina de tracción universal Instron 1122, con velocidad de cabezal constante. Las velocidades de deformación inicial utilizadas fueron del orden de 10^{-6} , 10^{-5} y 10^{-4} s^{-1} .

2.3.2 Curvas de tensión-deformación

Si se aplica una fuerza uniforme, normal a la sección transversal de una muestra, su respuesta mecánica suele representarse mediante una curva tensión-deformación.

Para ser deformada en tracción, la muestra fueron sujetadas entre las mordazas de la máquina de ensayo como se muestra en las **figuras 48 - 50**. Se fija la velocidad de movimiento del cabezal móvil, y se inicia la tracción durante la cual se registra o adquiere la evolución de la fuerza aplicada en función del tiempo, $F(t)$.

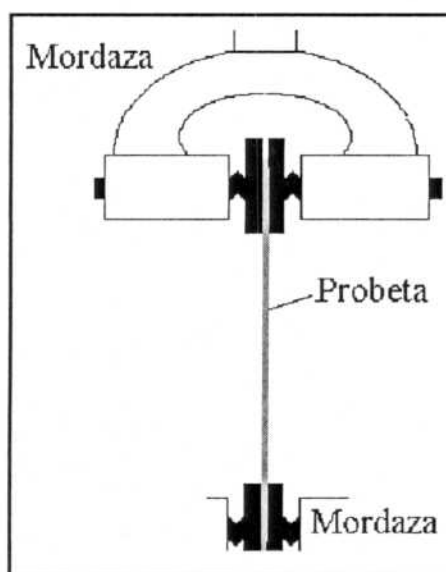


Figura 48 –Sistema de sujeción de las mordazas para tracción una probeta de alambre.

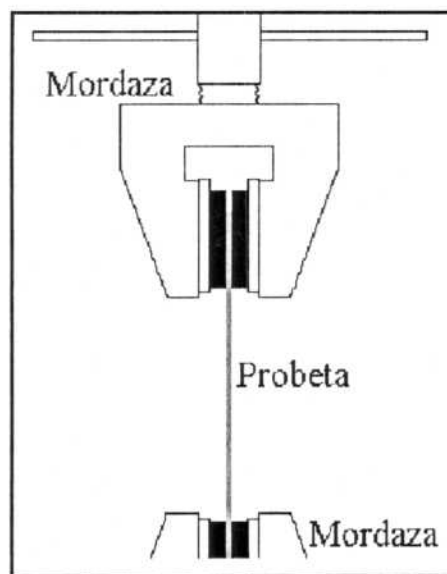


Figura 49 – Sistema de sujeción de las mordazas para tracción una probeta de fleje.

Para traccionar los monocristales, se los montaba en la máquina de tracción introduciendo las esferas de los extremos en mordazas de Zircaloy-4 especialmente diseñadas (**Figura 50**).

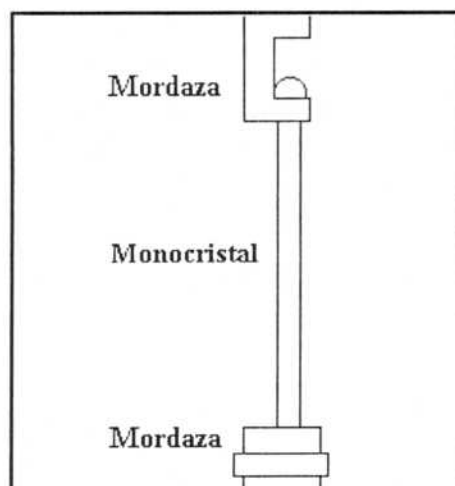


Figura 50 – Sistema de sujeción de las mordazas para tracción de un monocristal.

2.3.3 Ensayos de tracción al aire

Para la caracterización de las propiedades mecánicas de las aleaciones, a fin de efectuar una posterior comparación con los resultados de los ensayos de corrosión bajo tensión, se realizaron ensayos de tracción al aire a velocidad de cabezal constante, con velocidades de deformación del orden de 10^{-6} , 10^{-5} , 10^{-4} s⁻¹. Los valores de los parámetros obtenidos a partir de las curvas de carga, medidas para cada uno de los materiales se muestran en la **tabla VIII**. Estos ensayos fueron realizados en una máquina Instron 1122. La adquisición de datos fue realizada mediante una computadora PC-486 con una tarjeta de conversión de datos analógico-digital modelo PCL818H, con una velocidad de muestreo de 3 datos por segundo. Los datos fueron procesados digitalmente.

Tabla VIII – Propiedades mecánicas de los materiales ensayados en medio inerte.

Material	Velocidad de defor. [s ⁻¹]	Tiempo de ruptura [s]	UTS [MPa]
Latón-α - Fleje	4,23.10 ⁻⁶	20.000	250,0
Latón-α - Alambre	2,35.10 ⁻⁴	1.800	75,0
AISI 304 – templado	2,35.10 ⁻⁴	2.000	175,9
	2,35.10 ⁻⁵	18.300	202,5
AISI 304 – sensit.	2,35.10 ⁻⁴	1.500	171,9
	2,35.10 ⁻⁵	9.000	145,4
Ag-15Au	2,35.10 ⁻⁵	7.000	34,0

Por otra parte, las superficies laterales y la superficie de fractura de las muestras traccionadas fueron observadas en el SEM, verificándose en todos los materiales ensayados la ruptura por fractura dúctil. (sección §3.3).

2.4. Ensayos de corrosión bajo tensión

Los ensayos de corrosión bajo tensión fueron realizados a potencial constante mediante la técnica de ensayos de tracción a velocidad lenta de deformación ó SSRT (“*Slow Strain Rate Test*”).

2.4.1 Celdas de tracción

Los ensayos se efectuaron en celdas de tres electrodos. El control de potencial se efectuó a través de un capilar de Luggin, utilizando un arrollamiento de alambre de platino como contraelectrodo. Se emplearon celdas de diferente diseño:

a) *Celda de tracción vertical para las probetas en forma de alambres*: consiste en un compartimento de vidrio con varias aberturas de salidas terminadas en vidrios esmeriles hembra, como se muestra en la **figura 51**. En dos lados opuestos hay esmeriles por donde la probeta atraviesa la celda. El cierre de celda es mediante un sistema de tres piezas (tapón de Teflón, sello de resina siliconada Silastic® E y tornillo de acrílico) que permite traccionar la probeta sin perder solución. En el esmeril del lateral se inserta el contraelectrodo de platino y el capilar del Luggin. La solución se introduce por el esmeril superior. La celda se apoya sobre un soporte de acrílico que se desplaza en el mismo sentido que el cabezal móvil de la máquina de tracción.

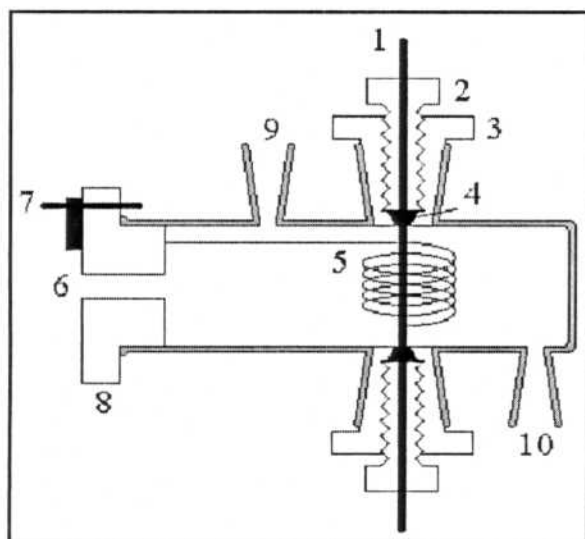


Figura 51 - Celda de tracción vertical para alambre utilizada para ensayos de corrosión bajo tensión. 1: probeta de alambre, 2: tornillo de acrílico, 3: tapón de Teflón, 4: taponcito de silicona, 5: contraelectrodo de platino, 6: entrada del Luggin, 7: contacto del contraelectrodo, 8: tapón de Teflón, 9: esmeril para la trampa de N_2 y 10: esmeril para burbujeo de N_2

b) *Celda de tracción vertical para las probetas realizadas con fleje*: consiste en un compartimento de vidrio con un esmeril hembra en la parte inferior de la misma y abierta en la parte superior, por donde la probeta atraviesa la celda, como se muestra en la **figura 52**. El cierre de la celda es mediante un sistema de un tapón de Teflón por donde la probeta pasa a través de una ranura central y luego es sellada con resina siliconada Silastic®. El contraelectrodo de platino y el capilar del Luggin se introducen por los esmeriles laterales.

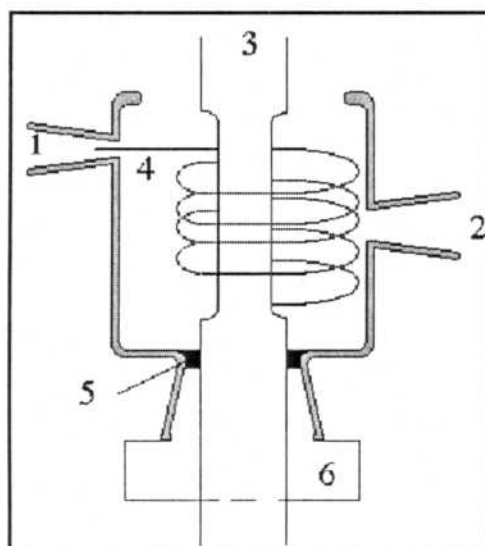


Figura 52 - Celda de tracción vertical utilizada para ensayar las probetas realizadas con fleje. 1: contacto del contraelectrodo, 2: entrada del Luggin, 3: probeta, 4: contraelectrodo de platino, 5: taponcito de silicona, 6: tapón de Teflón.

c) *Celda de tracción vertical para las probetas realizadas con monocristales*: consiste en un compartimento de vidrio con un esmeril hembra en la parte inferior de la misma y abierta en la parte superior, por donde la probeta atraviesa la celda, como se muestra en la **figura 53**. El cierre de la celda se realiza con resina siliconada Silastic®. El capilar del Luggin se introduce por un esmeril lateral. Y el contraelectrodo de platino se coloca alrededor de la probeta y se sujeta en el borde superior de la celda con resina epoxi.

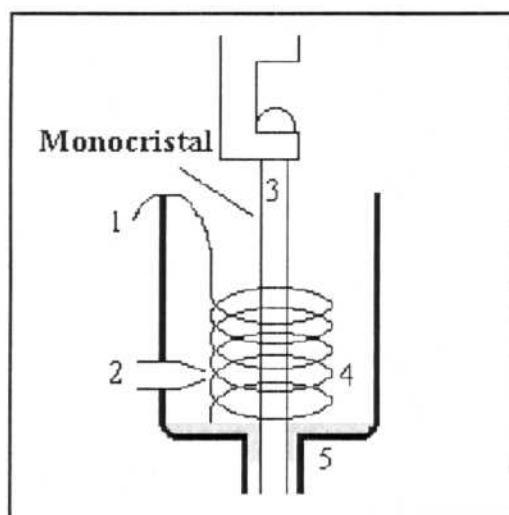


Figura 54 – Celda de tracción vertical utilizada para ensayar las probetas realizadas con monocristales. 1: contacto del contraelectrodo, 2: entrada del Luggin, 3: probeta, 4: contraelectrodo de platino, 5: taponcito de silicona.

Con estos sistemas, durante el ensayo, se registraba continuamente la carga sobre la muestra en función del tiempo. Este registro permite detectar el corte de la probeta y obtener el valor preciso del tiempo de ruptura en las condiciones experimentales ensayadas.

2.4.2 Determinación de la velocidad de propagación de fisuras

Una vez finalizado el ensayo por ruptura de la muestra, se tomaba las dos partes de la probeta, se las enjuagaba con agua destilada y alcohol, y se las secaba con aire caliente.

Para comprobar la existencia de corrosión bajo tensión, se efectuaba la observación de la superficie lateral y de la superficie de fractura de las probetas en el microscopio electrónico de barrido. La velocidad de propagación de fisuras se calculó dividiendo la longitud de la zona frágil de la superficie de fractura por el tiempo de ruptura.

2.4.3 Control del potencial

Para controlar el potencial se utilizó un potenciostato M7 de L.Y.P.[®] electrónica, con un tiempo de respuesta típico de 5 μ s. El registro de corriente se realizó a través de la tarjeta de adquisición PCL 818-H. En los primeros ensayos se registró la corriente con un graficador Omega RD 7322-12 con conexión al potenciostato.

Los electrodos de referencia y potenciales de trabajo elegidos para cada sistema fueron los siguientes:

- Latón- α (fleje y alambre) en solución de Mattson: Electrodo de referencia de cobre de pureza electrolítica (99,99%). Potencial de trabajo 0 V Cu/Cu^{2+} .
- Latón- α (fleje y alambre) en solución de NaNO_2 1M: Electrodo de referencia de mercurio-sulfato mercurioso. Potencial de trabajo 0,20 V_{enh}.
- Acero inoxidable austenítico tipo AISI 304 (templado y sensitizado) en solución HCl 1M+ NaCl 1M): Electrodo de referencia de calomel saturado. Potencial de trabajo 0,09 V_{enh}.
- Aleación Ag-15Au en solución KCl 1M: Electrodo de referencia de calomel saturado. Potencial de trabajo 0,50 V_{enh}.
- Aleación Ag-15Au en solución HClO_4 1M: Electrodo de referencia de mercurio-sulfato mercurioso. Potencial de trabajo 0,90 V_{enh}.
- Monocristal Ag-10Au en solución KCl 1M: Electrodo de referencia de calomel saturado. Potencial de trabajo 0,50 V_{enh}.

2.5 Equipo de emisión acústica

La **figura 54** esquematiza el dispositivo de detección y análisis de la emisión acústica, generada durante los ensayos. Se trata de una instrumentación que incluye los siguientes módulos:

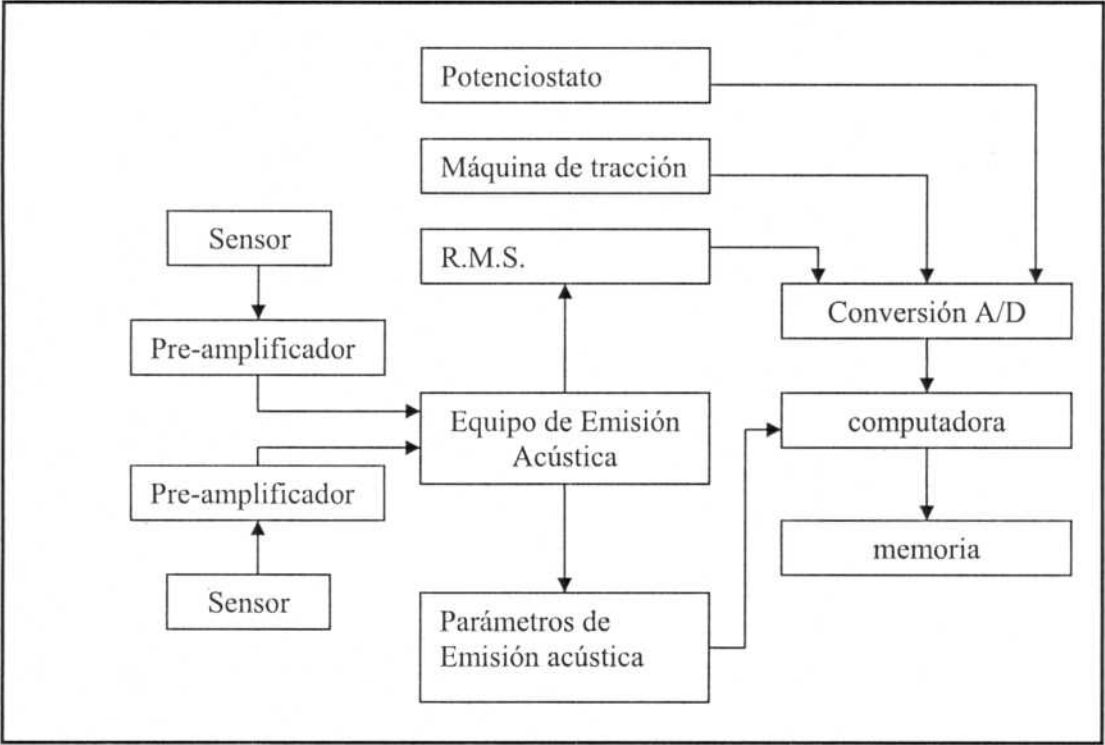


Figura 54 – Esquema de la instrumentación utilizada

2.5.1 Sensores y preamplificadores

Para el registro de la señal de emisión acústica generada durante los ensayos se utilizaron dos sensores de banda ancha WD, con carcasa de acero inoxidable (AISI 304), con rango de frecuencia de operación 100-1000 kHz, de Physical Acoustics Corporation (P.A.C.). La **figura 55** muestra la curva de calibración del sensor frecuencia [kHz] vs. sensibilidad [dB].

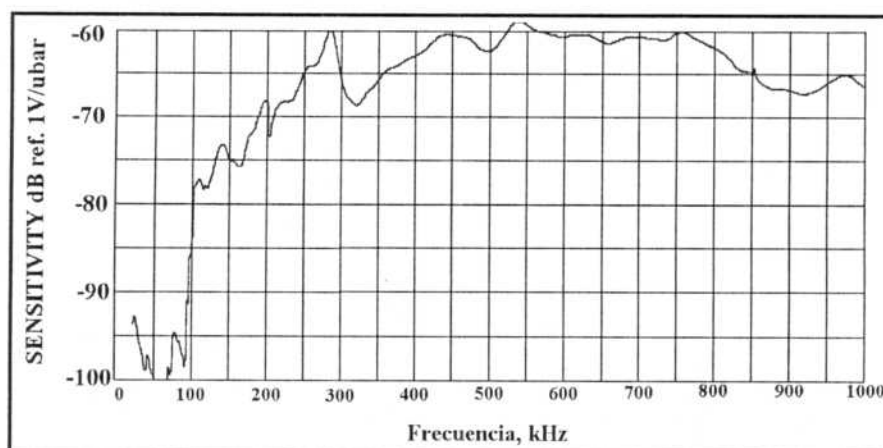


Figura 56 – Curva de frecuencia vs. sensibilidad del sensor WD de P.A.C.

La distancia entre el sensor y el pre-amplificador debe ser menor a 50 cm para evitar la atenuación de la señal. El pre-amplificador tiene una ganancia de 40dB entre la entrada y la salida. Posee un filtro pasa altos, para eliminar de la señal las componentes de baja frecuencia de origen mecánico.

2.5.2 Equipo de emisión acústica

Equipo de emisión acústica fue desarrollado y realizado en su totalidad en el Departamento de Instrumentación y Control del Centro Atómico Ezeiza. Es un sistema computarizado de dos canales que permite adquirir, almacenar y analizar los parámetros en el dominio del tiempo de las señales de emisión acústica (eventos). Cada evento es descrito en términos de su amplitud, ring-down, tiempo de subida, duración y amplitud (ver sección §1.2.4.2).

2.5.3 Programa de adquisición de la señal emisión acústica

El programa de emisión acústica, permite la comunicación con el módulo T0880 para:

- a) cambiar la configuración del mismo,
- b) verificar su estado,
- c) iniciar mediciones desde la PC y
- d) transferir los datos adquiridos a la PC, en uno o varios archivos.

La conexión se hace a través de un puerto de comunicación serie de la PC. La velocidad de comunicación es de 18800 baudios. Los datos podrán ser leídos por cualquier aplicación que entienda formato de texto separado por tabulaciones.

Desde la ventana principal se tiene acceso a todas las capacidades del programa:
En ella se destacan tres sectores:

1) Botones:

- a) *Comenzar medición*: abre una ventana llamada *Medición* (**figura 56**), donde se pueden elegir tres formas de medición e iniciar la misma.
- b) *Leer datos obtenidos*: abre una ventana llamada *Lectura de Datos* (**figura 57**), donde se puede elegir dos formas de guardar los eventos adquiridos en el disco rígido.
- c) *Borrar memoria*: borra los datos que tiene almacenados el módulo T880. Antes de borrar pide confirmación. Una vez borrados los datos, éstos no pueden ser recuperados.

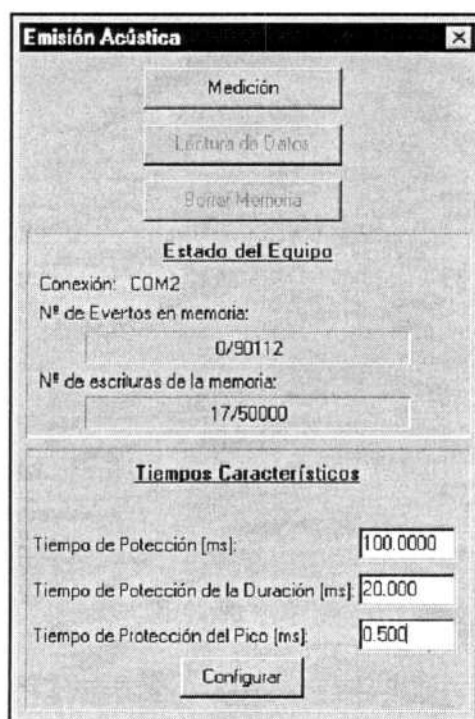


Figura 56 – Ventana principal del programa de emisión acústica.

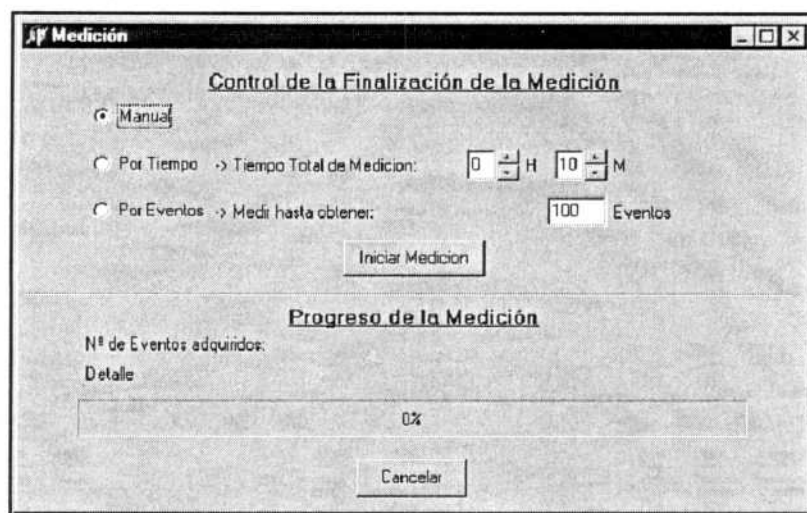


Figura 57 – Ventana medición del programa de emisión acústica.

2) Estado del equipo:

- a) *Conexión*: indica el puerto de comunicación serie a través del cual se conectó al módulo T0880.
- b) *Nº de eventos en memoria*: indicar en números sobre la capacidad total y mediante una barra de estado, la cantidad de eventos que tiene almacenados la memoria del módulo T880. La indicación de la barra de estado es en por ciento de la capacidad total.
- c) *Nº de escrituras de la memoria*: indica la cantidad de veces que fue escrita la memoria del módulo T880, sobre el máximo de escrituras permitidas.

3) Tiempos característicos: Todos los tiempos están expresados en milisegundos. Los valores indicados son la configuración actual del módulo.

- a) *Tiempo de protección, TP*: es el tiempo que el equipo permanece sin monitorear la señal de entrada luego de detectada la finalización de un evento.
- b) *Tiempo de protección de la duración, TPD*: es el tiempo que debe permanecer la señal por debajo del umbral elegido en el amplificador de emisión acústica, para determinar que terminó el evento.
- c) *Tiempo de protección del pico, TPP*: es el tiempo que debe transcurrir luego de un pico de la señal, para que el módulo asuma ese pico como el pico del evento.

La relación a cumplir son las siguientes:

$$TPD \geq TMP + T_{digitalización}$$

$$TP \geq TPD + T_{almacenamiento}$$

donde:

$$T_{digitalización} = 72\mu\text{seg}$$

$$T_{almacenamiento} = 130\mu\text{seg}$$

La configuración utilizada para la obtención de señales de emisión acústica provenientes de los ensayos llevados a cabo fue:

TP: 20 mseg

TPD: 9,5 mseg

TPP: 0,013 mseg

2.5.4 Formato de los datos

Los datos obtenidos serán guardados en un archivo de tipo texto separado por tabulaciones. Cada evento ocupará una fila. Cada sesión estará separada de la anterior por una fila vacía y los eventos estarán numerados dentro de la sesión.

En el encabezado del archivo estarán los tiempos característicos, TP, TPD y TPP, propios de la medición. Luego seguirá el siguiente encabezado:

# Evento	T. Inicio	T. Pico	T. Fin	Pulsos	Vpico	Bit A	Bit B	Bit C	Bit D	Bit E	Bit F
	[ms]	[ms]	[ms]	DIG1	[V]						

El significado de cada columna es el siguiente:

- # Evento: es el número de evento dentro de la sesión.
- T. Inicio: en milisegundos. Se mide relativo al inicio de la sesión.
- T. Pico: en milisegundos. Se mide relativo al inicio del evento.
- T. Fin: en milisegundos. Se mide relativo al inicio del evento.
- Pulsos DIG1: indica la cantidad de pulsos durante el evento que detectó el amplificador que está enviando la señal a analizar.
- Vpico: en volts. Es el valor digitalizado de la amplitud del pico detectado en el evento.

- Bit A: si está activo significa que vino un pulso del segundo amplificador entre el fin del TP del evento anterior y el inicio de este evento.
- Bit B: si está activo significa que vino un pulso del segundo amplificador entre el inicio del evento y el instante $T.Pico + TPP$.
- Bit C: si está activo significa que vino un pulso del segundo amplificador entre el instante $T.Pico + TPP$ y el instante $T.Fin + TPD$.
- Bit D: si está activo significa que el evento superó el tiempo máximo de un evento, que fija el módulo T880. El valor de $Vpico$ puede no ser válido.
- Bit E: si está activo significa que luego de detectado el pico del evento, no se recibieron más pulsos desde el amplificador.
- Bit F: si está activo significa que se detectaron más de 65536 pulsos desde el amplificador de emisión acústica durante el transcurso del evento.

2.6 Convertidor analógico-digital

La conversión analógica / digital (A/D) de las señales provenientes desde la celda de carga, del potenciómetro y del valor cuadrático medio de la señal de emisión acústica se llevó a cabo con un programa de adquisición de datos. Este permite la comunicación con la placa PCL 818H de Advantech®. El cual da acceso al control general de la placa. Desde la pantalla se puede:

- Seleccionar la cantidad de canales a monitorear (máximo 16),
- El rango de adquisición de cada uno de los canales seleccionados previamente:
- Seleccionar el intervalo de tiempo de adquisición

Las señales de entrada pueden ser:

a) *Analógicas simples ("single ended")*: que son entradas analógicas de tensión. Todas las entradas tienen un punto común, la masa analógica. La tarjeta PCL 818-H permite la entrada de 16 canales simples.

b) *Analógicas diferenciales*: También son entradas en tensión. Cada entrada analógica tienen dos bornes aislados, de forma que se mide la diferencia de tensión entre los dos. De esta forma cada sensor puede tener una alimentación diferente aislada

de las otras alimentaciones. La tarjeta PCL818-H permite la entrada de 8 canales diferenciales.

La programación está realizada bajo entorno Visual Basic y utilizando las librerías propias de Advantech.

Este programa permite el almacenamiento de los datos provenientes de la celda de carga de la máquina de tracción Inston, y la corriente generada durante los ensayos a potencial controlado, obtenida del potencióstato LYP. Estos datos están registrados en función del tiempo de adquisición. A continuación se detalla el registro de entrada como señales de tensión analógicas simples:

El canal 1 – Entrada del valor de la corriente proveniente del potencióstato. Rango de entrada 0-10 V.

El canal 2 – Entrada del valor de la carga desarrollada durante la tracción, proveniente de la celda de carga de la máquina Inston. Rango de entrada 0-1,25 V.

El canal 3 – Entrada del valor cuadrático medio (RMS) de la señal de emisión acústica registrada, proveniente del módulo RMS del equipo de emisión acústica. Rango de entrada 0-1,25V.

Para los tres canales una velocidad de toma de datos de 1 cada 3 segundos.

CAPITULO 3

RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en los diferentes sistemas estudiados en las condiciones experimentales descritas en el Capítulo 2. Antes de aplicar la técnica de emisión acústica en ensayos de corrosión bajo tensión y a fin de asegurar que las señales obtenidas en los mismos sean solamente originadas en procesos relacionados con el avance de las fisuras, se realizaron una serie de ensayos destinados a identificar y caracterizar señales provenientes de otras posibles fuentes de emisión acústica.

Por lo expuesto, los resultados se presentan en cuatro grupos diferentes, a saber:

- Señales provenientes del estudio del ruido mecánico,
- Señales provenientes de procesos que tienen lugar sobre la superficie de las probetas,
- Señales de emisión acústica relacionadas con la deformación elástica y plástica y
- Señales de emisión acústica relacionadas a la propagación de fisuras de corrosión bajo tensión, transgranulares e intergranulares.

Con el objeto de verificar el correcto funcionamiento del sistema de adquisición, antes iniciar cada ensayo se generaba una fuente de emisión acústica exterior, rompiendo una mina de lápiz de 0,5 mm sobre la mordaza de sujeción superior.

Además, los sensores de emisión acústica están diseñados (sección §1.2.4) para minimizar su sensibilidad al ruido electromagnético, pero no obstante se pueden detectar algunos transientes parásitos. Estos transientes son eventos que contienen altas frecuencias (≥ 1 MHz) y no pueden ser eliminados totalmente por filtros analógicos, pero pueden ser fácilmente descartados durante el procesamiento de la señal, utilizando

un sensor guarda que marca aquellos eventos que llegan simultáneamente a ambos sensores.

3.1 Estudio de las señales provenientes del estudio del ruido mecánico

El estudio del ruido mecánico, se llevó a cabo a fin de caracterizar e identificar la señal de emisión acústica proveniente sólo del avance en vacío de la máquina de tracción. Este estudio es importante debido a que la máquina de tracción es una fuente potencial de señales de emisión acústica, que pueden enmascarar los resultados obtenidos en los ensayos realizados con la misma.

Para estos ensayos, los sensores fueron colocados sobre la mordaza, con grasa de vacío y sujetados con cinta autoadhesiva. La disposición de los mismos se puede observar en la **figura 58**.

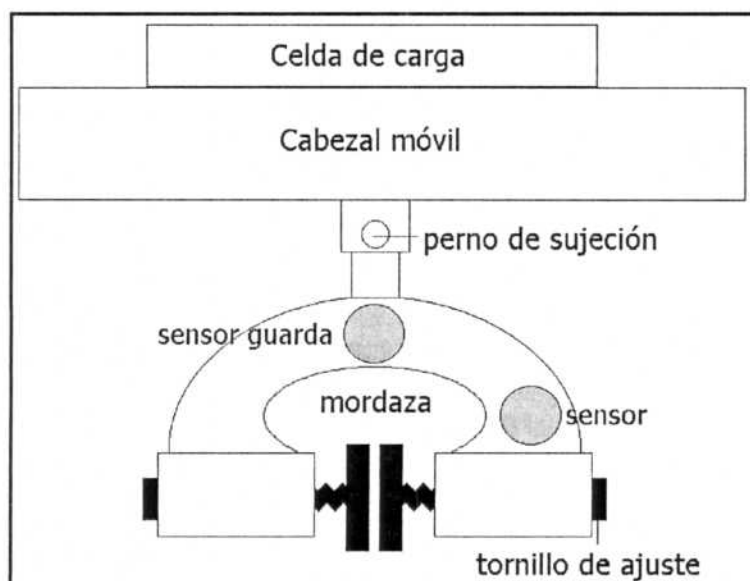


Figura 58 – Ubicación de los sensores para estudiar el ruido blanco.

Se registró la señal de emisión acústica generada durante el ascenso del cabezal a distintos umbrales de detección y para diferentes velocidades de cabezal. El tiempo de medición para cada umbral fue de 10 minutos. Se observó que cuanto mayor es el nivel

de umbral seleccionado menor es el registro de eventos de emisión acústica obtenido (figura 58).

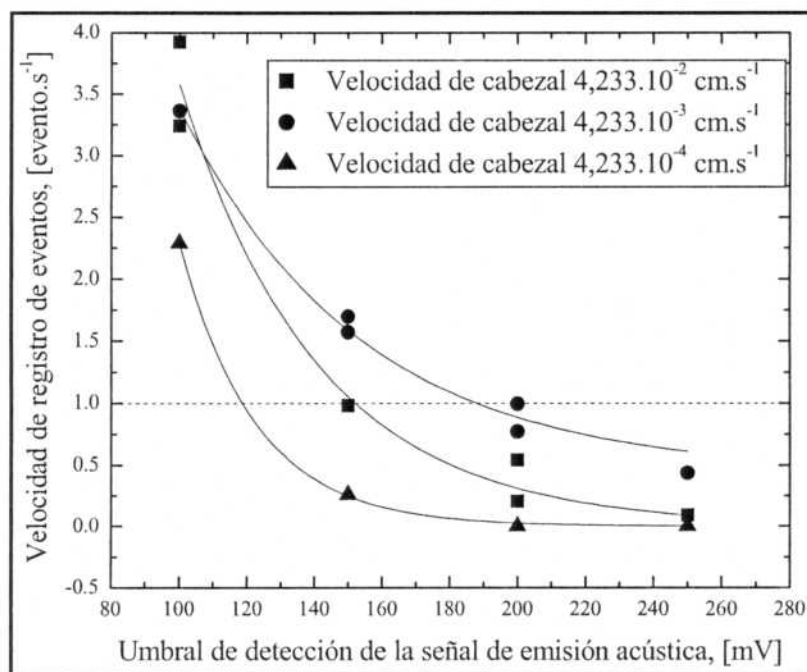


Figura 58 – Relación entre la velocidad de registro de eventos de emisión acústica y el umbral de detección.

Para cuantificar la señal, se definió el término “*umbral de trabajo mínimo*” de la señal de emisión acústica para los ensayos realizados en esta máquina, como el valor de umbral de detección para el cual el registro de velocidad de aparición de eventos de la señal de emisión acústica fuese inferior a 1 (un) evento por segundo.

De la figura 58, se concluye que para registrar la señal de emisión acústica en ensayos llevados a cabo durante el funcionamiento de la máquina de tracción, el umbral de detección de la señal deberá ser:

- Para una velocidad de cabezal de $4,233 \cdot 10^{-4} \text{ cm.s}^{-1}$, el umbral de trabajo será mayor que 120 mV,

- b) Para una velocidad de cabezal de $4,233.10^{-3} \text{ cm.s}^{-1}$, el umbral de trabajo será mayor que 190 mV y
- c) Para una velocidad de cabezal de $4,233.10^{-2} \text{ cm.s}^{-1}$, el umbral de trabajo será mayor que 150 mV.

3.2 Estudio de señales provenientes de procesos que pueden tener lugar sobre la superficie del material

En la **figura 60** se esquematizan las diferentes posibles fuentes de actividad acústica que pueden ser detectadas durante la polarización electroquímica en los ensayos de corrosión bajo tensión. Estas son:

- Deformación elástica y plástica,
- Corrosión localizada (picado) y corrosión generalizada,
- Generación de burbujas de gas originados en la reacción catódica,
- Formación de productos de corrosión,
- Formación y ruptura de una película pasivante y
- Propagación de fisuras por corrosión bajo tensión.

Como el objetivo final de estos ensayos es obtener las señales de emisión acústica generadas sólo por la propagación de fisuras por corrosión bajo tensión, se deberá conocer la respuesta de los diferentes procesos actuantes durante los ensayos, de forma tal que las señales recibidas por los transductores procedan inequívocamente del proceso de corrosión bajo tensión.

Para poder identificar las señales de emisión acústica originadas por los procesos antes mencionados, se realizaron ensayos estáticos, sin aplicar tensión sobre las muestras, en las mismas condiciones experimentales que los ensayos de tracción, utilizando diferentes umbrales de detección de la señal de emisión acústica.

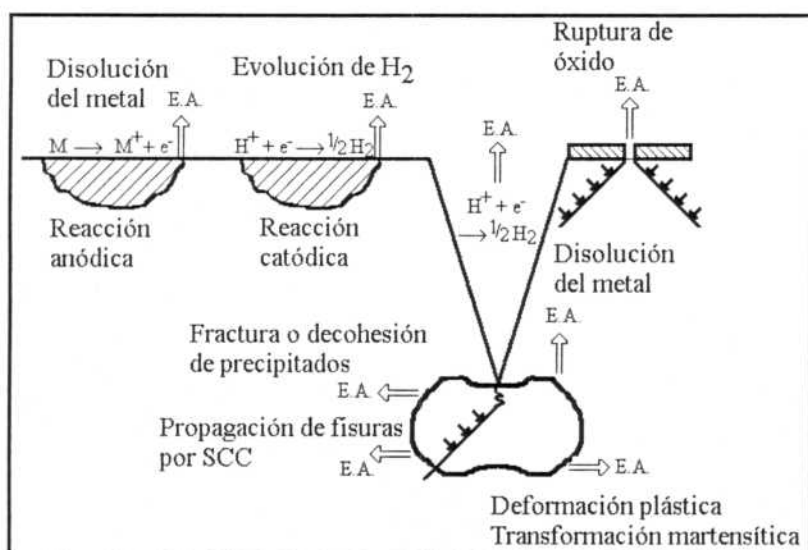


Figura 60 – Esquema de las fuentes de emisión acústica durante los procesos de corrosión, corrosión bajo tensión y corrosión fatiga.

En estos ensayos los sensores de emisión acústica fueron ubicados de acuerdo a la configuración que se utilizará luego para los ensayos de corrosión bajo tensión de probetas realizadas con fleje, con alambre y con monocristales, **figura 61, 62 y 63**, respectivamente.

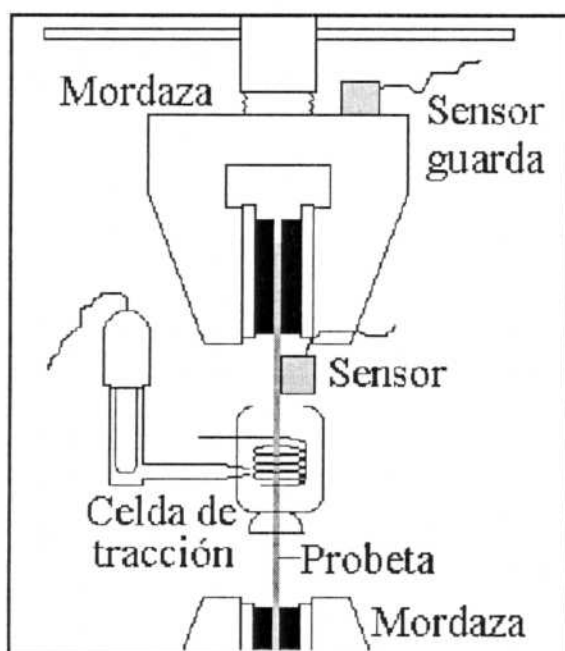


Figura 61 – Esquematización del ensayo estático para probetas de fleje.

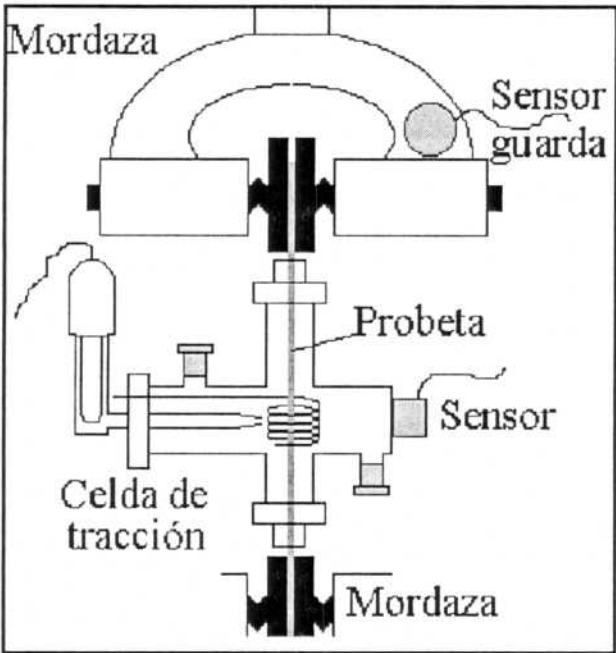


Figura 62 – Esquematzación del ensayo estático para probetas de alambre.

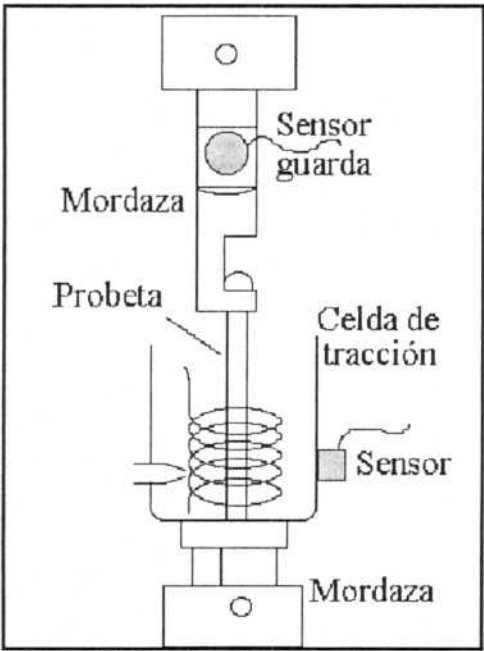


Figura 63 – Esquematzación del ensayo estático para probetas con monocristales.

Una vez introducida la probeta dentro de la celda se procedió a la medición del potencial de corrosión o potencial a circuito abierto durante aproximadamente 15 minutos. En esta etapa, no se detectaron señales de emisión acústica en ninguno de los

sistemas aleación-medio corrosivo estudiados. Completada esta medición, se aplicó a las probetas el potencial de trabajo seleccionado en cada caso.

A continuación se describe el comportamiento para cada uno de los sistemas medios/aleación utilizados.

3.2.1 Sistema: Latón- α en solución de NaNO_2 1M – Fleje

Se realizaron ensayos estáticos sobre probetas hechas a partir de flejes de latón en solución de NaNO_2 1M pH solución. En este medio, el latón sólo presenta susceptibilidad a corrosión bajo tensión cuando el potencial es superior a un cierto potencial crítico (E_{sc}) cuyo valor es $0,10 V_{enh}$. Por consiguiente, el valor de potencial seleccionado para estos ensayos fue $0,20 V_{enh}$, es decir, 100 mV más alto que E_{sc} . Los ensayos se llevaron a cabo variando el umbral de detección para la señal de emisión acústica durante intervalos de 10 minutos aproximadamente. Los resultados obtenidos en emisión acústica muestran un comportamiento decreciente con el aumento del umbral de detección (tabla IX).

Tabla IX – Cantidad de eventos registrados cada 1000 segundos para diferentes umbrales de detección de la señal de emisión acústica sobre latón expuesto en solución de NaNO_2 1M, a un potencial de $0,20 V_{enh}$.

Umbral	125 mV	150 mV	175 mV	200 mV	250 mV
Registro de eventos	2334,3	337,8	24,5	17,2	9,6

La **tabla IX** muestra que, cuando se trabaja a umbrales superiores a 250 mV, es muy baja la probabilidad de adquirir señal de emisión acústica proveniente de los procesos que tienen lugar durante la polarización anódica del material.

3.2.2 Sistema: Latón- α en solución de NaNO_2 1M – Alambre

Se realizaron ensayos estáticos sobre alambres de latón a varios potenciales, más altos y más bajos que el potencial crítico de corrosión bajo tensión, E_{sc} (0,10 V_{enh}). Cuando se aplicaban potenciales superiores a E_{sc} , la superficie del material se cubría inmediatamente de una película oscura mientras que cuando se aplicaban potenciales inferiores a E_{sc} , la superficie del material permanecía brillante.

Todos los ensayos se realizaron utilizando un umbral de detección de la señal de emisión acústica de 250 mV, de acuerdo a los resultados hallados en las muestras obtenidas a partir de fleje.

En todos los casos, el comportamiento en emisión acústica fue similar al que muestra la **figura 64**, correspondiente a un potencial de 0,20 V_{enh} .

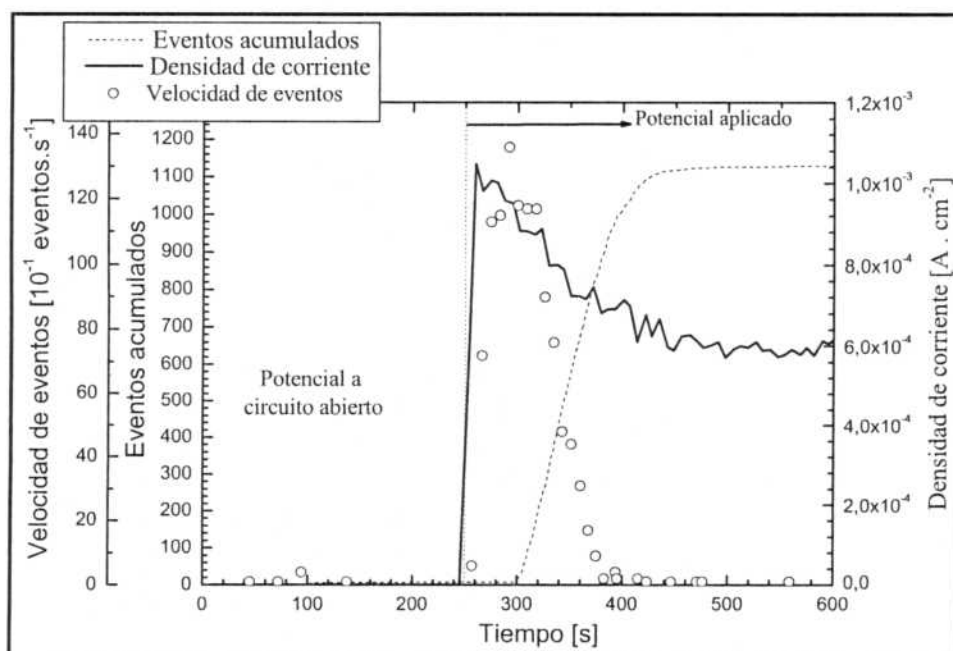


Figura 64 – Comportamiento de emisión acústica cuando se aplica un potencial de 0,20 V_{enh} a un alambre de latón- α en solución de NaNO_2 1M.

Cuando se aplica el potencial, se produce un aumento en la velocidad de registro de eventos de emisión acústica hasta valores cercanos a 14 evento.s^{-1} . El transiente de densidad de corriente que se genera alcanza un valor máximo de $10^{-3} \text{ A.cm}^{-2}$. Sin embargo, luego de 300 segundos de aplicado el potencial, la generación de eventos decrece hasta valores inferiores a $0,1 \text{ evento.s}^{-1}$, es decir, menores que el umbral mínimo de detección (1 evento.s^{-1}). Asimismo, la densidad de corriente decrece hasta estabilizarse en un valor de $6.10^{-4} \text{ A.cm}^{-2}$.

Se observa que también en este caso, cuando se utiliza un umbral de 250 mV, la cantidad de eventos registrados en ensayos estáticos es muy baja.

3.2.3 Sistema: Latón- α en solución de Mattsson – Fleje

Se realizaron ensayos estáticos sobre probetas realizadas a partir de flejes de latón en solución de Mattsson a potencial controlado de $0 \text{ V}_{\text{Cu/Cu}^{2+}}$, utilizando diferentes umbrales de detección. Los ensayos se llevaron a cabo variando el umbral de detección para la señal de emisión acústica durante intervalos de 10 minutos. Los resultados obtenidos en emisión acústica muestran un comportamiento decreciente con el aumento del umbral de detección (**tabla X**).

Tabla X – Cantidad de eventos registrados cada 1000 segundos para cada umbral de detección de la señal de emisión acústica sobre latón en solución de Mattsson.

Umbral	125 mV	150 mV	175 mV	200 mV	250 mV
Registro de eventos	1376,3	367,5	24,4	4,0	1,6

La **tabla X** muestra que, también en este caso, cuando se trabaja a umbrales superiores a 250 mV, es muy baja la probabilidad de adquirir señal de emisión acústica proveniente de los procesos que tienen lugar sobre la superficie del material en condiciones estáticas.

3.2.4 Sistema: Latón- α en solución de Mattsson – Alambre

Se realizaron ensayos estáticos sobre alambres de latón- α al potencial de estudio del fenómeno de corrosión bajo tensión, $E_{\text{apl.}} 0 V_{\text{Cu/Cu}^{2+}}$. Cuando se aplicaba el potencial, la superficie del material se cubría de una película oscura.

Todos los ensayo se realizaron utilizando un umbral de detección de la señal de emisión acústica de 250 mV.

La **figura 65** muestra que cuando se aplica el potencial a este sistema la respuesta en emisión acústica es muy baja, registrándose un promedio de sólo $0,10 \text{ evento.s}^{-1}$. La densidad de corriente genera un transiente que alcanza un valor de $2,2 \cdot 10^{-4} \text{ A.cm}^{-2}$. Luego el valor decrece y una vez transcurrido 500 segundos a partir de aplicado el potencial, la corriente fluctúa en un valor centrado en $7 \cdot 10^{-5} \text{ A.cm}^{-2}$.

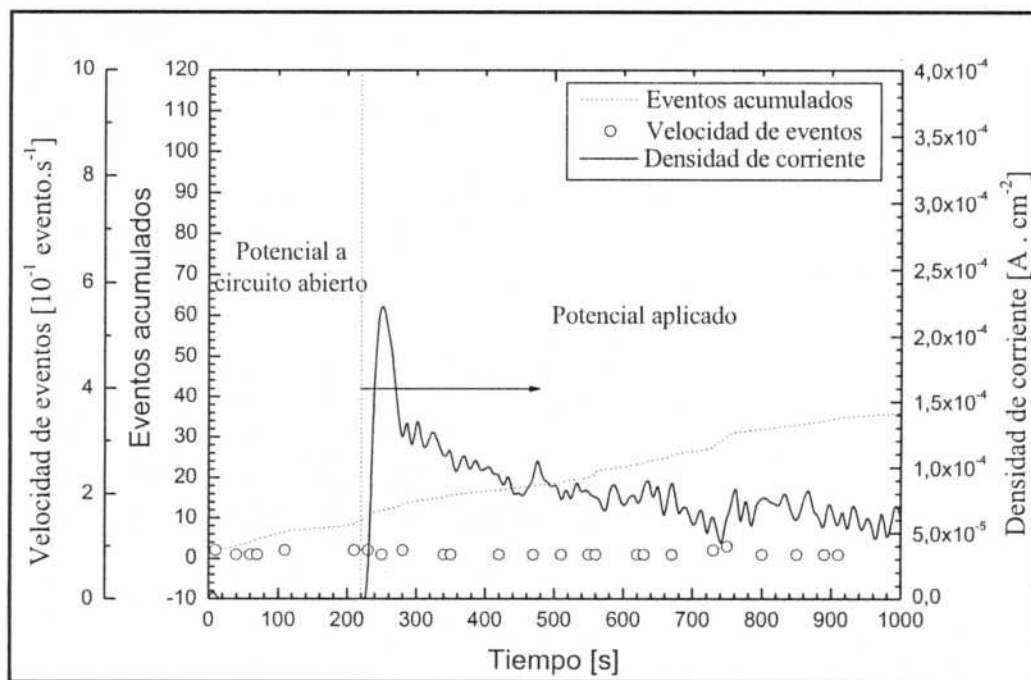


Figura 65 – Comportamiento de emisión acústica cuando se aplica un potencial de $0V_{\text{Cu/Cu}^{2+}}$ a un alambre de latón- α en solución de Mattsson.

3.2.5 Sistema: Acero inoxidable tipo AISI 304 en solución de NaCl 1M + HCl 1M

Se realizaron ensayos estáticos sobre alambres de acero inoxidable austenítico tipo AISI 304 templado y sensitizado, expuestos a una solución mezcla de NaCl 1M + HCl 1M y a un potencial constante igual al potencial de estudio del fenómeno de corrosión bajo tensión, $E_{\text{apl.}} 0,09 \text{ V}_{\text{enh.}}$

Se realizaron ensayos utilizando un umbral de detección de emisión acústica de 250 mV. La respuesta en emisión acústica obtenida para ambos tratamientos térmicos fue similar.

La **figura 66** muestra como ejemplo, los resultados obtenidos para acero inoxidable sensitizado. Cuando se aplica el potencial, se produce un aumento en la velocidad de registro de eventos de emisión acústica hasta valores de 18 evento.s^{-1} . Asimismo, la aplicación del potencial genera un transiente en la densidad de corriente que alcanza un valor superior a $9.10^{-5} \text{ A.cm}^{-2}$. Simultáneamente, la superficie del material comienza a perder su brillo característico, tomando un color gris opaco. Para tiempos más largos, mayor que 300 segundos, la velocidad de registro de eventos disminuye hasta valores cercano a 1 evento.s^{-1} . En este intervalo de tiempo, la densidad de corriente también decrece y se aproxima en forma asintótica a un valor de $9.10^{-6} \text{ A.cm}^{-2}$.

Sí una vez transcurrida la perturbación inicial, asociada a la aplicación del potencial y estabilizado el registro de la respuesta en emisión acústica, se disminuía el umbral de detección a 175 mV, entonces la velocidad de registro de eventos de emisión acústica alcanzaba un valor constante de $0,1 \text{ evento.s}^{-1}$ (**figura 67**).

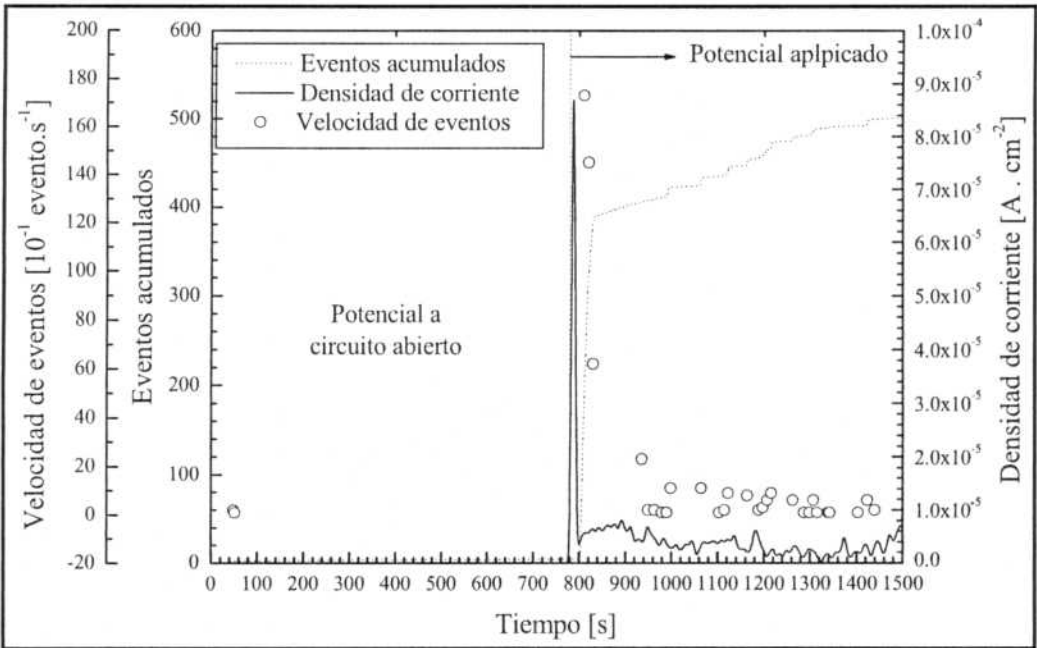


Figura 66 – Comportamiento de emisión acústica cuando se aplica un potencial de 0,09 V_{enh} a un alambre de acero inoxidable AISI 304 sensitizado.

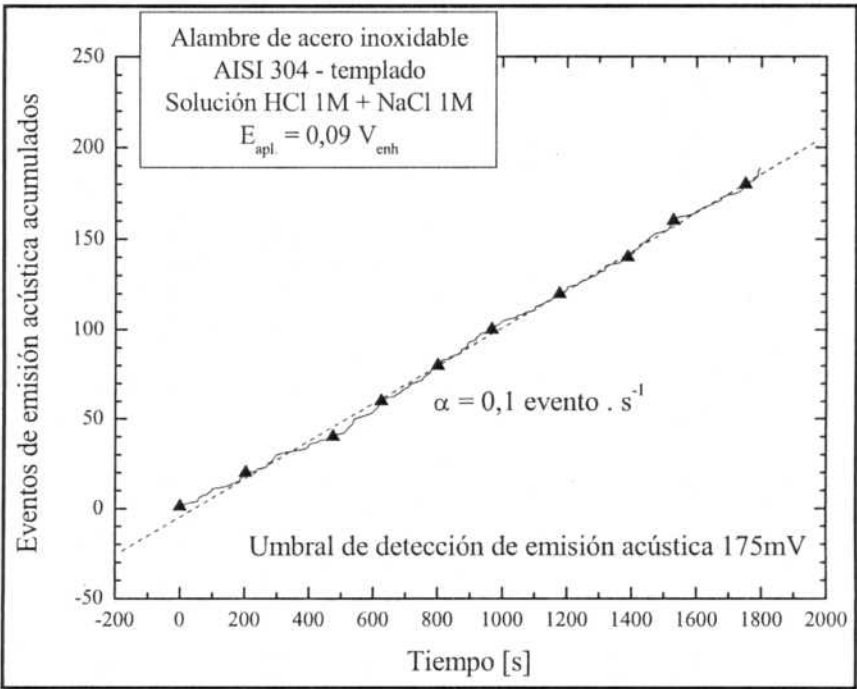


Figura 67 – Registro de emisión acústica con un umbral de 175 mV durante la inmersión de un alambre de acero inoxidable en solución de HCl 1M + NaCl 1M, con un potencial aplicado de 0,09 V_{enh} .

3.2.6 Sistema: Ag-15Au policristalino en solución KCl 1M

Todos los ensayos se realizaron a un umbral de detección de la señal de emisión acústica de 250 mV.

Los ensayos se efectuaron utilizando alambres de aleación Ag-15Au policristalina expuestos a una solución de KCl 1M y al potencial de estudio del fenómeno de corrosión bajo tensión, E_{apl} , 0,50 V_{enh}.

En este sistema, la aplicación del potencial de trabajo, produce un aumento en la velocidad de registro de eventos de emisión acústica hasta valores de 1 evento.s⁻¹. Simultáneamente, se observó la formación de una película oscura sobre la superficie de la aleación. Luego de transcurridos 300 segundos desde la aplicación del potencial, la velocidad de generación de eventos disminuye hasta valores inferiores a 0,01 evento.s⁻¹ (figura 68). Para este sistema no fue posible medir con precisión la densidad de corriente que circula por la probeta durante el ensayo, ya que el valor de la corriente que se genera es muy bajo ($< 1.10^{-4}$ A . cm⁻²)

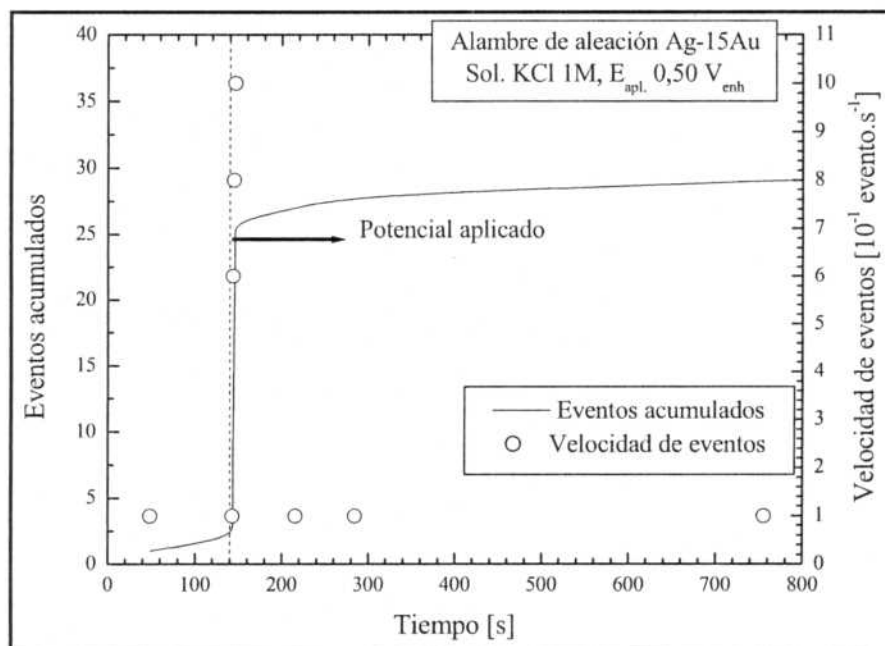


Figura 68 – Comportamiento de emisión acústica cuando se aplica un potencial de 0,5 V_{enh} a un alambre de aleación Ag-15Au en solución KCl 1M.

3.2.7 Sistema: Ag-10Au monocristalino en solución KCl 1M

Se realizaron ensayos estáticos sobre de aleación Ag-10Au monocristalino al potencial de estudio del fenómeno de corrosión bajo tensión, E_{apl} 0,50 V_{enh} .

Todos los ensayos se realizaron a un umbral de detección de la señal de emisión acústica de 250 mV. Se observó que la aplicación del potencial de trabajo produce un aumento en la velocidad de registro de eventos de emisión acústica hasta valores de cercanos a $2,0 \text{ evento.s}^{-1}$ (figura 69). En ese instante la superficie del material que presentaba un aspecto brillante y plateado, se cubre de una película oscura. Simultáneamente, el valor de la densidad de corriente genera un pico que alcanza un valor máximo de $2,1 \cdot 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$. Luego de transcurridos menos de 500 segundos a partir de la aplicación del potencial, la velocidad de registro de eventos decrece hasta valores inferiores a $0,01 \text{ evento.s}^{-1}$. Asimismo, la densidad de corriente decrece y se aproxima en forma asintótica a un valor cercano a $1 \cdot 10^{-5} \text{ A.cm}^{-2}$.

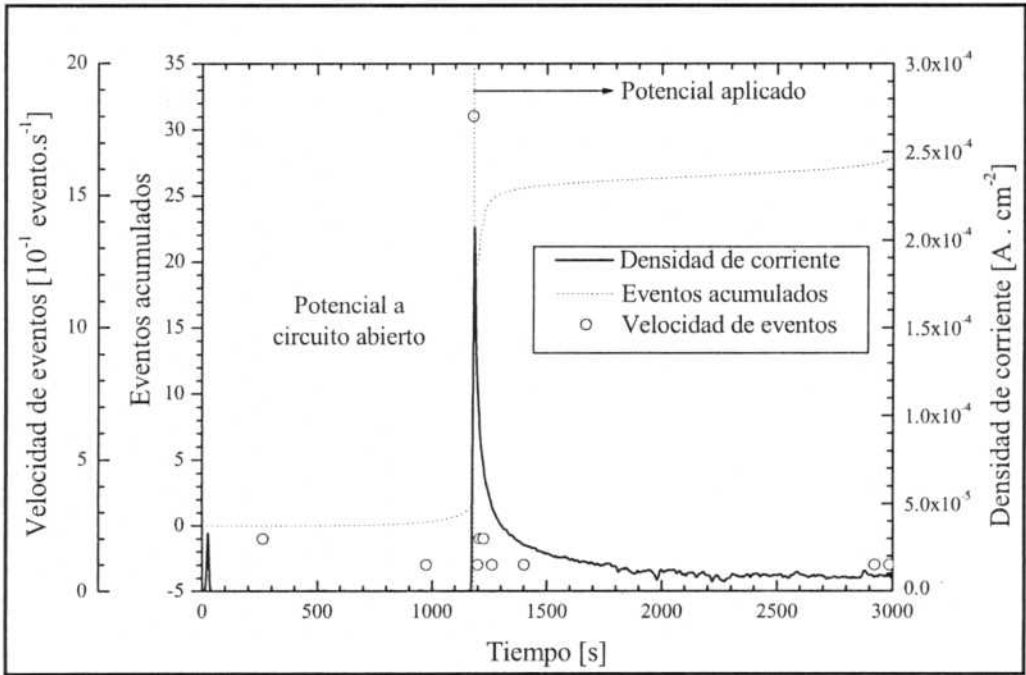


Figura 69 – Comportamiento de emisión acústica cuando se aplica un potencial de 0,5 V_{enh} a un monocristal de aleación Ag-10Au.

3.2.8 Sistema: Ag-15Au policristalino en solución HClO_4 1M

Se realizaron ensayos estáticos sobre alambres de aleación Ag-15Au al potencial de estudio del fenómeno de corrosión bajo tensión, $E_{\text{apl.}} 0,90 \text{ V}_{\text{enh}}$. Todos los ensayos se realizaron a un umbral de detección de la señal de emisión acústica de 250 mV.

En este sistema, la aplicación del potencial de trabajo, produce un registro de eventos de emisión acústica que no supera la cantidad de 1 evento cada 10 segundos de adquisición. La superficie del material pasa de un aspecto plateado brillante a una coloración oscura y opaca. Luego de transcurridos 1000 segundos desde la aplicación del potencial, la velocidad de generación de eventos se mantiene en un valor menor a $0,01 \text{ evento.s}^{-1}$ (**figura 70**). Al igual que para este mismo material en solución de KCl, no fue posible medir con precisión la densidad de corriente que circula por la probeta durante el ensayo, ya que el valor de la corriente que se genera es muy bajo ($< 1.10^{-4} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$).

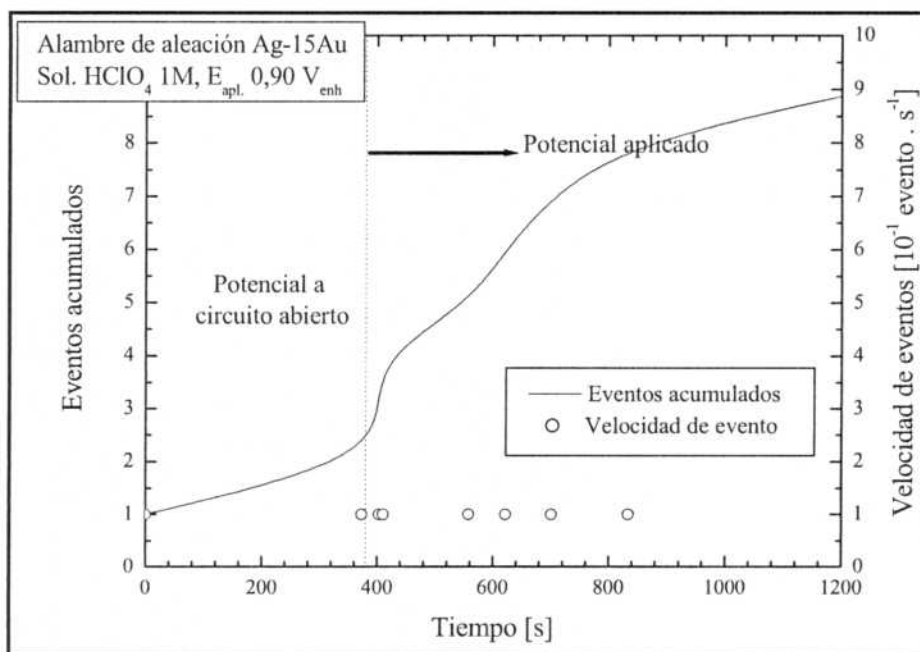


Figura 70 – Comportamiento de emisión acústica cuando se aplica un potencial de $0,90 \text{ V}_{\text{enh}}$ a un alambre de aleación Ag-15Au en solución HClO_4 1M.

3.3 Señales originadas por la deformación elástica y plástica del material

Para caracterizar las señales originadas por la deformación elástica y plástica del material, se llevaron a cabo para todos los materiales estudiados, ensayos de tracción en medios inertes, tales como aire y agua de alta pureza (conductividad 18,2 M Ω .cm) empleando velocidades de deformación comprendidas entre 10^{-6} y 10^{-4} s $^{-1}$. De las curvas de carga obtenidas, se obtuvieron las cargas máximas de ruptura y los tiempos de ruptura de los materiales y se evaluó la respuesta en emisión acústica tanto por el número de eventos como por el valor de parámetros tales como amplitud, duración y tiempo de subida de los eventos.

El nivel de umbral seleccionado para evaluar la respuesta en emisión acústica de los ensayos fue superior al determinado en los ensayos donde sólo se determinó la respuesta en emisión acústica de los procesos que ocurren sobre la superficie del material (§3.2).

3.3.1 Latón- α - Fleje

Para este tipo de probetas, se realizaron ensayos de tracción al aire a velocidad lenta de deformación de $4,23 \cdot 10^{-6}$ s $^{-1}$.

El umbral de emisión acústica seleccionado para estos ensayos fue de 325 mV.

La **figura 71**, muestra la curva de carga y la velocidad de eventos de emisión acústica cuando se tracciona el fleje a velocidad de deformación de $4,23 \cdot 10^{-6}$ s $^{-1}$.

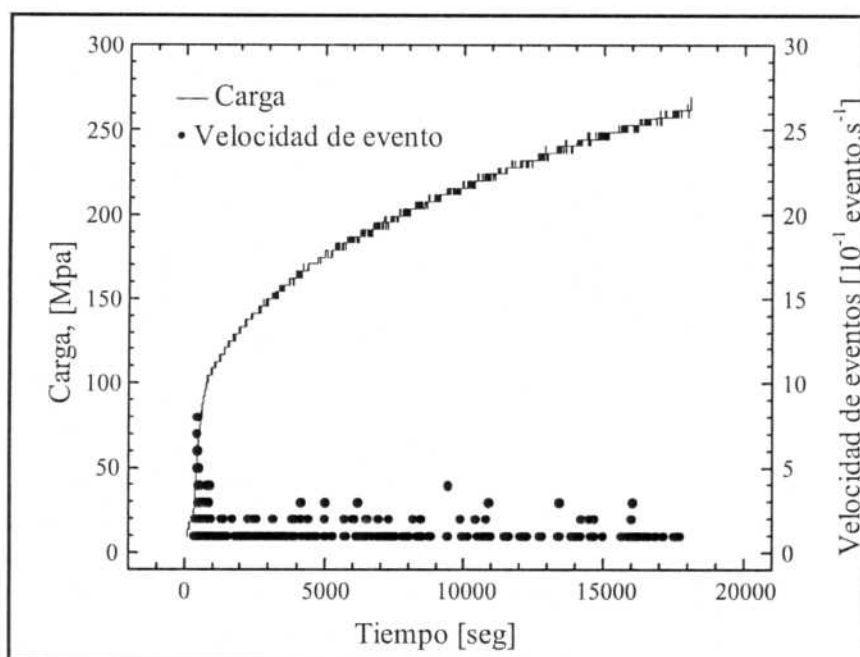


Figura 71 - Fleje de latón- α traccionado en medio inerte.

Velocidad de deformación de $4,23 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

Se observa que la mayor actividad acústica registrada se localiza en la zona del punto de fluencia, con una velocidad de eventos de aproximadamente $0,8 \text{ evento.s}^{-1}$. Para cargas más altas, la velocidad de eventos disminuye hasta valores del orden de $0,2 \text{ evento.s}^{-1}$.

La fotografía SEM tomada de una probeta traccionada en medio inerte se ve en la **figura 72**.

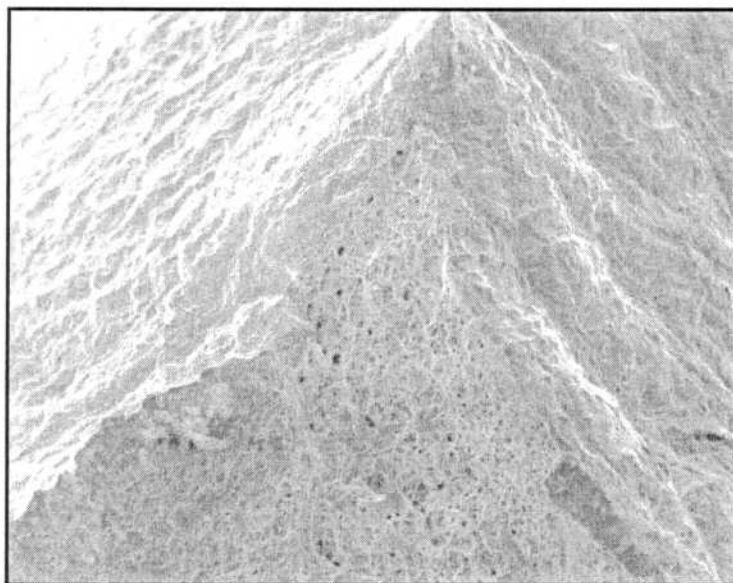


Figura 72 – Superficie de fractura de fleje de latón- α . Velocidad de deformación de $4,23 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. Medio inerte. Aumento: 360X.

Se puede observar que sobre los bordes de la superficie de fractura, la típica reducción de área, así como los “dimples” sobre la superficie de fractura, que presenta una morfología dúctil.

3.3.2 Latón- α - Alambre

Se llevaron a cabo ensayos utilizando alambres de latón expuestos en agua de alta pureza, según la configuración mostrada en la **figura 73**. Las velocidades de deformación seleccionadas fueron $2,35 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ y $2,35 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Las experiencias se efectuaron empleando un umbral de emisión acústica de 250 mV. El nivel de umbral seleccionado para evaluar la respuesta en emisión acústica de los ensayos fue superior al valor determinado en los ensayos donde sólo se determinó la respuesta en emisión acústica de los proceso que ocurren sobre la superficie del material (el criterio utilizado para la selección de este umbral de trabajo se discute en la sección §4.1.2.)

La cantidad de datos de emisión acústica recolectados para cada ensayo, muestra una dependencia con la velocidad de deformación impuesta. A mayor velocidad de deformación, menor es el tiempo de ruptura y menor es la cantidad de eventos registrados de emisión acústica. Esta tendencia se muestra en la **tabla XI** en la que se han incluido también los valores medios de los parámetros de emisión acústica. El valor de los parámetros medios amplitud y duración de los eventos de emisión acústica demuestran una dependencia con la velocidad de deformación, pues cuanto menor es la velocidad de deformación, mayor es la amplitud, mayor es la duración de los eventos y menor el valor del tiempo de subida medio.

Tabla XI – Datos obtenidos de los ensayos efectuados para alambre de latón- α en medio inerte a diferentes velocidades de deformación. Umbral de detección 250 mV.

Vel. def. [s ⁻¹]	T. ruptura [s]	UTS [MPa]	Eventos totales	Amplitud media [V]	Duración media [ms]	T. subida media [ms]
$2,35 \cdot 10^{-4}$	1800	74,9	58	0,75	0,1074	0,0075
$2,35 \cdot 10^{-5}$	13500	73,4	225	0,93	0,1541	0,0068

La **figura 73** muestra el número de eventos acumulados y la variación de la velocidad de registro de eventos durante un ensayo llevado a cabo a una velocidad de deformación de $2,35 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Cuando comienza la tracción, se registra un pico de adquisición de eventos que alcanza su máximo en el punto de fluencia del material, con un total de aproximadamente 50 eventos, y con una velocidad de registro de eventos de $3 \text{ evento} \cdot \text{s}^{-1}$. Cuando la carga aumenta más allá del punto de fluencia, el registro de la evolución de eventos disminuye hasta la ruptura final del material, siendo la velocidad de registro cercana a $0,1 \text{ evento} \cdot \text{s}^{-1}$ y con un crecimiento monótono en la cantidad de eventos acumulados durante el ensayo.

La **figura 74** muestra la variación de la amplitud de los eventos de emisión acústica durante el ensayo. Se observa que el valor del parámetro amplitud de los eventos de emisión acústica registrados durante el ensayo, alcanza una amplitud máxima de 3,5 V cuando el material alcanza el punto de fluencia. Luego, y durante el

transcurso del ensayo, el valor de la amplitud decrece levemente hasta alcanzar un valor promedio de 1,5 V en el momento de la ruptura final del material.

Se observa que la mayor actividad acústica registrada se localiza en la zona del punto de fluencia, tal como se observara en los ensayos llevados a cabo con probetas realizadas en fleje de latón y traccionadas en medio inerte a una velocidad de deformación de $4,23 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ (sección §3.3.1).

Comparando las **figuras 73 y 74**, se observa que, si bien los valores para las probetas en forma de alambre son más bajos, tanto la distribución de los eventos como la variación de la velocidad de registro de eventos a lo largo de las experiencias en ambos ensayos son similares. Esto permitió verificar que la respuesta en emisión acústica obtenida con el sensor ubicado en la pared de la celda (configuración **figuras 63 y 64**) es representativa de la respuesta que se obtiene con el sensor puesto directamente sobre la muestra (configuración **figura 62**).

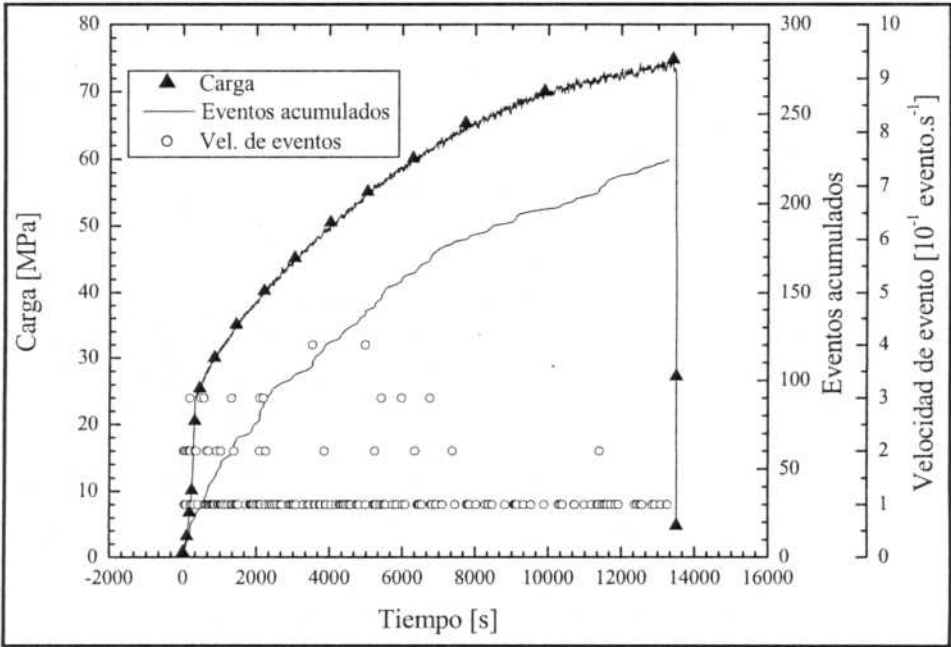


Figura 73 – Alambre de latón- α traccionado en medio inerte.
Velocidad de deformación de $2,35 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

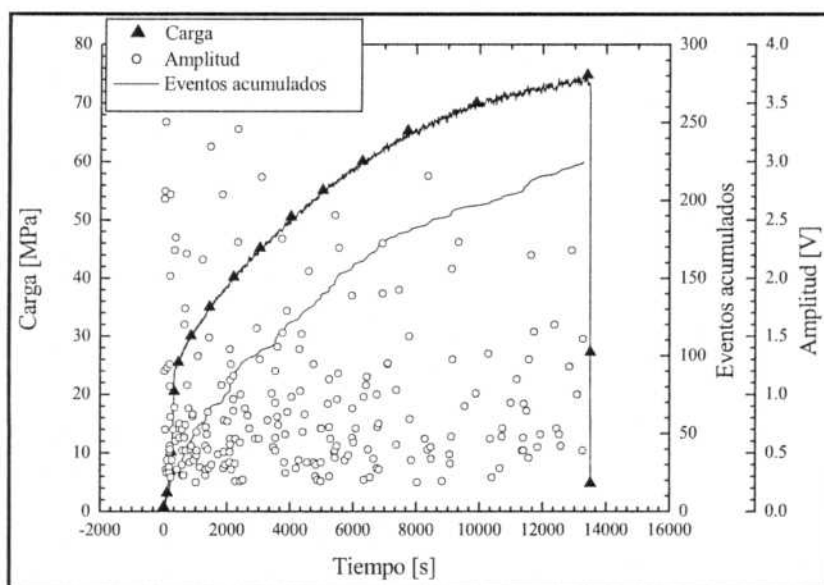


Figura 74 – Alambre de latón- α traccionado en medio inerte. Distribución del parámetro amplitud de los eventos. Velocidad de deformación de $2,35 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

En la fotografía de SEM tomada de una probeta traccionada en medio inerte, se ve la típica reducción de área, que presenta una morfología dúctil (**figura 75**).

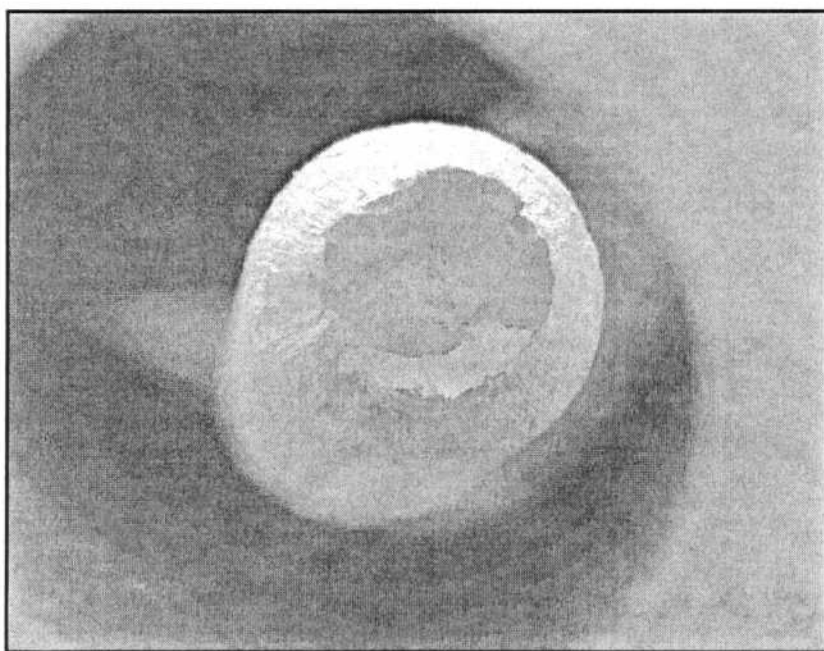


Figura 75 – Superficie de fractura de alambre de latón- α . Velocidad de deformación de $2,35 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Medio inerte. Aumento: 50X.

3.3.3 Acero inoxidable austenítico tipo AISI 304 – templado y sensitizado

Se utilizaron alambres de acero inoxidable austenítico templado y sensitizado, según la configuración mostrada en la **figura 62**, traccionados en agua de alta pureza a velocidades de deformación de $2,35 \cdot 10^{-5}$ y $2,35 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

El umbral de detección de la señal de emisión acústica seleccionado para estos ensayos fue de 250 mV. El nivel de umbral seleccionado para evaluar la respuesta en emisión acústica de los ensayos fue superior al valor determinado en los ensayos donde sólo se determinó la respuesta en emisión acústica de los procesos que ocurren sobre la superficie del material (§3.2).

A semejanza de lo observado en el latón- α , la cantidad de datos de emisión acústica recolectados en cada ensayo, es una función de la velocidad de deformación. A mayor velocidad de deformación, menor es el tiempo de ruptura y menor es la cantidad de eventos registrados de emisión acústica. Esta tendencia se muestra en las **tablas XII** y **XIII**, para acero templado y sensitizado, respectivamente. En dichas tablas se han incluido también los valores medios de los parámetros de emisión acústica. Los parámetros de emisión acústica tienen un comportamiento con respecto a la dependencia de la velocidad de deformación semejante al descrito en la sección anterior.

Para estos aceros inoxidables, la formación de bandas de deslizamiento se correlaciona con el comienzo de las primeras señales de emisión acústica, [130]. Sin embargo, la actividad total sobre el material es escasa debido a que la deformación plástica dentro del metal es muy homogénea.

Ambos materiales presentan una respuesta de emisión acústica similar. La figura 76 muestra, como ejemplo, el número de eventos acumulados y la variación de la velocidad de registro de eventos durante un ensayo de acero inoxidable sensitizado llevado a cabo a una velocidad de deformación de $2,35 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Cuando comienza la tracción, se registra un pico de adquisición de eventos que alcanza su máximo en el punto de fluencia del material, con una velocidad de registro de eventos de 0,4

evento.s⁻¹. Cuando la carga se incrementa por encima de la tensión de fluencia, el registro de la evolución de eventos disminuye hasta la ruptura final del material, siendo la velocidad de registro promedio de 0,15 evento.s⁻¹ y con un crecimiento monótono en la cantidad de eventos acumulados durante el ensayo.

Tabla XII – Datos obtenidos de los ensayos para alambre de acero inox. templado AISI 304 en medio inerte a diferentes velocidades de deformación.

Umbral de detección 250 mV.

Vel. def. [s ⁻¹]	T. ruptura [s]	UTS [MPa]	Eventos totales	Amplitud media [V]	Duración media [ms]	T. subida media [ms]
2,35.10 ⁻⁴	2000	175,9	119	0,61	0,0228	0,0075
2,35.10 ⁻⁵	18300	202,5	244	0,79	0,1073	0,0076

Tabla XIII – Datos obtenidos de los ensayos para alambre de acero inox. sensitizado AISI 304 en medio inerte a diferentes velocidades de deformación.

Umbral de detección 250mV.

Vel. def. [s ⁻¹]	T. ruptura [s]	UTS [MPa]	Eventos totales	Amplitud media [V]	Duración media [ms]	T. subida media [ms]
2,35.10 ⁻⁴	1500	171,9	65	0,79	0,0397	0,0077
2,35.10 ⁻⁵	9000	145,4	115	0,88	0,1674	0,0074

La **figura 77** muestra la variación de la amplitud de los eventos de emisión acústica durante el ensayo. Se observa que el valor del parámetro amplitud de los eventos de emisión acústica registrados durante el ensayo, alcanza una amplitud máxima de 3,5 V cuando el material alcanza el punto de fluencia. Para cargas más altas, y durante el transcurso del ensayo, el valor de la amplitud muestra una tendencia decreciente hasta alcanzar un valor promedio de 1,5 V en el momento de la ruptura dúctil final del material.

La fotomicrografía de la **figura 78** muestra que la superficie de fractura presenta los dimples característicos de la ruptura dúctil mientras que en la **figura 79** se puede observar la reducción en área típica de este tipo de ruptura.

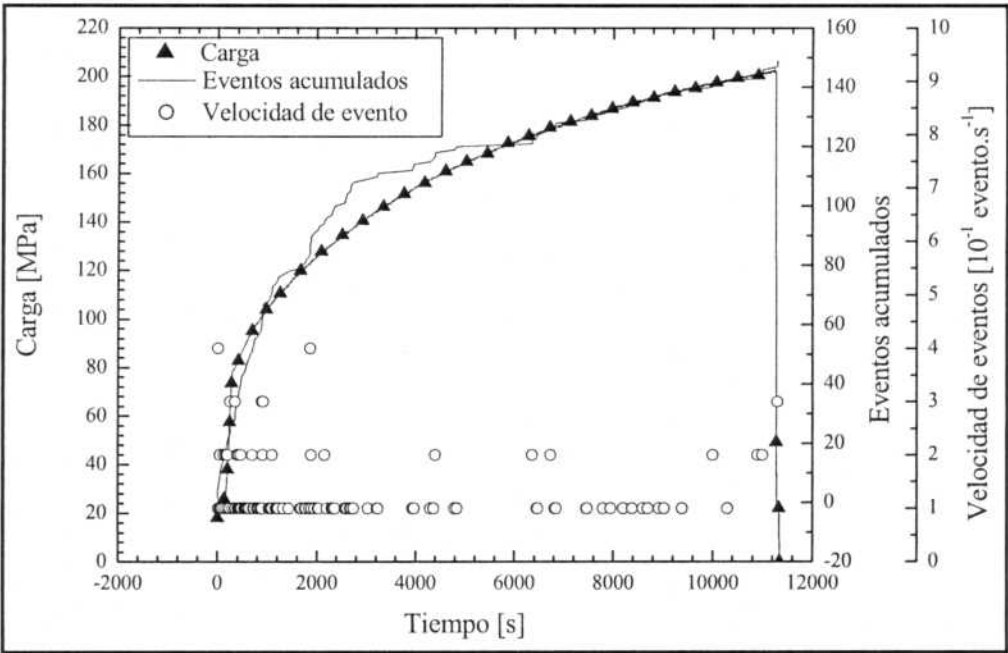


Figura 76 – Tracción de acero inoxidable austenítico AISI 304 templado. Velocidad de deformación inicial $2,35 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Medio inerte.

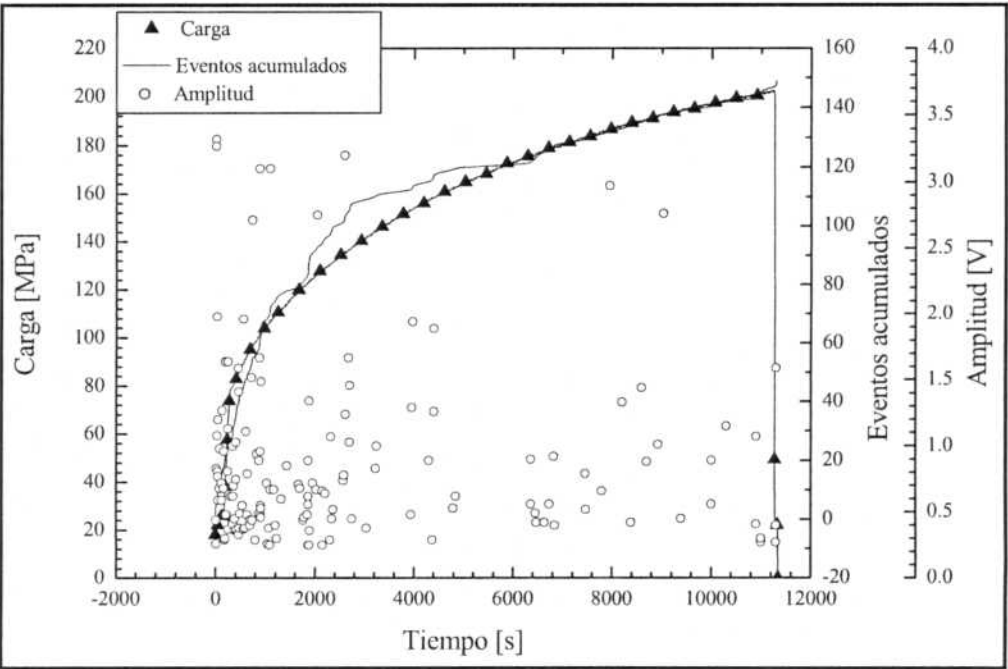


Figura 77– Tracción de acero inoxidable austenítico AISI 304 sensitizado. Velocidad de deformación inicial $2,35 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Medio inerte.

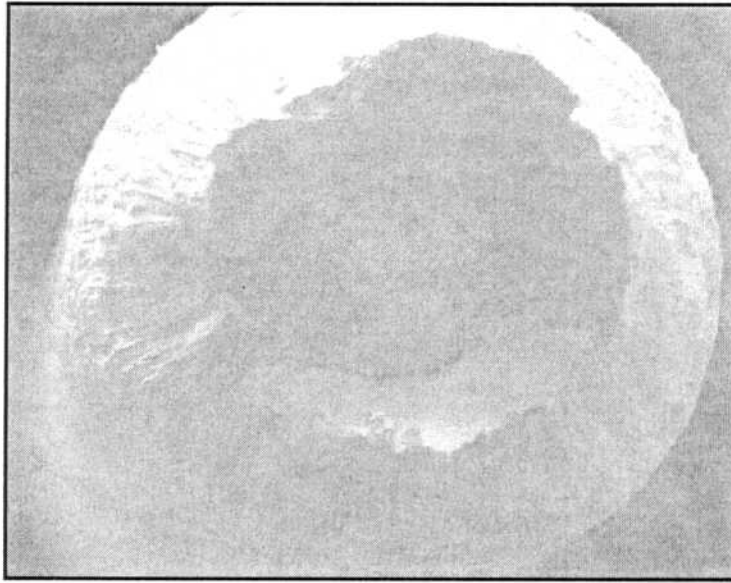


Figura 78 – Superficie de fractura de un alambre acero inoxidable AISI 304 templado.
Velocidad de deformación. $2,35 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.
Medio inerte. Aumento 200x.

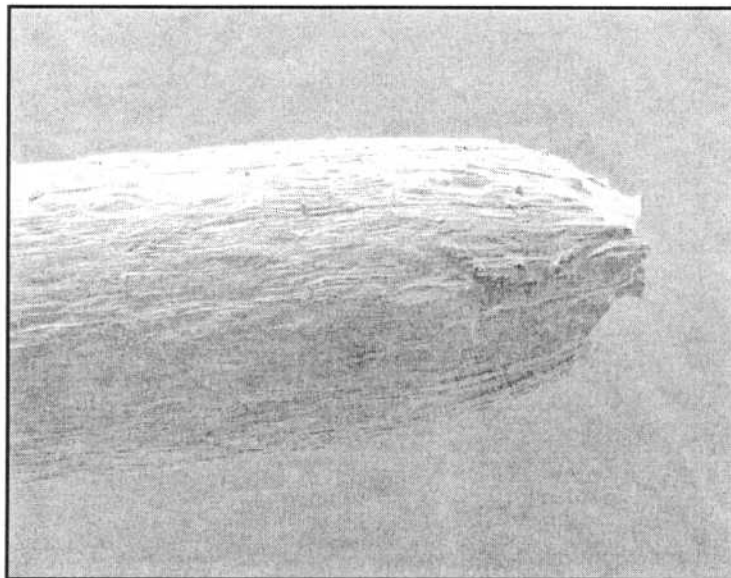


Figura 79 – Superficie lateral de un alambre acero inoxidable AISI 304 templado
Velocidad de deformación. $2,35 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.
Medio inerte. Aumento 110x.

3.3.4 Aleación policristalina Ag-15Au

Se traccionaron alambres de aleación Ag-15Au en agua de alta pureza (medio inerte para este material) a una velocidad de deformación de $3,52 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

El umbral de emisión acústica seleccionado para estos ensayos fue de 250 mV. El nivel de umbral seleccionado para evaluar la respuesta en emisión acústica de los ensayos fue superior al valor determinado en los ensayos donde sólo se determinó la respuesta en emisión acústica de los procesos que ocurren sobre la superficie del material (§3.2).

La **tabla XIV** muestra los resultados obtenidos para esta aleación cuando se la tracciona en un medio inerte. También se han incluido en la tabla, los valores medios de los parámetros de emisión acústica.

Tabla XIV – Datos obtenidos de los ensayos para alambre de aleación Ag-15Au en medio inerte a una velocidad de deformación de $2,35 \cdot 10^{-5} \cdot \text{s}^{-1}$.

Vel. def. [s ⁻¹]	T. ruptura [s]	UTS [MPa]	Eventos totales	Amplitud media [V]	Duración media [ms]	T. subida media [ms]
$2,35 \cdot 10^{-5}$	7000	34,0	79	0,84	2,01573	0,0077

Los resultados obtenidos son similares a los encontrados para las otras aleaciones ensayadas. La mayor actividad acústica registrada se localiza en la zona del punto de fluencia, con una velocidad de registro de eventos que alcanza un valor de $0,3 \text{ evento} \cdot \text{s}^{-1}$ (**figura 80**). Asimismo, cuando se aumenta la carga desde el punto de fluencia hasta la tensión de ruptura final el registro de eventos decrece hasta un valor mínimo de $0,1 \text{ evento} \cdot \text{s}^{-1}$. La ruptura dúctil final genera un registro de señales que alcanza una velocidad de $0,8 \text{ evento} \cdot \text{s}^{-1}$.

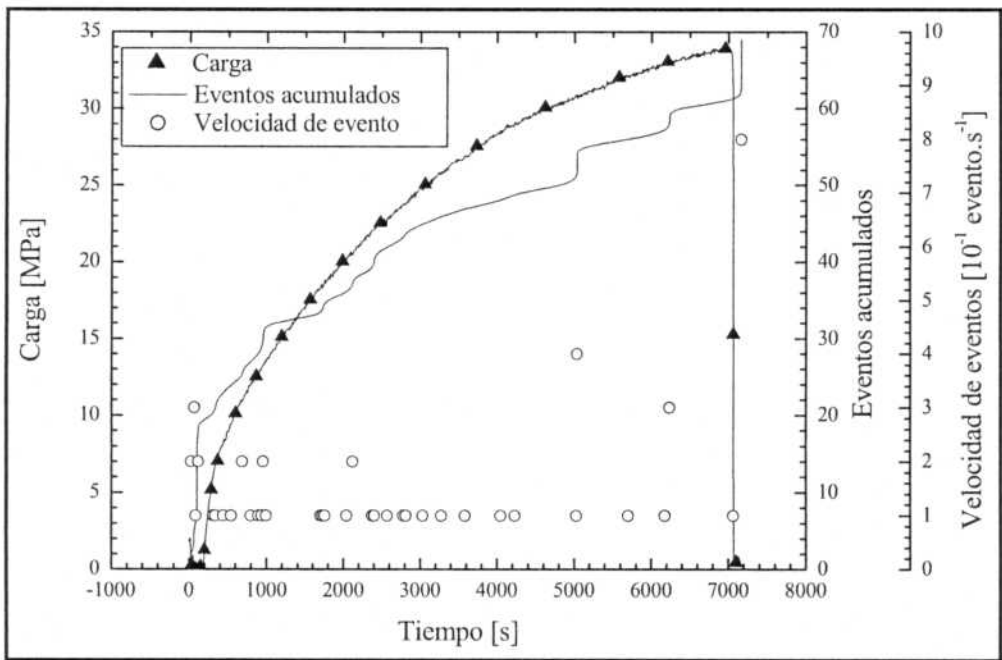


Figura 80 - Tracción de aleación Ag-15Au. Velocidad de deformación inicial $3,52 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Medio inerte.

La **figura 81** muestra la variación de la amplitud de los eventos de emisión acústica durante el transcurso del ensayo. Se observa que el valor del parámetro amplitud de los eventos de emisión acústica registrados desde el inicio del ensayo y hasta el punto de fluencia alcanza un valor máximo de 2,5 V. Cuando la carga se incrementa por encima de la tensión de fluencia, la amplitud de la señal de emisión acústica decrece desde 2,5 V hasta valores inferiores a 1 V. La ruptura final dúctil del material genera señales de alta amplitud.

La fotografía de la **figura 82** muestra la morfología totalmente dúctil de la superficie de fractura y la gran reducción del área del alambre en la fractura.

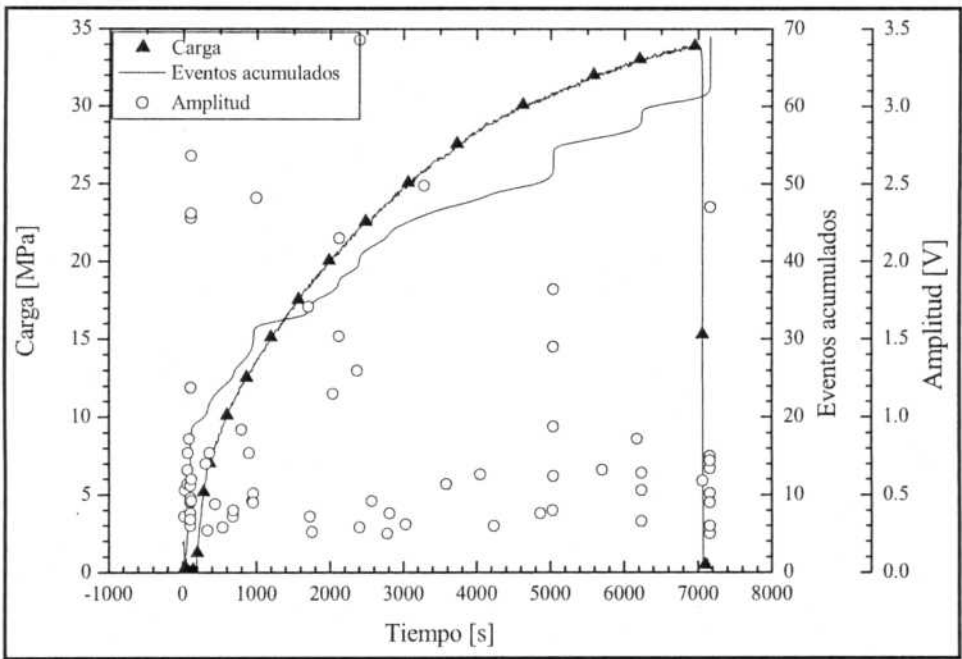


Figura 81 – Tracción de aleación Ag-15Au. Velocidad de deformación inicial $3,52 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Medio inerte.

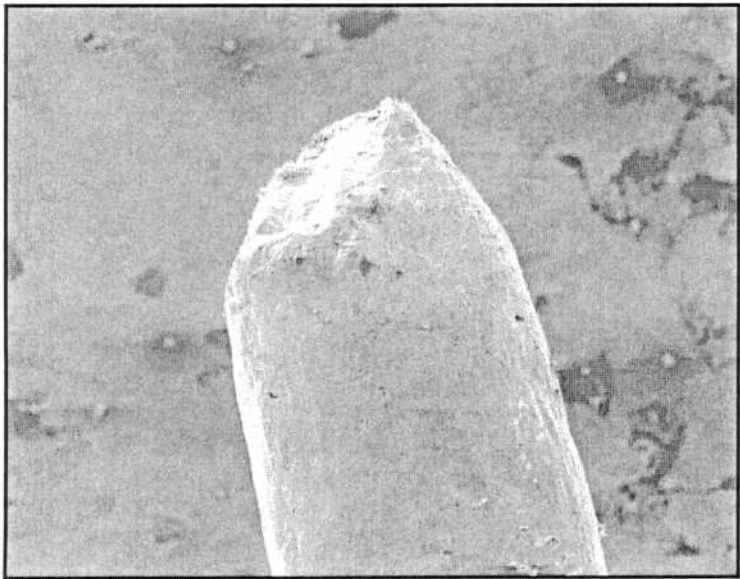


Figura 82 – Fotomicrografía de alambre de aleación Ag-15Au traccionado en medio inerte a velocidad de deformación de 10^{-5} seg^{-1} . Aumento: 90X.

3.4 Ensayos de corrosión bajo tensión

Los ensayos de corrosión bajo tensión se llevaron a cabo con probetas obtenidas a partir de flejes, alambres y monocristales, utilizando las celdas y disposición de los sensores mostrados en las **figuras 61, 62 y 63**, respectivamente.

El umbral de emisión acústica seleccionado para estos ensayos fue de 250 mV. El nivel de umbral seleccionado para evaluar la respuesta en emisión acústica de los ensayos fue superior al valor determinado en los ensayos donde sólo se determinó la respuesta en emisión acústica de los procesos que ocurren sobre la superficie del material (§3.2).

3.4.1 Sistema: *Latón- α en solución de NaNO_2 1M – Fleje*

En esta serie de ensayos se utilizaron probetas de tracción obtenidas a partir de flejes (sección §2.2.1), las que pueden dividirse en dos grupos, a saber:

- a) Probetas planas
- b) Probetas con entalla central de 45°.

Los ensayos de tracción se realizaron a una velocidad de deformación de $4,23 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ y el potencial aplicado fue 0,20 V_{enh} .

a) Probetas planas

Se realizaron ensayos utilizando dos niveles de umbral de emisión acústica diferentes: 250 y 325 mV.

La respuesta en emisión acústica a un determinado fenómeno está caracterizado por el valor de sus parámetros a cierto umbral de trabajo. A su vez, cuando dicho fenómeno es registrado a un umbral superior de emisión acústica, el valor de los parámetros se modifica manteniendo entre ellos una relación proporcional. En

consecuencia, a mayor umbral de trabajo, mayor valor de amplitud media, menor valor de duración media y menor valor en el tiempo de subida medio.

La **tabla XV** muestra la cantidad de eventos registrados y los valores medios de los parámetros de emisión acústica obtenidos en cada caso. Se observa que cuanto más alto es el umbral, menor es la cantidad de eventos registrados y mayor el valor de las amplitudes de emisión acústica, en consecuencia menor es la duración del evento y menor el tiempo de subida de la señal.

Tabla XV – Parámetros de emisión acústica en función del umbral seleccionado para latón- α en sol. NaNO_2 1M, $E_{\text{apl.}}$ 0,20 V_{enh}, vel. de def. $4,23 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. Corrosión bajo tensión transgranular.

Umbral [mV]	T. ruptura [s]	UTS [MPa]	Eventos totales	Amplitud media [V]	Duración media [ms]	T. subida media [ms]
250	6383	94	6888	0,34	0,2783	0,0306
325	6985	90	3293	0,49	0,1361	0,0299

Sin embargo, la distribución de los eventos durante el transcurso del ensayo para ambos umbrales fue semejante. Asimismo, se repitió el patrón de comportamiento para la velocidad de registro de eventos de emisión acústica.

La **figura 83** muestra como ejemplo el registro adquirido durante el transcurso del ensayo con un umbral de detección de 250 mV: Cuando se inicia la tracción, se registra un pico en la velocidad de registro de eventos (superior a 2 evento.s^{-1}) que coincide con el punto de fluencia del material, con un total de aproximadamente 500 eventos. Luego, la generación de eventos disminuye, registrándose menos de $0,5 \text{ evento.s}^{-1}$. Cuando el material alcanza la carga máxima la generación de eventos aumenta nuevamente, alcanzando la velocidad de registro valores más altos que los correspondientes al punto de fluencia (3 evento.s^{-1}) y por lo tanto, se observa un abrupto incremento en la curva de eventos acumulados. Durante la ruptura final, se generan numerosos eventos de mayor amplitud (**figura 84**).

La **figura 84** muestra el comportamiento de la amplitud de los eventos registrados en el transcurso del ensayo con un umbral de 250 mV. Desde que se inicia la tracción, se registran eventos cuya amplitud alcanza un valor de 1,5 V cuando el material alcanza el punto de fluencia. Luego, durante el transcurso del ensayo, la amplitud de los eventos en promedio es menor a 0,5 V. La ruptura final es un fenómeno que se registra con mayor amplitud alcanzando un valor promedio de 0,7 V. Esos valores para la ruptura dúctil del material son semejantes a los encontrados en los ensayos en medio inerte (sección § 3.3).

En todos los casos se tuvo fisuración con morfología transgranular. En las **figuras 85 y 86** se ve una superficie de fractura típica, con una característica distintiva de la ruptura por corrosión bajo tensión en este tipo de probetas: cuando la superficie de fractura presenta una parte frágil y una parte dúctil, la primera recorre todo el perímetro del corte de fractura, mientras que la parte dúctil queda en el centro de la probeta. La velocidad de propagación de fisura de corrosión bajo tensión calculada para esta probeta fue de $7,2 \cdot 10^{-8} \text{ m.s}^{-1}$.

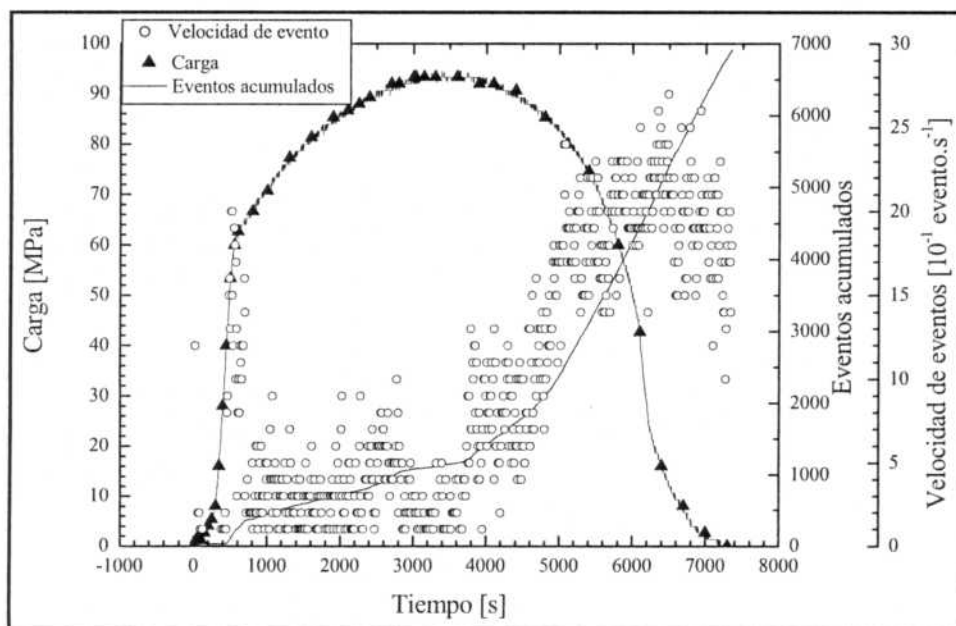


Figura 83 – Comportamiento durante el ensayo de corrosión bajo tensión transgranular de una probeta plana de fleje de latón- α en solución de NaNO_2 1M, $E_{\text{apl.}}$ 0,20 V_{enh.} Vel. def. $4,23 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

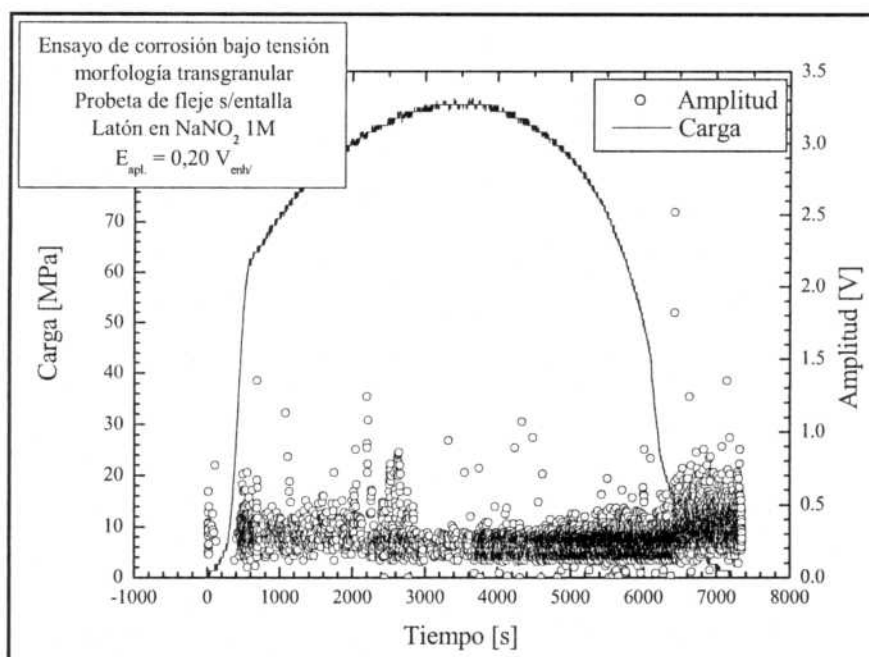


Figura 84 – Correlación entre la carga desarrollada durante el ensayo y la amplitud de los eventos de emisión acústica. Probeta plana de fleje de latón- α en solución de NaNO_2 1M, $E_{\text{apl.}} 0,20 \text{ V}_{\text{enh}}$. Vel. def. $4,23 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.



Figura 85 – Superficie de fractura de una probeta plana de latón traccionada en NaNO_2 1M a $0,20 \text{ V}_{\text{enh}}$, Velocidad de def. $4,23 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. Aumento: 85X.

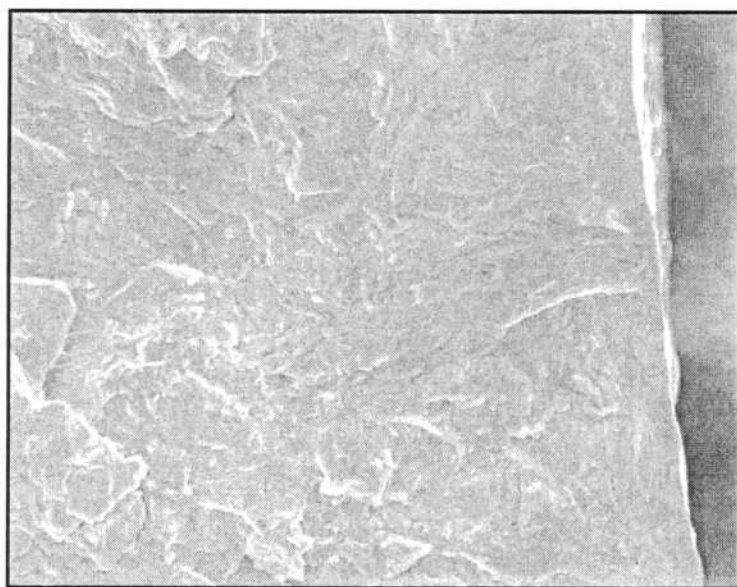


Figura 86 – Superficie de fractura de una probeta plana de latón traccionada en NaNO_2 1M a $0,20 V_{\text{enh}}$, Velocidad de def. $4,23 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. Aumento: 680X.

b) Probetas con entalla central de 45°

La ventaja de utilizar probetas con entalla es que en las mismas es altamente probable que se propague una única fisura de corrosión bajo tensión iniciada en el vértice de la entalla. Por consiguiente, el número de eventos de emisión acústica registrados en los ensayos realizados con este tipo de probetas suele ser menor que el número de eventos registrado cuando se emplean probetas lisas, tal como se observa comparando los datos de las **tablas XV y XVI**.

Se realizaron ensayos utilizando dos niveles de umbral de emisión acústica diferentes: 220 mV y 325 mV. A semejanza de lo observado en los ensayos efectuados con probetas lisas, se encontró que cuanto mayor era el umbral, menor era la cantidad de eventos registrados (**tabla XVI**). Además, el valor de la amplitud, como así también el de la duración de los eventos son comparables a los obtenidos en los ensayos con probetas lisas. Los valores encontrados para el tiempo de subida son mayores a los obtenidos anteriormente, pero la relación encontrada entre estos tres parámetros es similar. Asimismo, tanto la distribución de los eventos como el comportamiento de la

velocidad de registro de eventos a lo largo de las experiencias era semejante al encontrado en los ensayos realizados con probetas lisas.

Tabla XVI – Parámetros de emisión acústica en función del umbral seleccionado para latón- α en NaNO_2 1M, $E_{\text{apl.}}$ 0,20 V_{enh}, vel. de def. $4,23 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. Corrosión bajo tensión transgranular

Umbral [mV]	T. ruptura [s]	Eventos totales	Amplitud media [V]	Duración media [ms]	T. subida media [ms]
225	5789	1998	0,44	0,2293	0,0967
325	5412	1340	0,52	0,1923	0,0784

La **figura 87** muestra la distribución de eventos y de velocidad de eventos durante uno de los ensayos efectuados con un umbral de detección de 325 mV: Cuando comienza la tracción, se registra un pico de eventos de emisión acústica que coincide con el punto de fluencia del material, con un total de aproximadamente 500 eventos a una velocidad de registro de $0,6 \text{ evento.s}^{-1}$. Luego, el registro de eventos disminuye hasta menos de $0,2 \text{ evento.s}^{-1}$. Cuando se alcanza el 90% de la carga máxima se produce un nuevo aumento en la pendiente de la curva de eventos acumulados vs. tiempo, a la vez que la velocidad de eventos alcanza valores de hasta $1,8 \text{ evento.s}^{-1}$. Para tiempos más largos, la velocidad de registro de eventos continúa alta hasta que la marcada disminución de carga asociada al avance de las fisuras corrosión bajo tensión produce una disminución en la velocidad de registro de eventos, que se traduce en una disminución de la pendiente de la curva de eventos acumulados. Finalmente, la ruptura dúctil del material no produce una generación importante de eventos de emisión acústica

En la **figura 88** se observa la amplitud de los eventos registrados durante el transcurso del ensayo con un umbral de 325 mV. Desde el inicio del ensayo y hasta que el material alcanza el punto de fluencia, el valor de la amplitud se desarrolla hasta alcanzar un valor de 1,0 V. Luego, el comportamiento de la amplitud de los eventos registrados no superan un valor próximo a 0,5 V. Asimismo, se observa que al alcanzar el 90% de la carga máxima, se registran eventos que alcanzan una amplitud mayor que

1,0 V, si bien la mayoría de los eventos se agrupan en una franja que no supera los 0,5 V de amplitud. Para estos ensayos, no se registraron eventos de amplitud mayor que 0,7 V en la zona de ruptura dúctil, a diferencia del comportamiento de las probetas planas.

En ningún caso se observó una marcada reducción en área y la superficie de fractura presentó las características propias de la fisuración por corrosión bajo tensión transgranular (**figura 89**). La **figura 90**, muestra la superficie lateral de una de las probetas ensayadas.

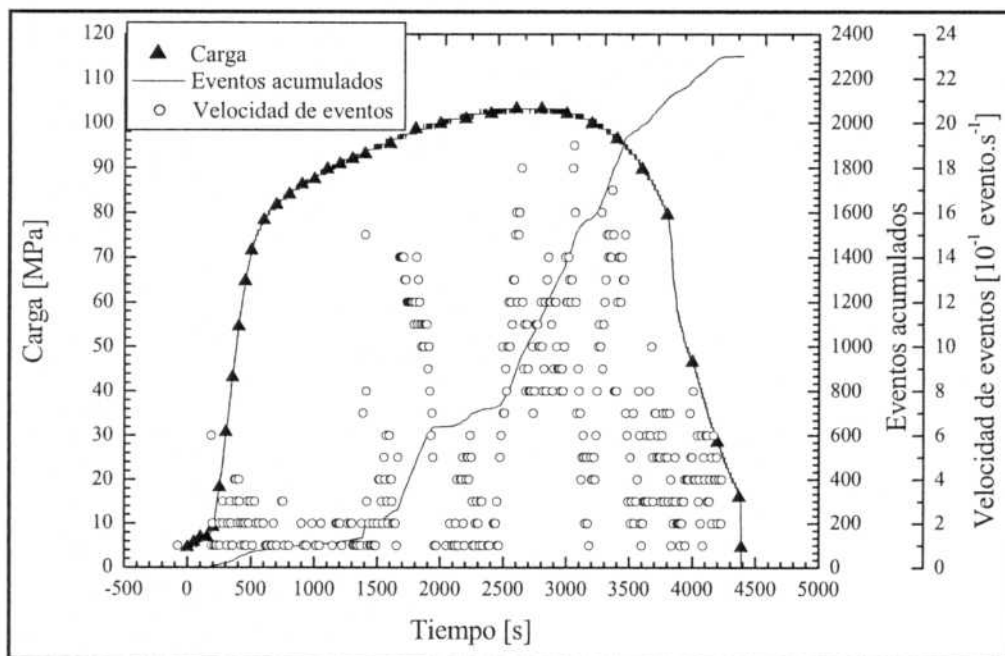


Figura 87 – Comportamiento durante el ensayo de corrosión bajo tensión con morfología transgranular de probeta con entalla de fleje de latón- α .

Solución de NaNO_2 1M, $E_{\text{apl.}}$ 0,20 V_{enh.} Velocidad de def. $4,23 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

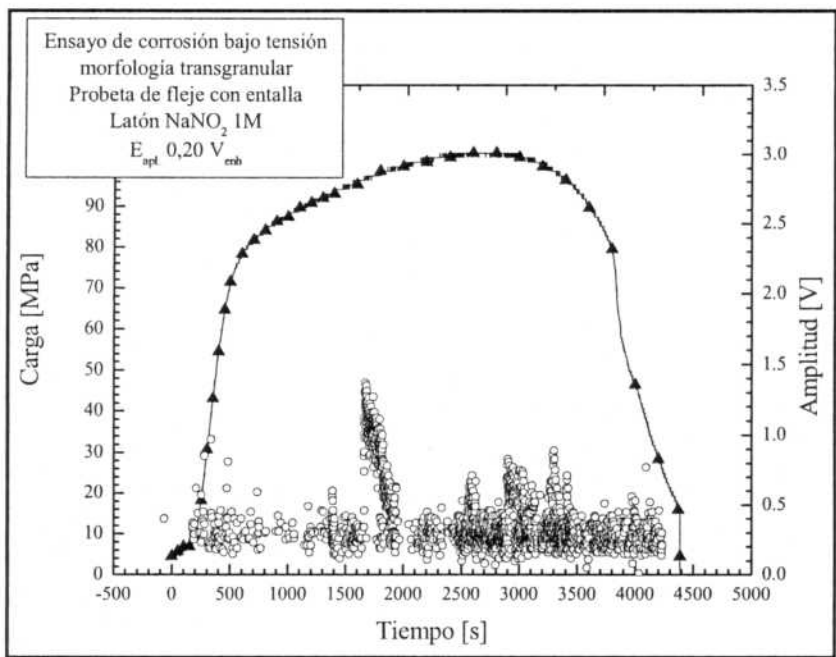


Figura 88 – Correlación entre la carga desarrollada durante el ensayo y la amplitud de los eventos de emisión acústica. Probeta con entalla de fleje de latón- α . Solución de NaNO_2 1M, $E_{\text{apl}} 0,20 V_{\text{enh}}$. Velocidad de def. $4,23 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

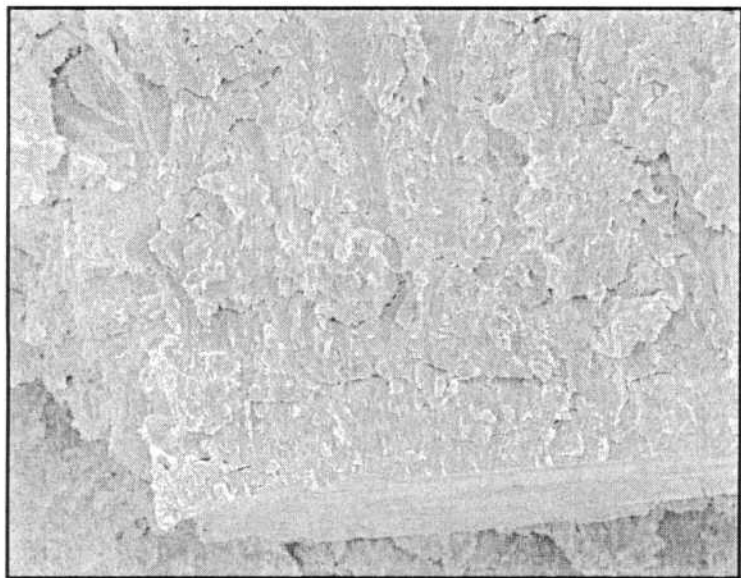


Figura 89 – Superficie de fractura de una probeta con entalla de latón traccionada en NaNO_2 1M a $0,20 V_{\text{enh}}$, Velocidad de def. $4,23 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. Aumento: 360X.

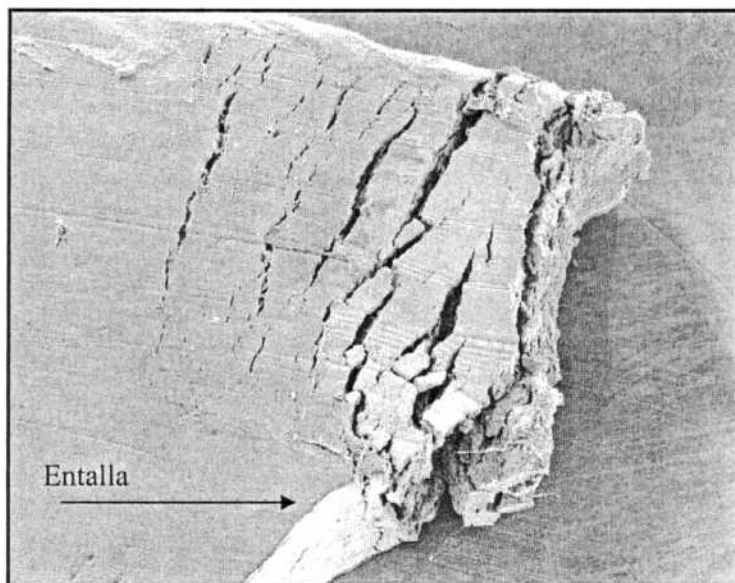


Figura 90 – Superficie de fractura de una probeta con entalla de latón traccionada en NaNO_2 1M a $0,20 V_{\text{enh}}$, Velocidad de def. $4,23 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. Aumento: 35X.

3.4.2 Sistema: Latón- α en solución de NaNO_2 1M – Alambre

a) Efecto de la velocidad de deformación sobre la velocidad de propagación de fisuras.

Se utilizaron probetas en forma de alambre para realizar ensayos de tracción a diferentes velocidades de deformación, $2,35 \cdot 10^{-6}$, $2,35 \cdot 10^{-5}$ y $2,35 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, aplicando un potencial de $0,20 V_{\text{enh}}$.

La observación de las probetas en el microscopio SEM reveló que en todos los ensayos se produjo fisuración por corrosión bajo tensión, con morfología transgranular. La **figura 91** muestra un ejemplo típico de la superficie de fractura. La **figura 92**, muestra la superficie lateral de la probeta ensayada a velocidad de deformación de $2,35 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

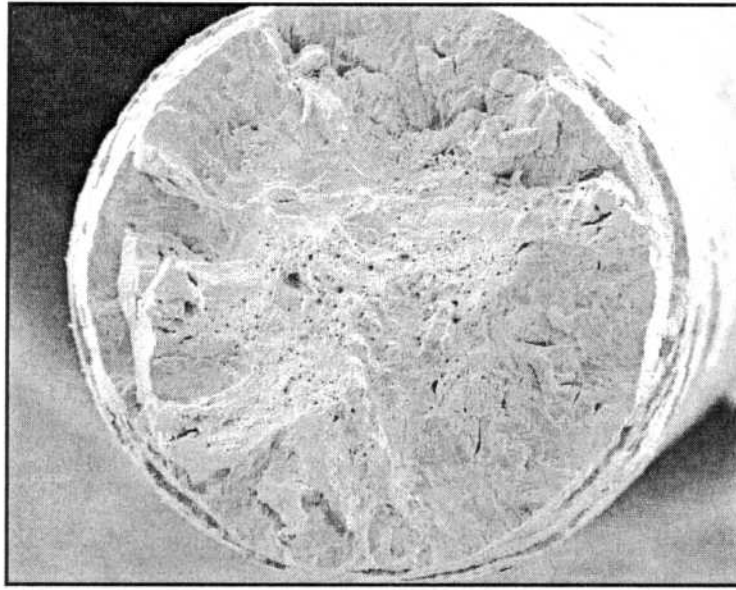


Figura 91 – Superficie de fractura de una probeta de alambre de latón traccionada en NaNO_2 1M a 0,20 V_{enh} , Velocidad de def. $2,35 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Aumento: 160X.

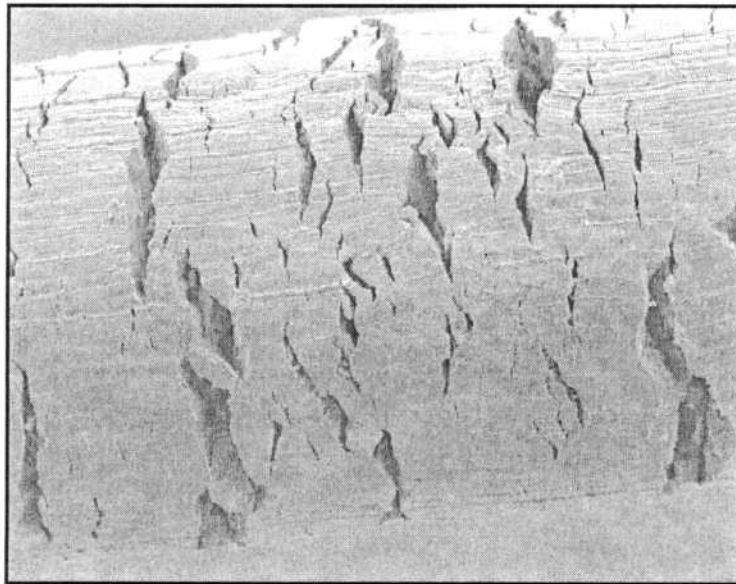


Figura 92 – Superficie lateral de una probeta de alambre de latón traccionada en NaNO_2 1M a 0,20 V_{enh} . Velocidad de def. $2,35 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Aumento: 140 X.

Tal como fue encontrado en trabajos previos (Serebrinsky y col [125] y Alvarez y col. [122]), se verificó que a potencial constante, la velocidad de propagación de fisuras

es una función de la velocidad de deformación. Cuanto más alta es la velocidad de deformación, más alta es la velocidad de propagación de fisuras.

La **figura 93** muestra que para este sistema se cumple una relación lineal entre el log de V_{pf} y el log de la velocidad de deformación con una pendiente de 0,26. Este valor de la pendiente está en concordancia con lo hallado por dichos autores para la propagación de fisuras transgranulares, $\alpha = 0,2 - 0,3$.

Respecto a la respuesta en emisión acústica, el umbral de detección utilizado para estos ensayos fue de 250 mV. Para este valor de umbral, no se pudo registrar la respuesta en emisión acústica de los ensayos de tracción efectuados a una velocidad de deformación de $2,35 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, debido a que la duración total del ensayo es mayor que 3 horas y la cantidad de eventos (>96000 eventos) supera la capacidad de almacenamiento del sistema de adquisición.

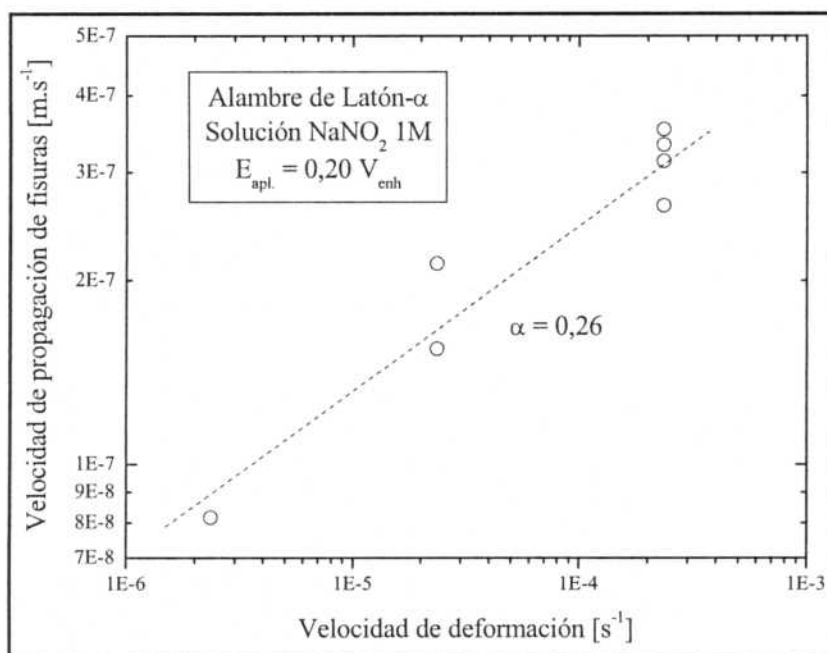


Figura 93 – Velocidad de propagación de fisuras en función de la velocidad de deformación. Latón- α en NaNO₂ 1M.

Las **figuras 94 y 95** muestra la distribución de los eventos y de las amplitudes de los mismos a lo largo de una experiencia realizada a una velocidad de deformación de $2,35 \cdot 10^{-4}$ mientras que en la **tabla XVII** se dan los valores de los parámetros de emisión acústica obtenidos para ambas velocidades de deformación.

Al igual que en la sección §3.3.2, cuando se describió el comportamiento de los ensayos en medio inerte, la cantidad de datos de emisión acústica recolectados para cada ensayo, muestran una dependencia con la velocidad de deformación impuesta. A mayor velocidad de deformación, menor es el tiempo de ruptura y menor es la cantidad de eventos registrados de emisión acústica.

Esta tendencia se muestra en la **tabla XVII**. El valor de los parámetros medios amplitud y duración de los eventos de emisión acústica demuestran una dependencia con la velocidad de deformación, pues cuanto menor es la velocidad de deformación, mayor es la amplitud, mayor es la duración de los eventos y menor el valor del tiempo de subida medio.

Tabla XVII – Parámetros de emisión acústica en función de la velocidad de deformación para alambre de latón- α en sol. NaNO_2 1M $E_{\text{apl.}}$ 0,20 $V_{\text{enh.}}$
Umbral de detección 250 mV. Corrosión bajo tensión transgranular.

Vel. def. [s ⁻¹]	T. ruptura [s]	UTS [MPa]	Eventos totales	Amplitud media [V]	Duración media [ms]	T. subida media [ms]
$2,35 \cdot 10^{-4}$	590	32	980	0,46	0,3327	0,0086
$2,35 \cdot 10^{-5}$	2010	35	1439	0,53	0,4280	0,0081

Cuando comienza la tracción, no se registran eventos hasta que se supera el punto de fluencia del material. Este comportamiento se observó en todos los ensayos llevados a cabo con alambre de latón. Superado este punto, el registro de eventos comienza a aumentar hasta que el material alcanza aproximadamente el 50% de la carga máxima, alcanzando la velocidad de registro de eventos valores superiores a 6 eventos.s⁻¹. Algunos de estos eventos son de amplitud cercana a los 3 V, si bien la mayoría de los eventos se agrupan en una franja de amplitud inferior a 1 V (**figura 95**).

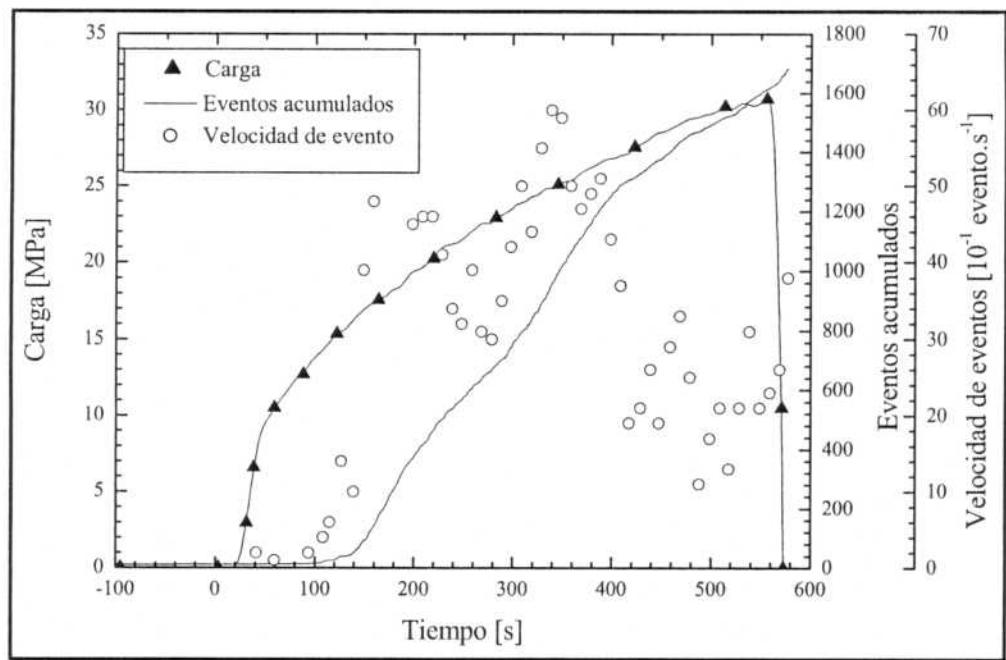


Figura 94 – Comportamiento durante el ensayo de corrosión bajo tensión con morfología transgranular de probeta de alambre de latón- α en solución de NaNO_2 1M, $E_{\text{apl.}}$ 0,20 V_{enh.}

Para valores de carga superiores al 75% de la carga máxima, tanto la amplitud como el registro de eventos disminuye hasta 2 evento.s⁻¹ en la ruptura final de la probeta. La ruptura dúctil final genera un leve aumento en la cantidad de eventos de emisión acústica cuya amplitud es del orden de 0,5 V.

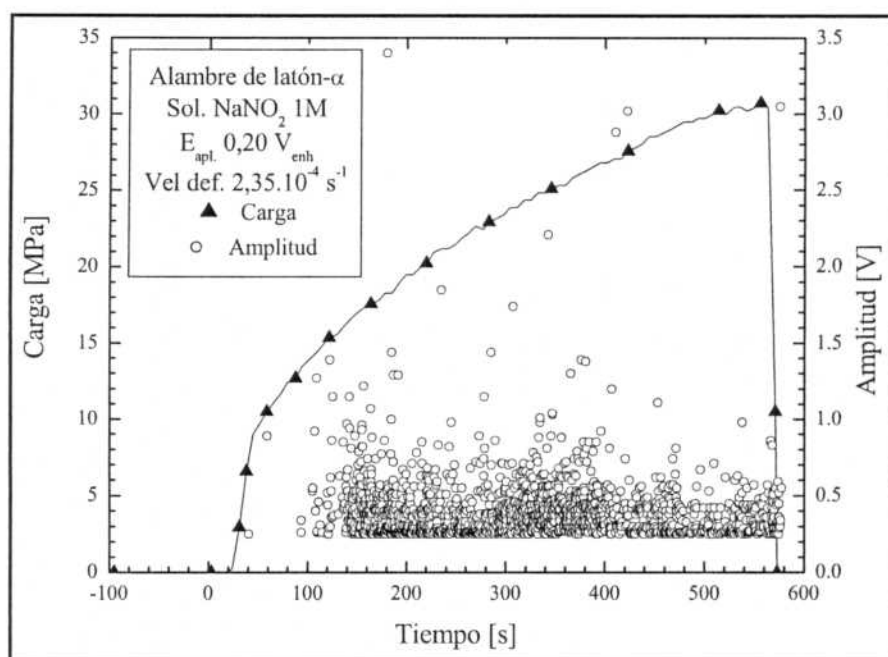


Figura 95 – Correlación entre la carga desarrollada durante el ensayo y la amplitud de los eventos de emisión acústica. Probeta de alambre de latón- α en solución de NaNO_2 1M, $E_{\text{apl.}}$ 0,20 V_{enh} .

Durante el transcurso de los ensayos se registró simultáneamente con la carga desarrollada y los parámetros de emisión acústica, la densidad de corriente que circuló por la probeta. La **figura 96** muestra el comportamiento de la densidad de corriente en función del tiempo del ensayo. Se observa que el aumento en el valor de la densidad de corriente coincide con el incremento en el registro de eventos de emisión acústica.

A potencial constante, la cantidad de eventos registrados de emisión acústica durante el ensayo es también función de la velocidad de deformación. A mayor velocidad de deformación, más bajo es el número total de eventos. Esta relación está asociada al hecho de que cuanto más alta es la velocidad de deformación, menor es el tiempo de ruptura y también es menor la distancia de propagación de la fisura de corrosión bajo tensión en el interior del material.

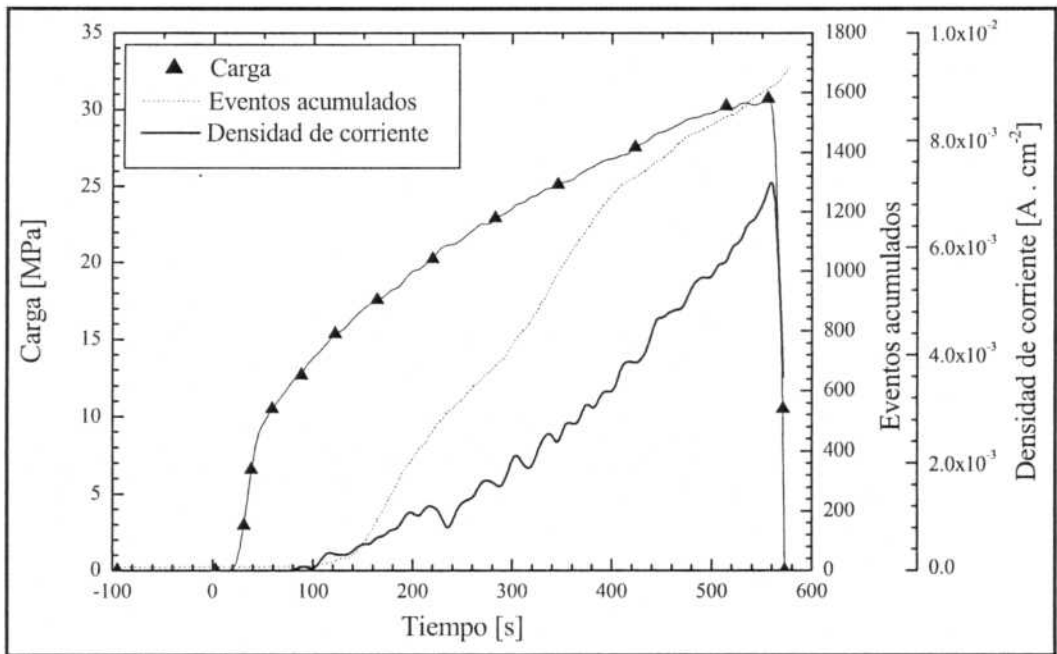


Figura 96 – Correlación entre la carga desarrollada durante el ensayo y la densidad de corriente que circula por un alambre de latón- α en sol. NaNO_2 1M $E_{\text{apl.}}$ 0,20 V_{enh}, vel de def. $2,35 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Umbral de detección 250 mV.

La figura 97 muestra una relación entre el logaritmo del número de eventos y el logaritmo de la velocidad de deformación. Para fines comparativos se ha incluido también la relación entre el número de eventos y la velocidad de deformación cuando la tracción se efectúa en un medio inerte.

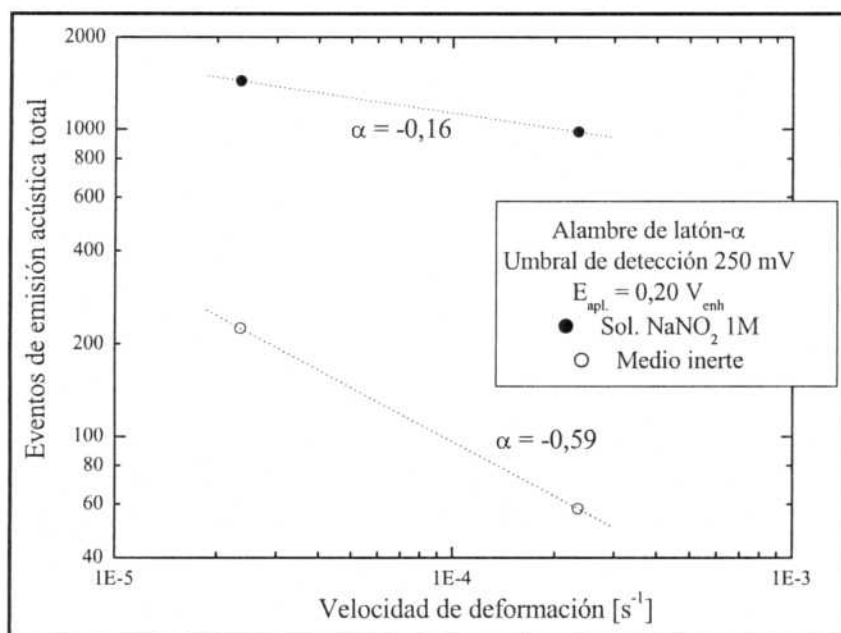


Figura 97 – Eventos de emisión acústica en función de la velocidad de deformación del material. Latón- α en $NaNO_2$ 1M.

b) Velocidad de propagación de fisura (V_{pf}) en función del potencial

El umbral de detección de la señal de emisión acústica fue ajustado a 250 mV.

La **figura 98** muestra la variación de la velocidad de propagación de fisuras con el potencial para los alambres de latón- α en solución de $NaNO_2$ 1M. La velocidad de propagación de fisuras se midió tal como fue descrito en la sección § 2.4.2.

Para el latón- α se encontró fisuración por corrosión bajo tensión sólo cuando el potencial aplicado era igual o superior a un cierto valor crítico, denominado $E_{sc} = 0,10 V_{enh}$. Al aplicar potenciales por debajo de $0,10 V_{enh}$ no se detectaban fisuras en la superficie de la probeta y la superficie de la fractura exhibía una típica morfología dúctil (**figura 99 y 100**).

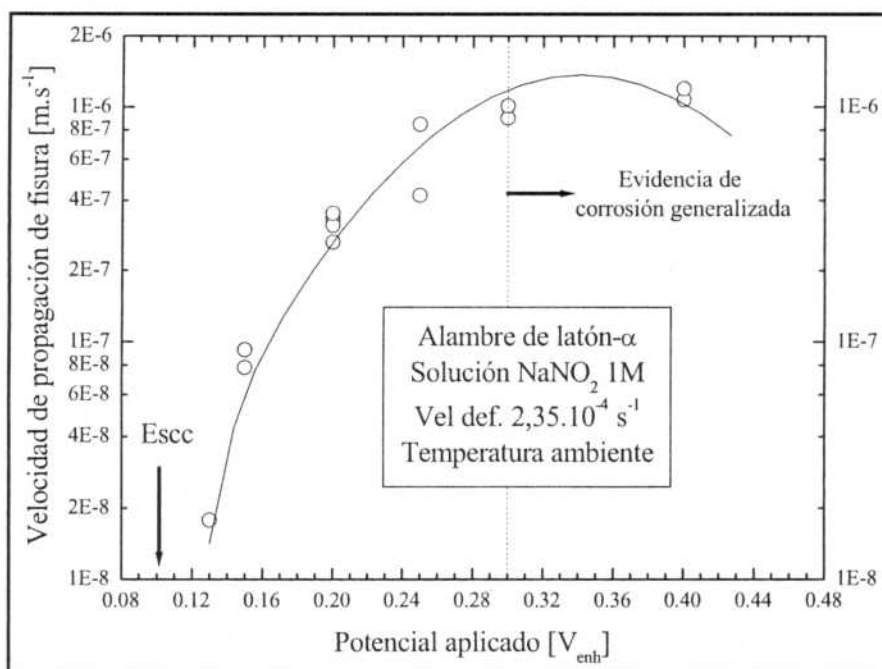


Figura 98 – Velocidad de propagación de fisuras en función del potencial.

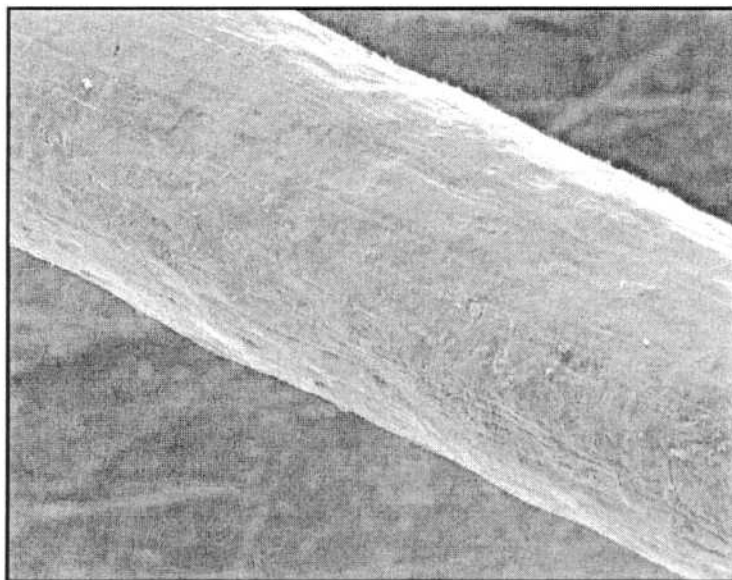


Figura 99 – Superficie lateral de un alambre de latón- α traccionado en NaNO_2 1M. Potencial aplicado $0,10 V_{\text{enh}}$. Velocidad de deformación. $2,35 \cdot 10^{-4} \text{ seg}^{-1}$. Aumento 80x.

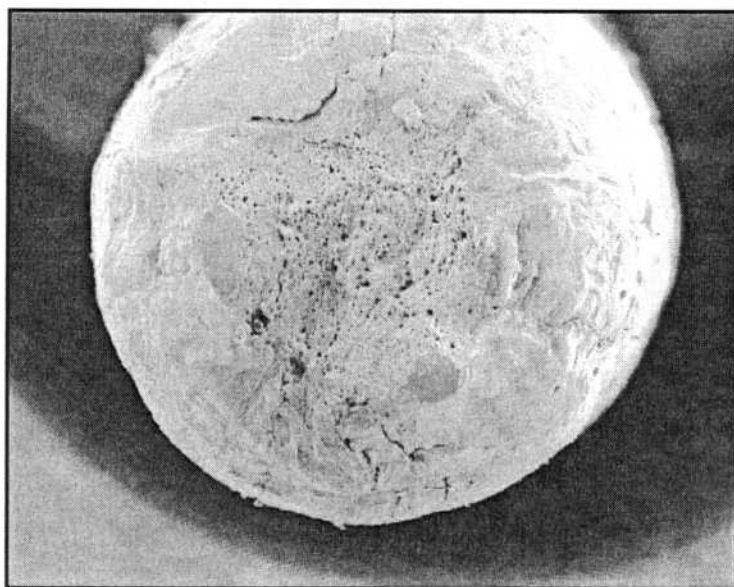


Figura 100 – Superficie de fractura de un alambre de latón- α traccionado en NaNO_2 1M. Potencial aplicado $0,10 V_{\text{enh}}$. Vel. de deformación. $2,35 \cdot 10^{-4} \text{ seg}^{-1}$. Aumento 150x.

En las probetas ensayadas a un potencial aplicado igual o levemente superior a $0,10 V_{\text{enh}}$, se observaban manchas oscuras sobre la superficie metálica durante la tracción, lo que indicaba que en esas condiciones se había producido la ruptura de la pasividad. Por otro lado, no se encontró evidencias de ruptura de la pasividad cuando el potencial aplicado era inferior a E_{sc} . La observación de las probetas al finalizar las experiencias reveló que las fisuras de corrosión bajo tensión sólo se encuentran en las zonas oscuras de la superficie metálica en las que se ha producido la ruptura de la pasividad. No se detectaron fisuras en las regiones pasivas de la superficie metálica. Este resultado concuerda con lo encontrado por Rebak y col [34] y Lapitz y col [35], (**figura 39**, Capítulo 2).

A potenciales más altos (mayor que $0,30 V_{\text{enh}}$), la superficie de la probeta se cubre completamente con una película oscura de productos de corrosión y las fisuras se encuentran a lo largo de la misma. La superficie de fractura de la probeta muestra una fractografía característica de corrosión bajo tensión transgranular (**figura 101-103**).

Como se mostró en la **figura 98**, la velocidad de propagación de fisura es función del potencial de electrodo. Cuando el potencial aplicado se incrementó sobre $0,10 V_{\text{enh}}$,

la velocidad de avance de fisura también aumentó. Este comportamiento se mantuvo hasta un potencial de aproximadamente $0,30 V_{enh}$ (figura 104 y 105).

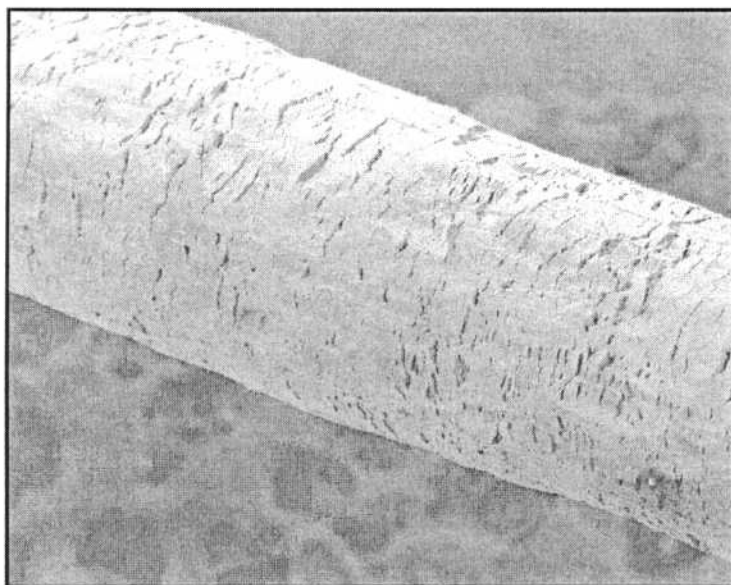


Figura 101 – Superficie lateral de un alambre de latón- α traccionado en NaNO_2 1M. Potencial aplicado $0,13 V_{enh}$. Velocidad de deformación. $2,35 \cdot 10^{-4} \text{ seg}^{-1}$. Aumento 95x.

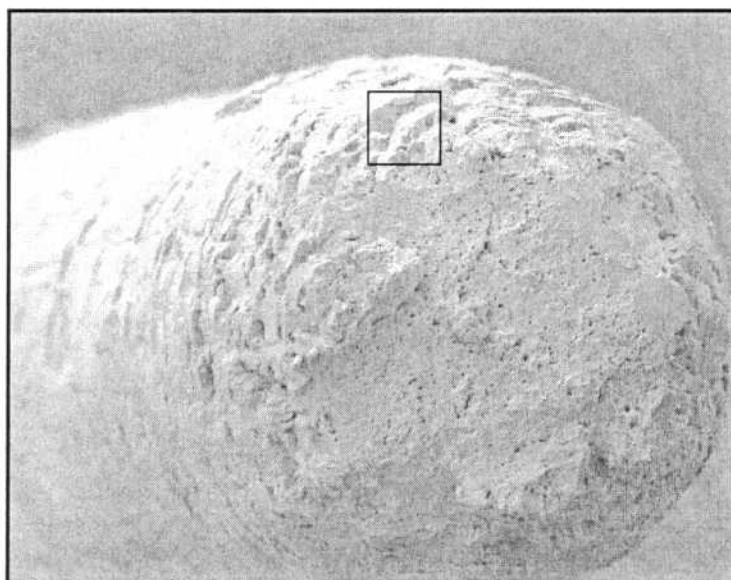


Figura 102 – Superficie de fractura de un alambre de latón- α traccionado en NaNO_2 1M. Potencial aplicado $0,13 V_{enh}$. Velocidad de deformación. $2,35 \cdot 10^{-4} \text{ seg}^{-1}$. Aumento 95x.

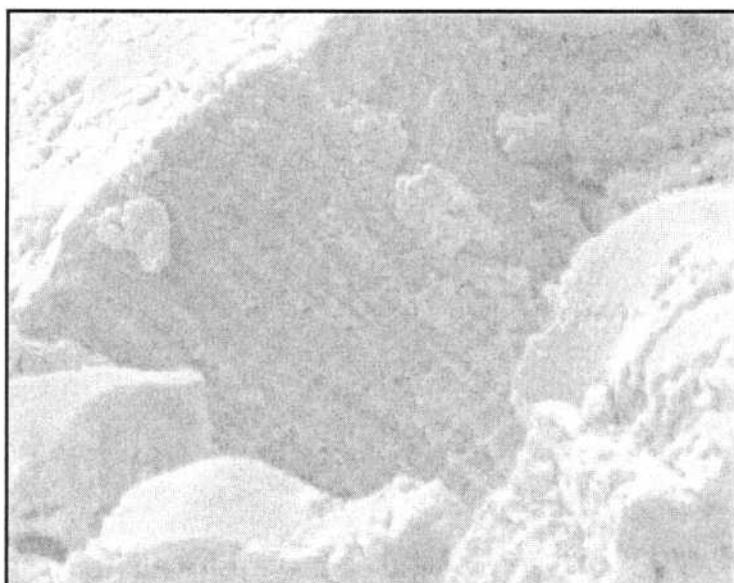


Figura 103 – (Detalle de la figura 102). Superficie de fractura de un alambre de latón- α traccionado en NaNO_2 1M. Potencial aplicado $0,13 V_{\text{enh}}$. Velocidad de deformación. $2,35 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Aumento 2400x.

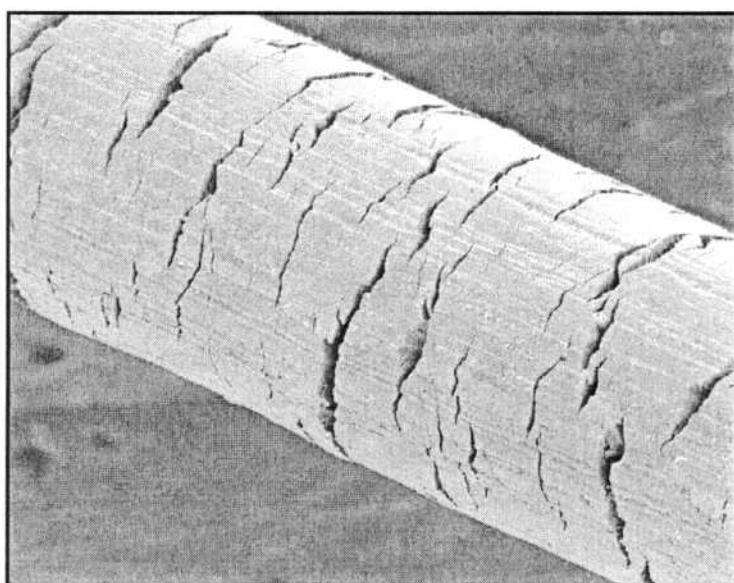


Figura 104 – Superficie lateral de un alambre de latón- α traccionado en NaNO_2 1M. Potencial aplicado $0,30 V_{\text{enh}}$. Velocidad de deformación. $2,35 \cdot 10^{-4} \text{ seg}^{-1}$. Aumento 95x.



Figura 105 – Superficie de fractura de un alambre de latón- α traccionado en NaNO_2 1M. Potencial aplicado $0,30 V_{\text{enh}}$. Velocidad de deformación. $2,35 \cdot 10^{-4} \text{ seg}^{-1}$. Aumento 140x.

Para potenciales más altos, la velocidad de propagación de fisuras permanece casi constante para una banda angosta de potencial y finalmente a potenciales mayores a $0,20 V_{\text{enh}}$ la velocidad de propagación de fisura aparenta decrecer. Esto último fue atribuido a la competencia entre el proceso de ruptura de la pasividad y el de corrosión bajo tensión. Para estos altos potenciales, las muestras son fuertemente corroidas y la superficie de las probetas se cubren progresivamente de un producto de corrosión poco adherente de color azul-verdoso (**figuras 106 y 107**).

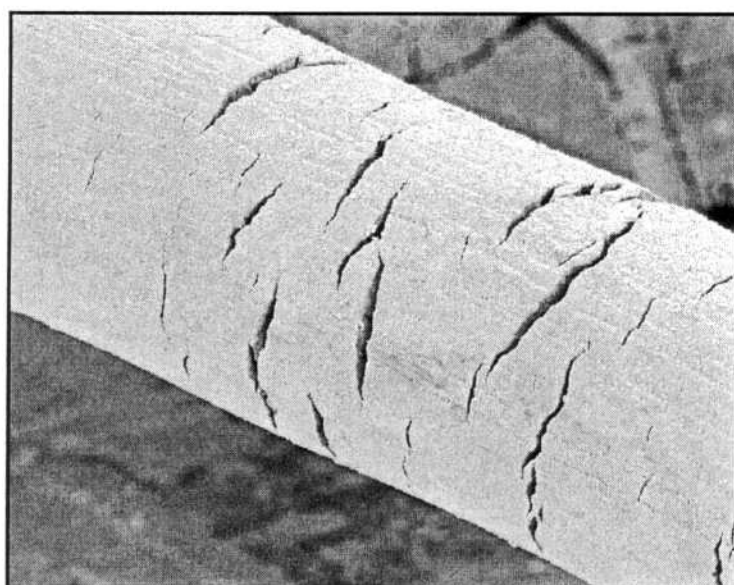


Figura 106 – Superficie de fractura de un alambre de latón- α traccionado en NaNO_2 1M. $E_{\text{apl.}}$ 0,40 $V_{\text{enh.}}$
Vel. de deformación. $2,35 \cdot 10^{-4} \text{ seg}^{-1}$. Aumento 95X.

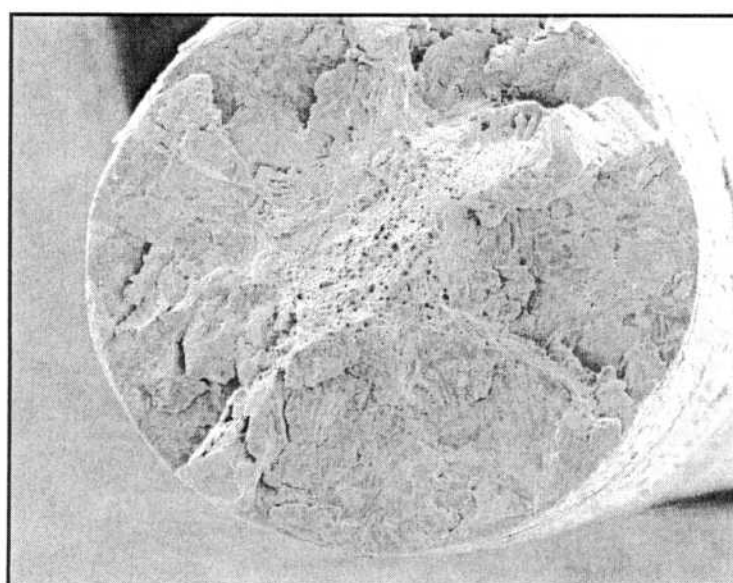


Figura 107 – Superficie de fractura de un alambre de latón- α traccionado en NaNO_2 1M. $E_{\text{apl.}}$ 0,40 $V_{\text{enh.}}$
Velocidad de deformación. $2,35 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Aumento 150X.

En la **figura 108** se observa como el cambio de potencial aplicado afecta las propiedades mecánicas del material. A mayor potencial aplicado, mayor es la velocidad de propagación de fisura y como consecuencia de esto una gran disminución de la ductilidad del material en comparación con el ensayo al aire.

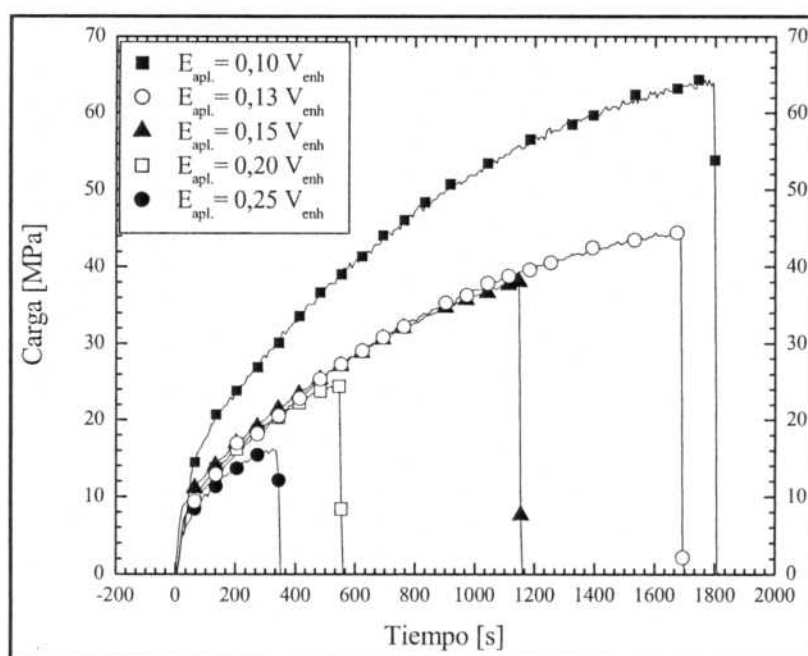


Figura 108 – Efecto del potencial aplicado en las propiedades mecánicas.

Latón- α en solución NaNO_2 1M. Velocidad de deformación $2,35 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Se observó que la respuesta en emisión acústica, evaluada como el número de eventos, decrece linealmente con el potencial aplicado (en la zona donde no hay corrosión generalizada) como consecuencia del aumento en la velocidad de propagación de fisuras y la consecuente disminución de tiempo de ruptura. En la **tabla XVIII** se reúnen todos los valores obtenidos como promedio de los ensayos llevados a cabo para cada potencial. A fin de facilitar la comparación; se han incluido también en esta tabla los valores correspondientes a un medio inerte a igual velocidad de deformación. En la **figura 109** se observa la variación de la velocidad de propagación de fisura, de la cantidad de eventos de emisión acústica y del tiempo de ruptura en función del potencial aplicado. Los tres parámetros están graficados en escala logarítmica sobre el eje vertical

Tabla XVIII – Promedio de datos obtenidos para alambres traccionados en solución NaNO_2 1M con distinto potencial aplicado.
Vel. def. $2,35 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Umbral de detección 250mV.

$E_{\text{apl.}}$ [V _{enh}]	$T_{\text{rupt.}}$ [s]	UTS [MPa]	Número de evento	Ampl. [V]	Durac. [ms]	R. Time [ms]	SCC	V_{pff} [m . s ⁻¹]
0,10	1800	65	46	0,91	0,1101	0,0080	NO	-----
0,13	1700	44	4567	0,50	0,4317	0,0089	SI	$1,78 \cdot 10^{-8}$
0,15	1180	39	4407	0,43	0,6155	0,0088	SI	$8,53 \cdot 10^{-8}$
0,20	590	25	980	0,46	0,3327	0,0086	SI	$3,13 \cdot 10^{-7}$
0,25	420	16	193	0,45	0,2208	0,0085	SI	$6,33 \cdot 10^{-7}$
0,30 ^{a)}	305	7	700	0,42	0,3426	0,0089	SI	$9,57 \cdot 10^{-7}$
0,40	265	6	1854	0,42	2,8966	0,0085	SI	$1,14 \cdot 10^{-6}$

a) A partir de este potencial se manifiesta la competencia entre la ruptura de pasividad y la corrosión generalizada.

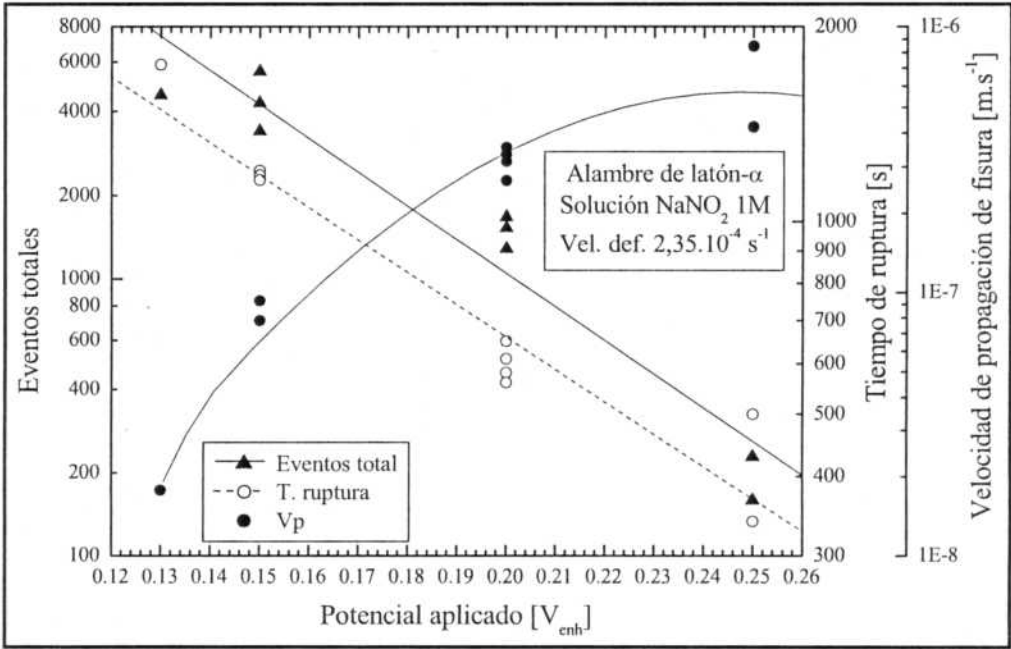


Figura 109 – Relación entre la velocidad de propagación de fisura, tiempo de ruptura y eventos de emisión acústica en función del potencial aplicado.

En la **tabla XVIII** se observa que el número total de eventos registrado para un potencial de 0,10 V, para el cual no se produce propagación de fisuras de corrosión bajo tensión, es mucho más bajo que el registrado para aquellos potenciales a los que el material presenta corrosión bajo tensión transgranular. Por otra parte, este valor es del mismo orden que el número de eventos registrado para el mismo sistema en un medio inerte a igual velocidad de deformación.

Para mejorar la visualización del conjunto de parámetros (amplitud, duración y tiempo de subida), extraídos de los eventos registrados de emisión acústica durante los ensayos a distinto potencial aplicado, se muestran en un gráfico de tres dimensiones y además, se anexa el valor promedio obtenido de los ensayos del mismo material y a igual velocidad de deformación, pero en medio inerte (**figura 110**). Se puede observar que el valor de todos los parámetros promedio de la señal de emisión acústica obtenidos cuando hay corrosión bajo tensión transgranular en latón inmerso en solución 1M NaNO_2 no es afectado por la velocidad de propagación de la fisura. Así mismo, se puede observar una marcada diferencia entre estos valores y los obtenidos para los ensayos en medio inerte y para los ensayos llevados a cabo a un potencial inferior a 0,10 V_{enh} (E_{sc}).

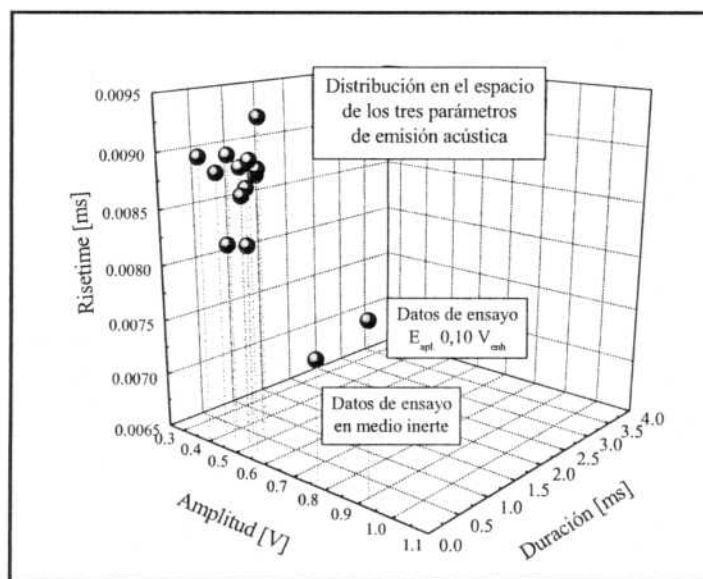


Figura 110 – Parámetros de emisión acústica obtenidos durante los ensayos de corrosión bajo tensión. Alambre de latón en NaNO_2 1M a diferentes potenciales aplicados. Vel. def. $2,35 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

3.4.3 Sistema: Latón- α en solución de Mattsson – Flejes

Las probetas realizadas a partir del fleje de latón se dividieron en dos grupos:

- a) Probetas planas
- b) Probetas con entalla central de 45°.

Los ensayos de tracción se realizaron utilizando una velocidad de deformación de $4,23 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. El potencial aplicado fue $0 \text{ V}_{\text{Cu/Cu}^{2+}}$.

Se trabajó a diferentes umbrales de detección de los eventos de emisión acústica.

a) Probetas planas.

Las experiencias se efectuaron empleando un umbral de emisión acústica de 325 mV. El número de eventos y los valores de los parámetros de la señal de emisión acústica obtenidos en estos ensayos están dados en la **tabla XIX**.

Tabla XIX – Parámetros de emisión acústica para una probeta plana de latón- α en sol. de Mattsson $E_{\text{apl.}} 0 \text{ V}_{\text{Cu/Cu}^{2+}}$. Corrosión bajo tensión intergranular.

Umbral [mV]	T. ruptura [s]	UTS [MPa]	Eventos totales	Amplitud media [V]	Duración media [ms]	T. subida media [ms]
325	6670	90	217	0,44	0,2852	0,1691

La **figura 111** muestra el número de eventos acumulados y la variación de la velocidad de registro de eventos durante uno de estos ensayos. Se observa que tanto el número de eventos acumulados como la velocidad de registro de eventos son marcadamente inferiores a las señales de emisión acústica recogidas durante la fisuración transgranular del latón en soluciones de nitrito de sodio. Cuando comienza la tracción, se registra un pico de adquisición de eventos que alcanza su máximo en el punto de fluencia del material, con un total de aproximadamente 50 eventos. Cuando la carga aumenta más allá del punto de fluencia, el registro de la evolución de eventos

disminuye hasta la ruptura final del material, siendo la velocidad de registro de eventos cercano a $0,1 \text{ evento.s}^{-1}$. La **figura 112** muestra la variación de la amplitud de los eventos de emisión acústica durante el ensayo. Se observa que el valor del parámetro amplitud de los eventos de emisión acústica registrados durante el ensayo, no supera en ningún momento del ensayo el valor de $1V$.

La observación de la superficie de fractura al finalizar las experiencias reveló que todas las probetas ensayadas presentaban fisuración por corrosión bajo tensión intergranular. En las **figuras 113, 114 y 115** se observan superficies de fractura que muestran la morfología típica de corrosión bajo tensión intergranular en el perímetro del corte de fractura y la parte dúctil ubicada en el centro de la probeta. La velocidad de propagación de fisuras calculada para la probeta anterior fue $5,7 \cdot 10^{-8} \text{ m.s}^{-1}$.

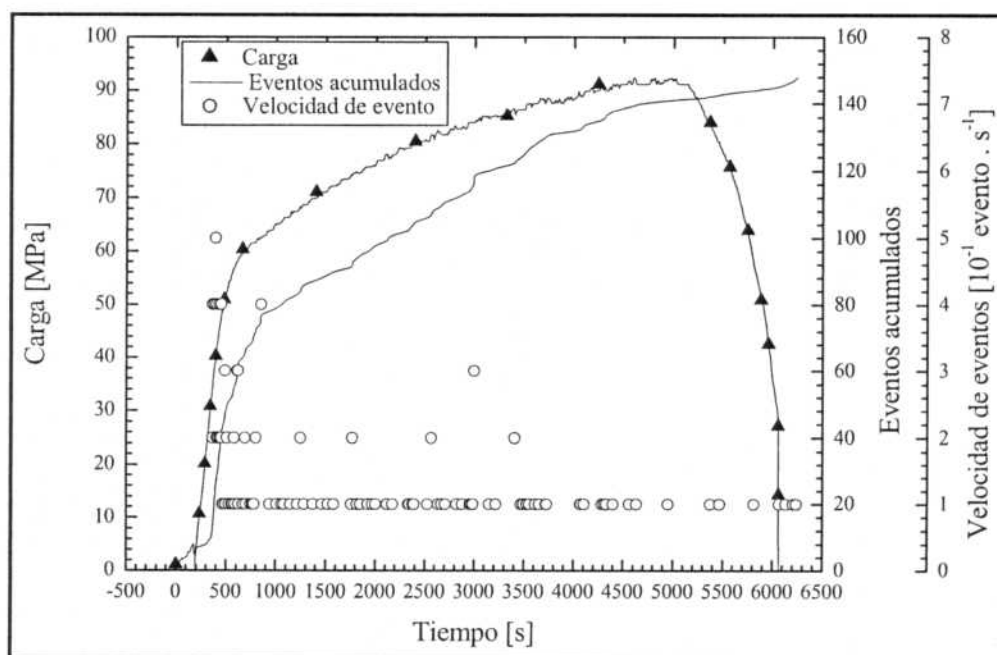


Figura 111 – Comportamiento durante el ensayo de corrosión bajo tensión con morfología intergranular de probeta plana de fleje de latón- α en solución de Mattsson, $E_{apl.} 0 \text{ V}_{Cu/Cu^{2+}}$.

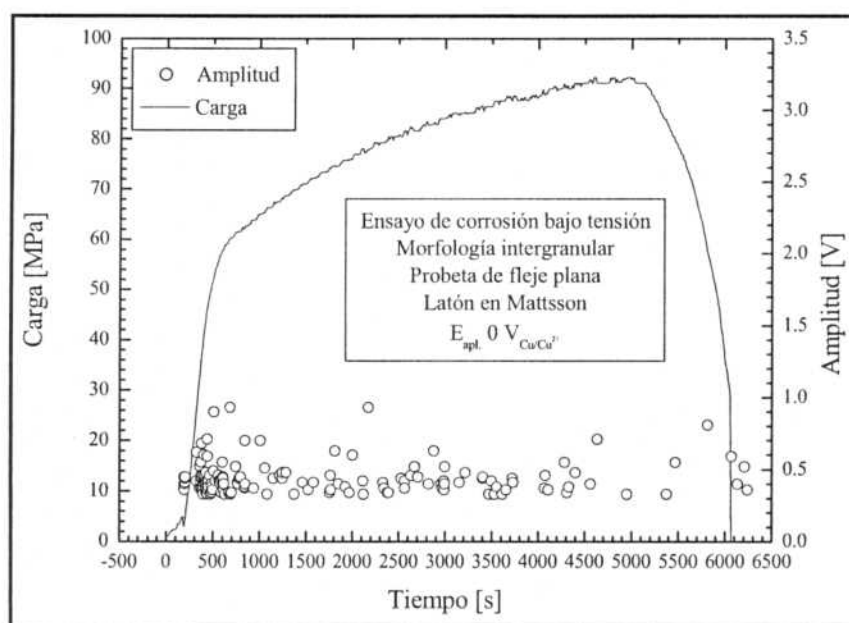


Figura 112 – Correlación entre la carga desarrollada durante el ensayo y la amplitud de los eventos de emisión acústica. Probeta plana de fleje de latón- α en solución de Mattsson, $E_{apl.} 0 V_{Cu/Cu^{2+}}$.

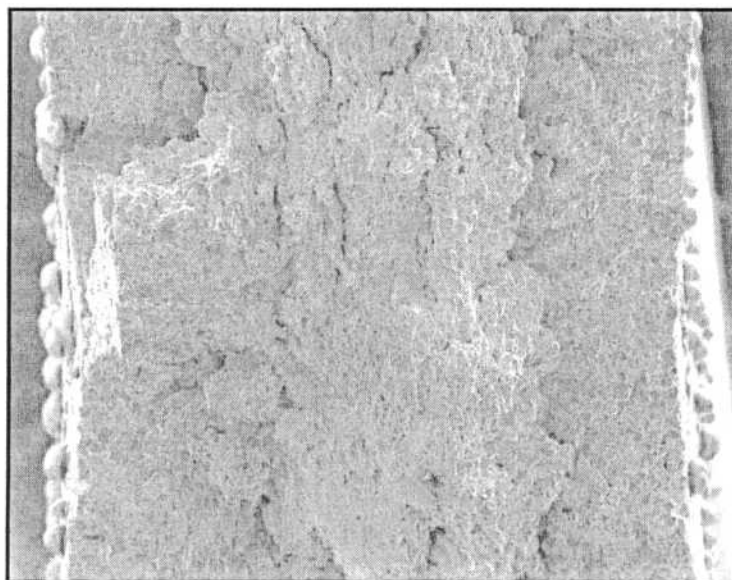


Figura 113 – Superficie de fractura de una probeta plana de latón traccionada en sol. Mattsson a $0 V_{Cu/Cu^{2+}}$, Vel. de def. $4,23 \cdot 10^{-6} s^{-1}$. Aumento: 95X.

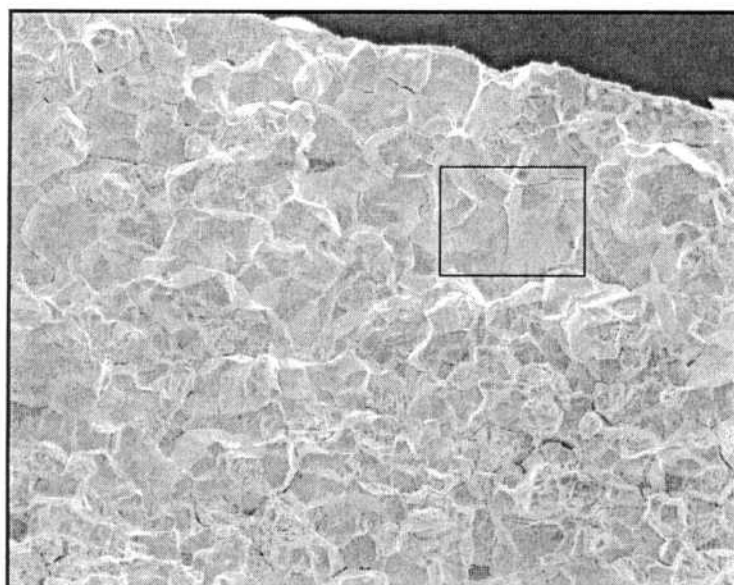


Figura 114 – Superficie de fractura de una probeta plana de latón traccionada en sol. Mattsson a $0 \text{ V}_{\text{Cu/Cu}^{2+}}$. Vel. de def. $4,23 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. Aumento: 360X.

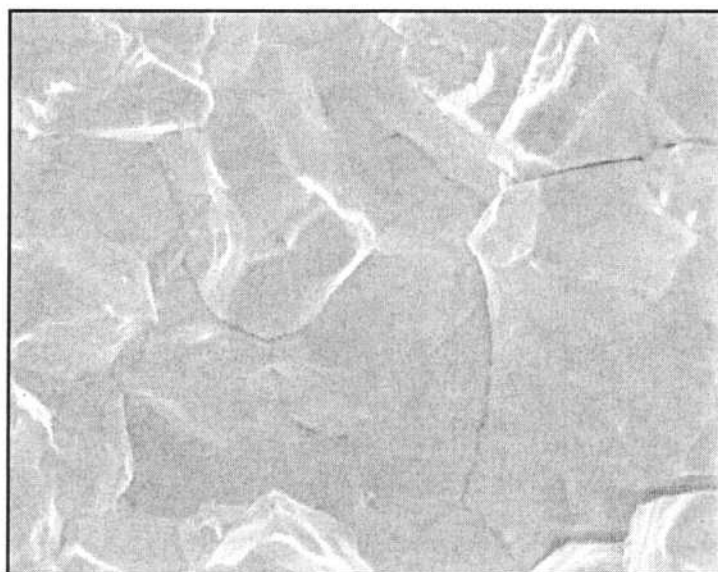


Figura 115 – (Detalle de la figura 114). Superficie de fractura de una probeta plana de latón traccionada en sol. Mattsson a $0 \text{ V}_{\text{Cu/Cu}^{2+}}$. Vel. de def. $4,23 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. Aumento 1440x.

b) *Probetas con entalla.*

En las experiencias realizadas utilizando probetas planas con una entalla central, se utilizaron dos umbrales diferentes de la señal de emisión acústica: 220 y 325 mV.

Los ensayos se realizaron a una velocidad de deformación de $4,23 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ y aplicando un potencial de $0 \text{ V}_{\text{Cu/Cu}^{2+}}$. La **tabla XX** muestra el número de eventos y los valores medios de los parámetros de emisión acústica obtenidos para los diferentes valores de umbral utilizados.

Tabla XX – Parámetros de emisión acústica en función del umbral seleccionado para probeta con entalla de latón- α en sol. de Mattsson, $E_{\text{apl.}} 0 \text{ V}_{\text{Cu/Cu}^{2+}}$. Corrosión bajo tensión intergranular.

Umbral [mV]	T. ruptura [s]	Eventos totales	Amplitud media [V]	Duración media [ms]	T. subida media [ms]
225	4000	1040	0,40	0,2066	0,1001
325	5370	930	0,54	0,1738	0,0582

La **figura 116** muestra el registro de un ensayo con un umbral de detección de 325 mV: Cuando se inicia la tracción se observa un aumento significativo en la velocidad de registro de la señal de emisión acústica, mayor que 2,5 eventos por segundo, que coincide con el punto de fluencia del material. Se observa asimismo, que el número de eventos acumulados durante los primeros 700 segundos del ensayo es del orden de 500 eventos. Para cargas más altas, la velocidad de registro de eventos disminuye y permanece casi constante en un valor cercano a $0,1 \text{ evento.s}^{-1}$ hasta la ruptura final. El número de eventos registrados durante los 4700 segundos finales del ensayo es de sólo 500 eventos. Durante la ruptura dúctil del material, se registra un aumento en la velocidad de registro de eventos y en la amplitud de los mismos (**figura 117**).

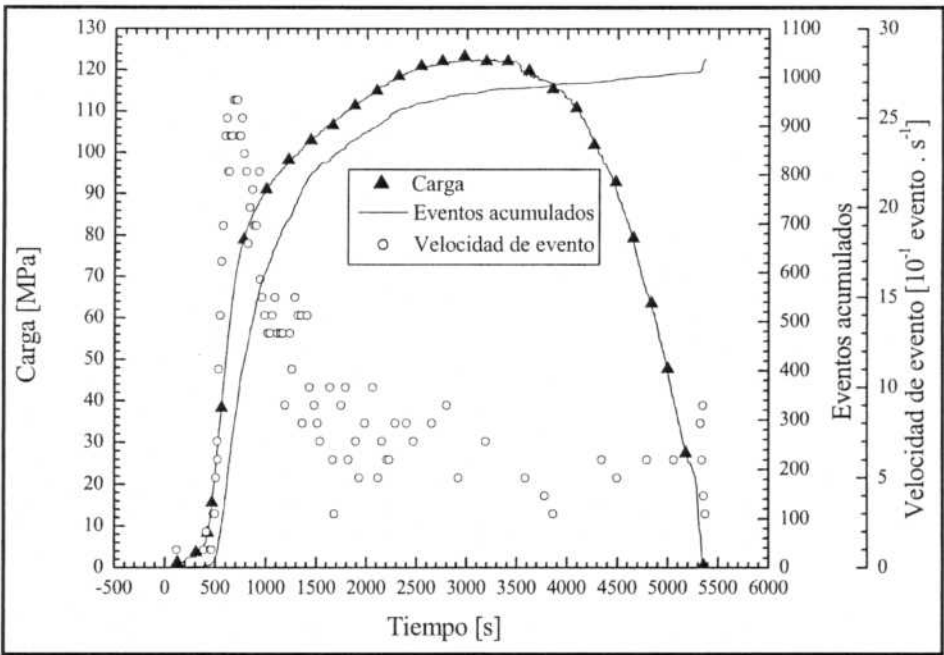


Figura 116 – Comportamiento durante el ensayo de corrosión bajo tensión con morfología transgranular de probeta plana con entalla de latón- α en solución de Mattsson, $E_{apl.} 0 V_{Cu/Cu^{2+}}$.

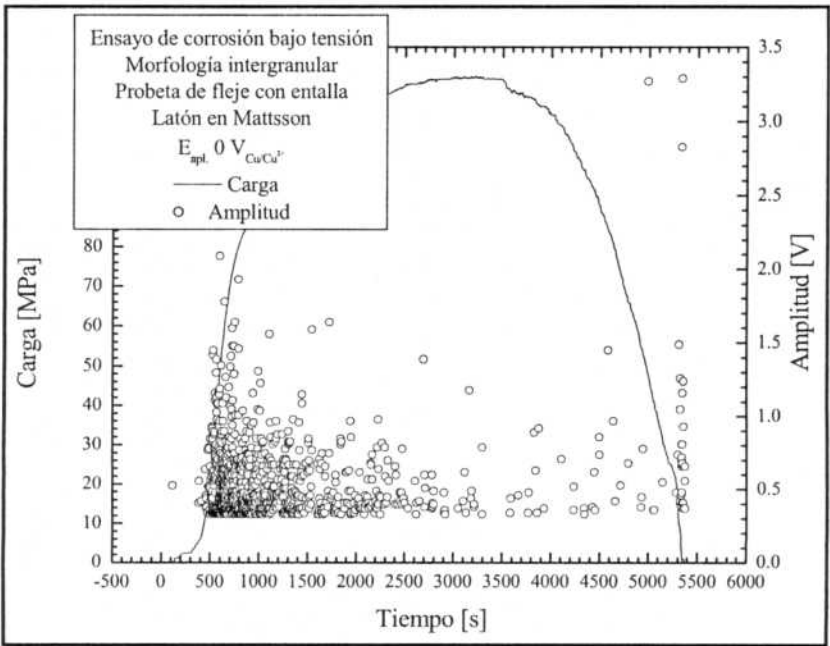


Figura 117 – Correlación entre la carga desarrollada durante el ensayo y la amplitud de los eventos de emisión acústica.

En todos los ensayos realizados las superficies de fractura presentaron la morfología típica de corrosión bajo tensión intergranular (**figuras 118 y 119**). La velocidad de propagación de fisuras de corrosión bajo tensión calculada para la probeta de la figura fue $5,7 \cdot 10^{-8} \text{ m.s}^{-1}$.

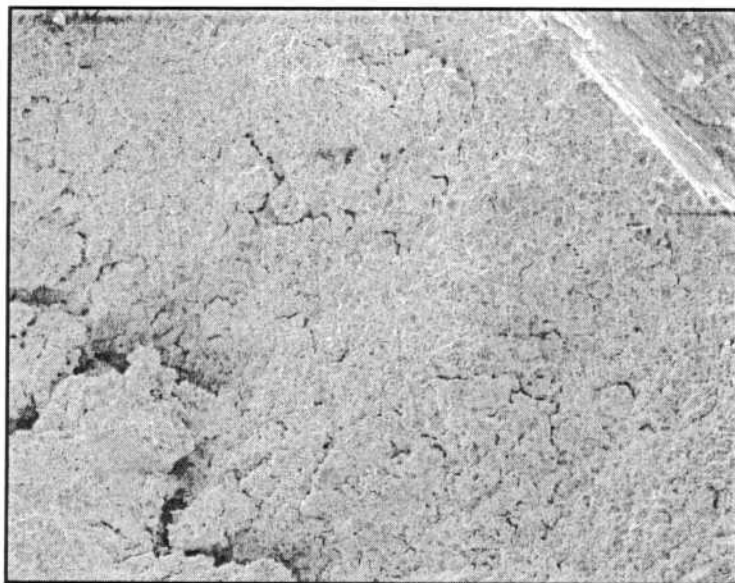


Figura 118 – Superficie de fractura de una probeta con entalla de latón traccionada en sol. Mattsson a $0 \text{ V}_{\text{Cu/Cu}^{2+}}$, Vel. de def. $4,23 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. Aumento: 140X.

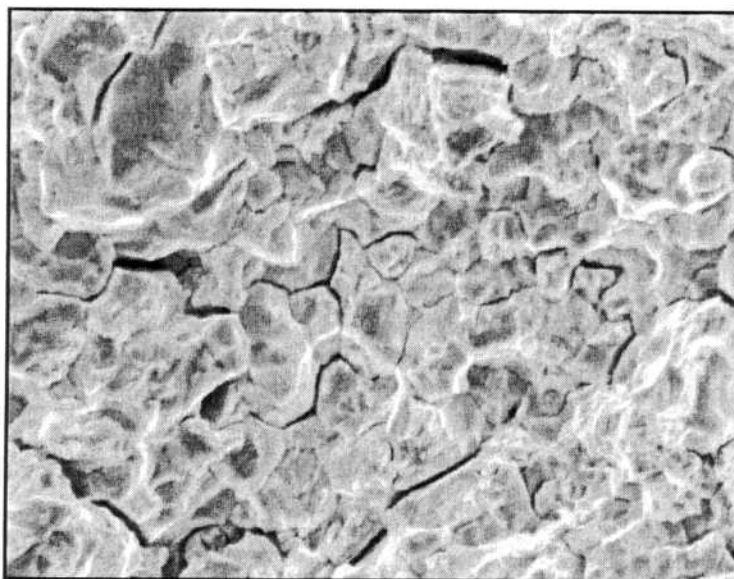


Figura 119 – Superficie de fractura de una probeta con entalla de latón traccionada en sol. Mattsson a $0 \text{ V}_{\text{Cu/Cu}^{2+}}$, Vel. de def. $4,23 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. Aumento: 1040X.

3.4.4 Sistema: Latón- α en solución de Mattsson – Alambre

En los ensayos efectuados utilizando probetas en forma de alambre se realizaron ensayos de tracción a diferentes velocidades de deformación, $2,35 \cdot 10^{-6}$, $2,35 \cdot 10^{-5}$ y $2,35 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, aplicando un potencial de $0 \text{ V}_{\text{Cu/Cu}^{2+}}$. Asimismo, se varió el umbral de detección utilizado entre 125 mV y 250 mV.

La observación de las probetas en el SEM reveló que en todos los ensayos se produjo fisuración por corrosión bajo tensión con morfología intergranular. Las **figuras 120 y 121** muestran un ejemplo típico de la superficie de fractura, para las distintas velocidades de deformación aplicadas. La superficie lateral de la probeta mostraba la formación de numerosas fisuras, tal como se ve en la **figura 122** para una probeta ensayada a velocidad de def. de $2,35 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

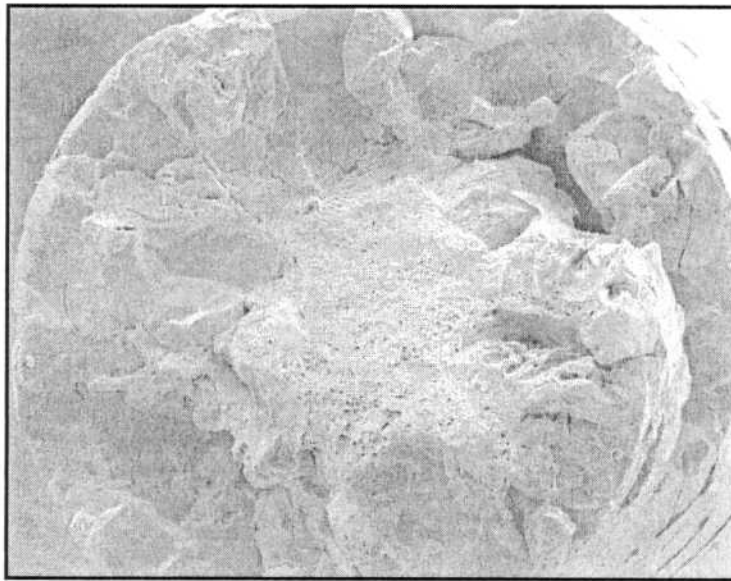


Figura 120 – Superficie de fractura de una probeta de alambre de latón traccionada en sol. Mattsson a $0 \text{ V}_{\text{Cu/Cu}^{2+}}$, Velocidad de def. $2,35 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Aumento: 180X.

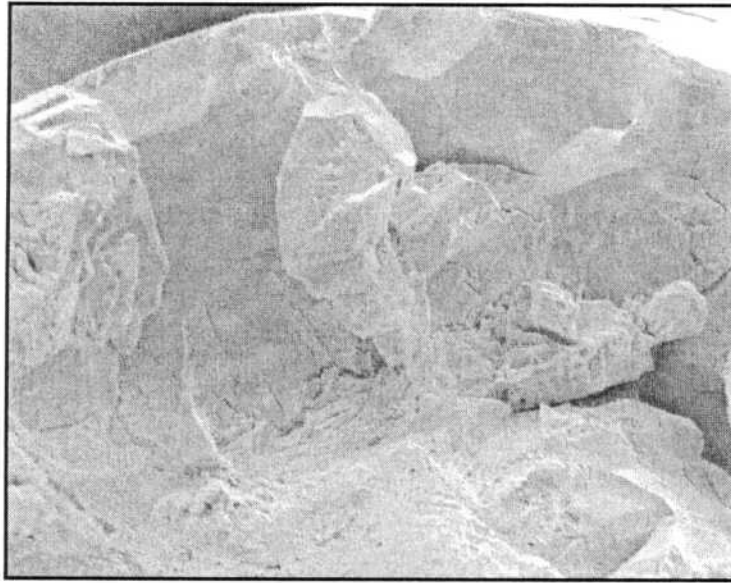


Figura 121 – Superficie de fractura de una probeta de alambre de latón traccionada en sol. Mattsson a $0 V_{Cu/Cu^{2+}}$, Velocidad de def. $2,35 \cdot 10^{-5} s^{-1}$. Aumento: 360X.

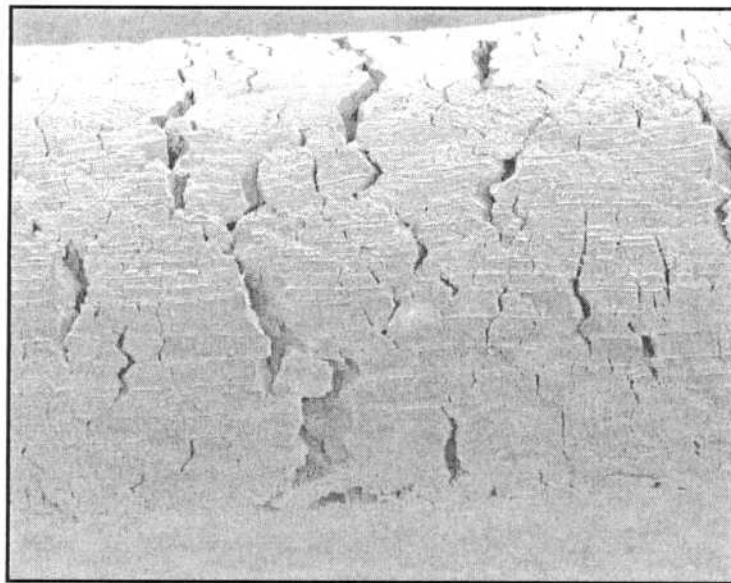


Figura 122 – Superficie lateral de una probeta de alambre de latón traccionada en Mattsson, $E_{apl.} 0 V_{Cu/Cu^{2+}}$. Velocidad de def. $2,35 \cdot 10^{-5} s^{-1}$. Aumento: 140 X.

a) Efecto de la velocidad de deformación sobre la velocidad de propagación de fisuras:

Se encontró que para este sistema, la velocidad de propagación de fisuras es una función de la velocidad de deformación. Cuanto más alta es la velocidad de deformación, más alta es la velocidad de propagación de fisuras. La **figura 123** muestra que, a potencial constante, se cumple una relación lineal entre el log de V_{pf} y el log de la velocidad de deformación, con una pendiente de $\alpha = 0,56$. Este resultado concuerda con lo hallado por Serebrinsky y col. [125], quienes encontraron para el mismo sistema medio/aleación un valor de $\alpha = 0,54$.

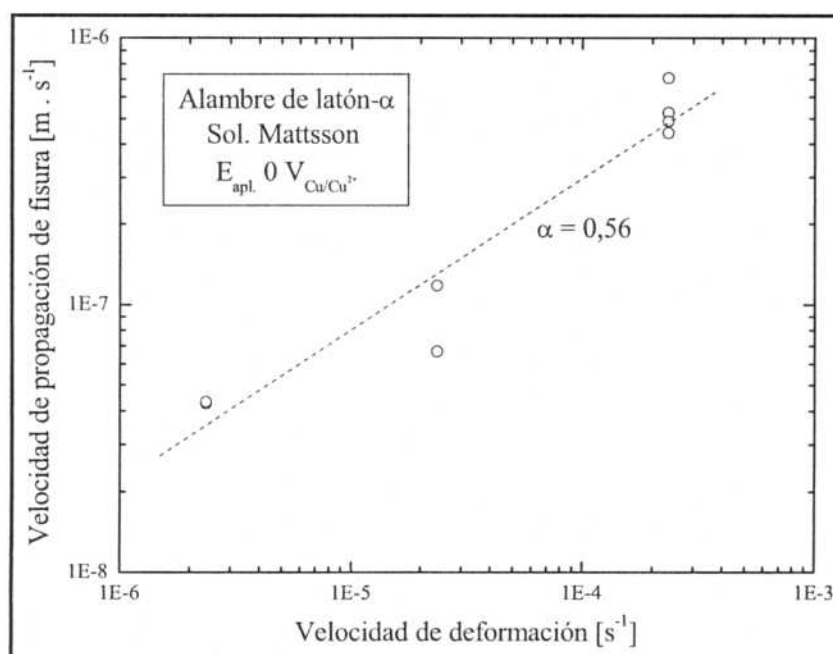


Figura 123 – Velocidad de propagación de fisuras en función de la velocidad de deformación.

Comparando las **figuras 97 y 123** se observa que tanto para la propagación transgranular como para la propagación intergranular de fisuras se verifica que el log de V_{pf} aumenta linealmente con el log de la velocidad de deformación pero que la pendiente de la recta es más alta para la propagación intergranular que para la propagación transgranular. Este resultado es coincidente con los resultados de

Serebrinsky [125]. para corrosión bajo tensión intergranular, $\alpha = 0,45-0,8$ y de Alvarez y col [122] para aleaciones Ag-Au en soluciones de KCl 1M y HClO₄ 1M con $\alpha = 0,59-0,62$.

Respecto a la respuesta en emisión acústica obtenida en estos ensayos, la **tabla XXI** muestra el número total de eventos y los valores de los parámetros de emisión acústica encontrados en las diferentes condiciones experimentales ensayadas. Estos parámetros medios (amplitud, duración de los eventos y tiempo de subida) de emisión acústica demuestran una dependencia con la velocidad de deformación cuando son registrados bajo el mismo umbral de detección, observándose a que a menor velocidad de deformación, mayor es la amplitud, mayor es la duración de los eventos y menor el valor del tiempo de subida medio.

Asimismo, cuando se comparan los valores obtenidos para una determinada velocidad de deformación, el valor medio de los parámetros depende del nivel de umbral seleccionado. A mayor umbral de trabajo, mayor amplitud y menores valores de los parámetros de duración y tiempo de subida. Esto es coincidente con los resultados presentados previamente, en la sección §3.1.

Tabla XXI – Parámetros de emisión acústica en función de la velocidad de deformación y umbral de detección para alambre de latón- α en sol. de Mattsson E_{apl}.
0V_{Cu/Cu}²⁺. Corrosión bajo tensión intergranular.

Vel. def. [s ⁻¹]	T. ruptura [s]	Umbral de detección [mV]	Eventos totales	Amplitud media [V]	Duración media [ms]	T. subida media [ms]
$2,35 \cdot 10^{-4}$	500	250	14	0,41	0,0508	0,0085
$2,35 \cdot 10^{-4}$	605	175	26	0,38	0,3949	0,0086
$2,35 \cdot 10^{-4}$	660	125	30	0,35	0,6618	0,0099
$2,35 \cdot 10^{-5}$	2600	250	75	0,82	1,7905	0,0081
$2,35 \cdot 10^{-6}$	7400	175	113	0,77	0,4735	0,0074

La **figura 124** muestra, como ejemplo, los eventos acumulados y la velocidad de registro de eventos mientras que la **figura 125** muestra la distribución de las amplitudes de los mismos a lo largo de una experiencia realizada a una velocidad de deformación de $2,35 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ y con un umbral de detección de la señal de emisión acústica de 175 mV.

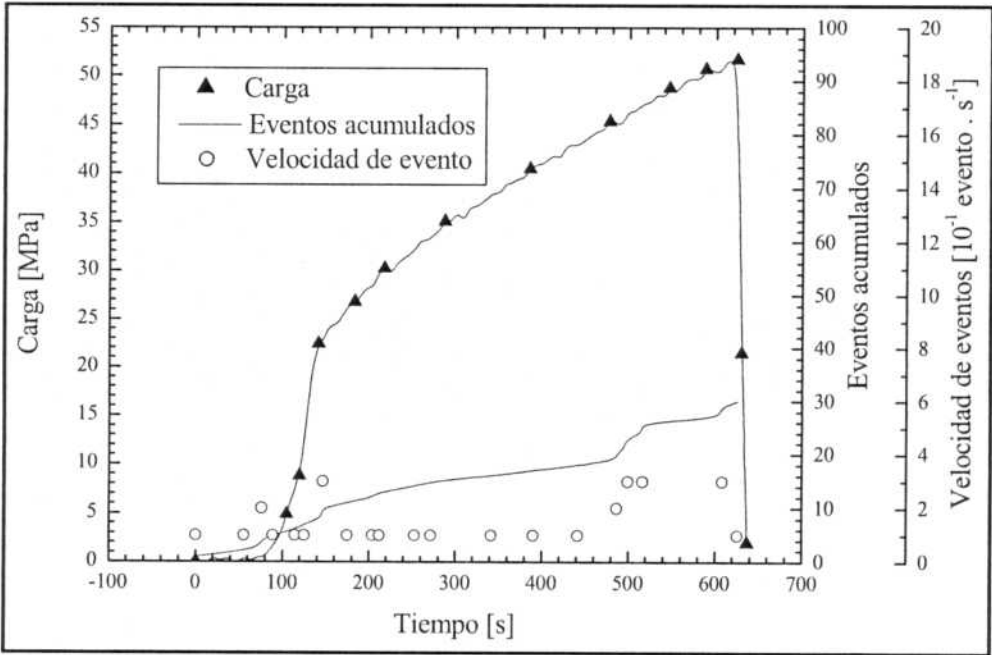


Figura 124 – Comportamiento durante el ensayo de corrosión bajo tensión con morfología intergranular de una probeta de alambre de latón- α . en solución de Mattsson, $E_{\text{apl.}} 0 \text{ V}_{\text{Cu/Cu}^{2+}}$.

Se observa que la actividad acústica es muy baja, siendo el número total de eventos acumulados durante el ensayo muy bajo. Cuando comienza la tracción, se registra un leve aumento en la velocidad de registro de los eventos de emisión acústica, que coincide con el punto de fluencia del material (aproximadamente $0,4 \text{ evento} \cdot \text{s}^{-1}$). Estos eventos son de baja amplitud, no superando una amplitud de 1 V (**figura 125**). En la zona de deformación plástica, el registro de eventos permanece constante en un valor que promedia los $0,2 \text{ evento} \cdot \text{s}^{-1}$ hasta la ruptura final del material. La ruptura dúctil final genera un leve aumento en la cantidad de eventos de emisión acústica, los que no superan los 0,5 V de amplitud.

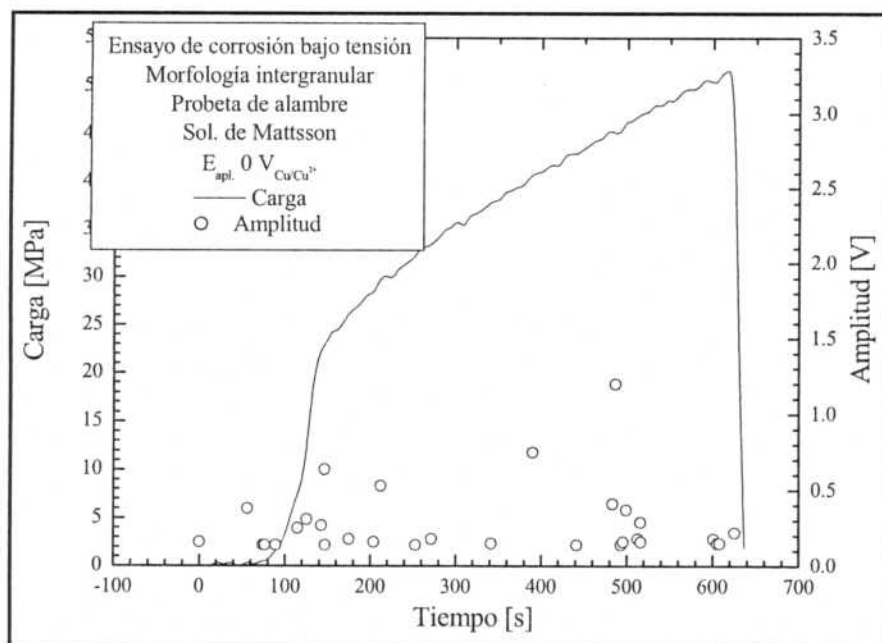


Figura 125 – Correlación entre la carga desarrollada durante el ensayo y la amplitud de los eventos de emisión acústica. Probeta de alambre de latón- α en solución de Mattsson, $E_{\text{apl.}} 0 \text{ V}_{\text{Cu/Cu}^{2+}}$.

Por otra parte, comparando las respuestas en emisión acústica registradas para los diferentes diseño de probetas, se observa que si bien en las experiencias realizadas con alambres, en las cuales el sensor está colocado en la pared de la celda electroquímica, la actividad acústica es más baja, tanto la distribución de los eventos como la variación de la velocidad de registro de eventos a lo largo de los ensayos es comparable a la obtenida en los ensayos realizados con probetas planas, en las cuales el sensor está colocado sobre la probeta (**figura 126**).

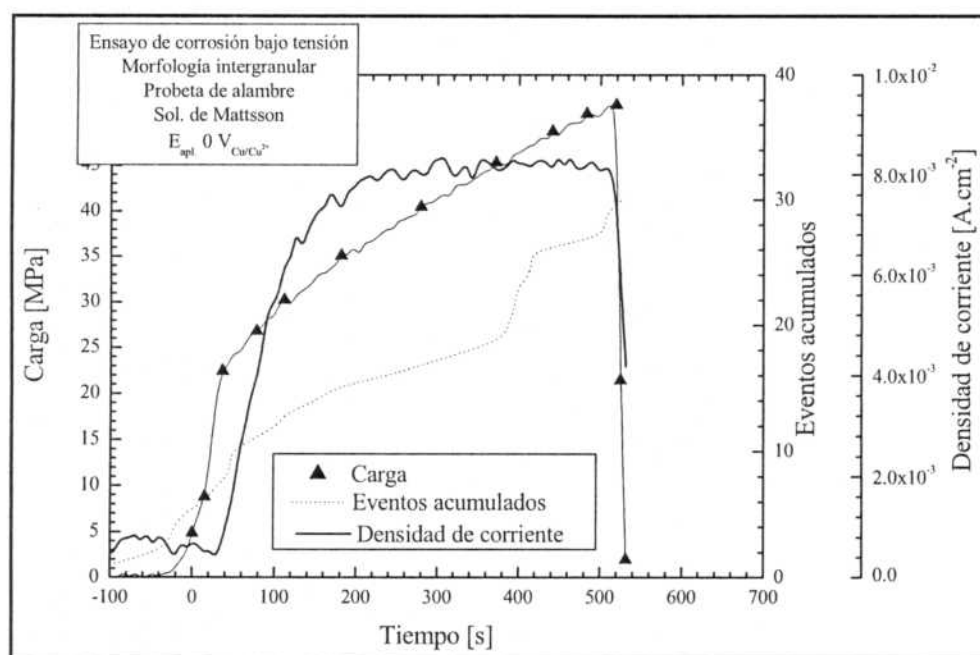


Figura 126 – Correlación entre la carga desarrollada durante el ensayo y la densidad de corriente que circula por la probeta. Umbral de detección 250mV.

b) *Efecto de la velocidad de deformación sobre la respuesta en emisión acústica*

A potencial constante, la cantidad de eventos registrados de emisión acústica durante el ensayo es función de la velocidad de deformación. A mayor velocidad de deformación, más bajo es el número total de eventos. Esta relación está asociada al hecho de que cuanto más alta es la velocidad de deformación, menor es la duración del ensayo (tiempo de ruptura) y también es menor la distancia de propagación de la fisura de corrosión bajo tensión en el interior del material antes de producirse la ruptura final.

La **figura 127** muestra que existe una relación lineal entre el log. del número de eventos y el log. de la velocidad de deformación, con una pendiente negativa de $\alpha = 0,33$. Este valor es marcadamente diferente al encontrado para los ensayos de corrosión bajo tensión para latón en solución de NaNO_2 , donde $\alpha = -0,16$ (sección §3.4.2). En la figura se ha incluido también la relación entre el número de eventos y la velocidad de deformación cuando la tracción se efectúa en un medio inerte. La relación también es lineal con una pendiente negativa 0,59.

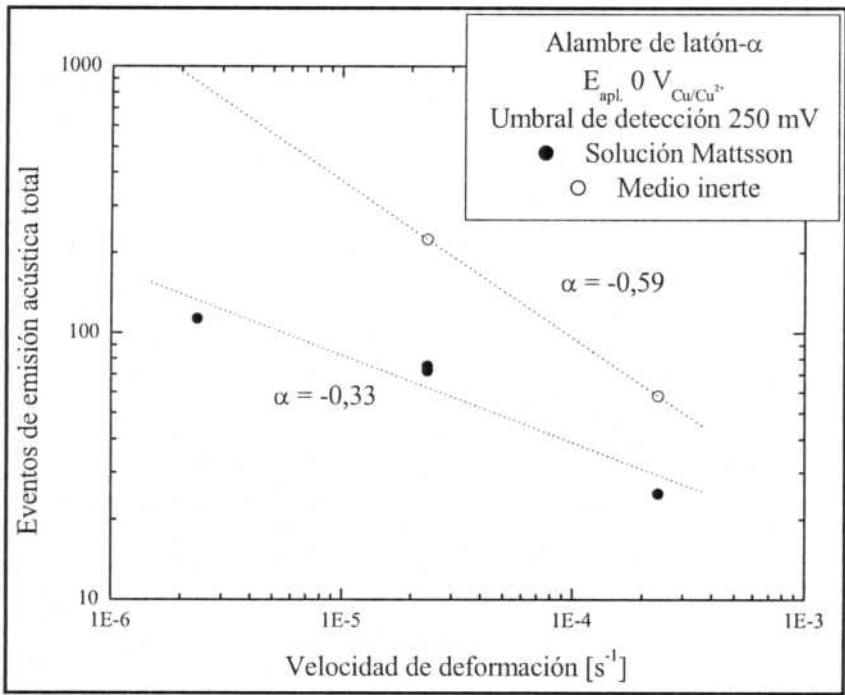


Figura 127 – Eventos de emisión acústica en función de la velocidad de deformación del material. Latón - α en solución de Mattsson a $0 V_{Cu/Cu^{2+}}$.

3.4.5 Sistema: Acero inoxidable austenítico AISI 304 templado en solución HCl 1M + NaCl 1M

Se realizaron ensayos de tracción utilizando probetas en forma de alambre, siendo las velocidades de deformación seleccionadas $2,35 \cdot 10^{-5}$ y $2,35 \cdot 10^{-4} s^{-1}$. El potencial aplicado fue $0,09 V_{enh}$. El umbral de emisión acústica seleccionado para estos ensayos fue de 250 mV. El nivel de umbral seleccionado para evaluar la respuesta en emisión acústica de los ensayos fue superior al valor determinado en los ensayos donde sólo se determinó la respuesta en emisión acústica de los procesos que ocurren sobre la superficie del material (§3.2).

La **tabla XXII** muestra el número de eventos acumulados y los valores de los parámetros de emisión acústica obtenidos en las diferentes condiciones experimentales utilizadas. Se observa que, para un mismo umbral de detección y a potencial constante, el número de eventos acumulados disminuye cuando aumenta la velocidad de deformación. Sin embargo, parámetros tales como la amplitud media y la duración

media disminuyen y el tiempo medio de subida aumenta. La dependencia de los parámetros de emisión acústica, para el comportamiento del acero templado es similar al encontrado para el latón cuando sufren corrosión bajo tensión transgranular.

Tabla XXII – Parámetros de emisión acústica para alambre de acero inox. AISI 304 templado en sol HCl 1M+ NaCl 1M, E_{apl} 0,09 $V_{enh.}$, en función de la velocidad de deformación. Corrosión bajo tensión transgranular.

Vel. def. [s ⁻¹]	T. ruptura [s]	Umbral de detección [mV]	Eventos totales	Amplitud media [V]	Duración media [ms]	T. subida media [ms]
$2,35 \cdot 10^{-4}$	2050	250	1800	0,44	0,9164	0,0087
$2,35 \cdot 10^{-5}$	13800	250	8990	0,45	1,4159	0,0086

La **figura 128** muestra los eventos de emisión acústica registrados y la velocidad de emisión de eventos obtenida en uno de los ensayos efectuados a una velocidad de deformación de $2,35 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. La **figura 129** muestra la amplitud de los eventos registrados en el mismo ensayo. Al iniciar la tracción se observa un pico en la velocidad de registro de eventos, la que alcanza $4 \text{ evento} \cdot \text{s}^{-1}$, y que coincide con el punto de fluencia del material. Estos eventos son de baja amplitud, no superando una amplitud de 1 V (**figura 129**). En el comienzo de la zona plástica, el registro de eventos disminuye hasta valores del orden de $1 \text{ evento} \cdot \text{s}^{-1}$, pero comienza a aumentar a medida que progresa el ensayo. Cuando el valor de la carga alcanza el 80 % de la carga máxima, los valores en la velocidad de registro comienza a aumentar hasta valores mayores que $8 \text{ evento} \cdot \text{s}^{-1}$ con una amplitud promedio de los eventos del orden de 1,5 V, aumento este que produce un cambio en la pendiente de la curva de eventos acumulados. Esta tendencia se mantiene hasta el final del ensayo con la ruptura del material. La ruptura dúctil final genera un leve aumento en la cantidad de eventos de emisión acústica acompañados por eventos de amplitud promedio de 0,7 V. Este resultado para la ruptura dúctil es semejante al encontrado para los ensayos llevados a cabo en medio inerte (sección §3.3).

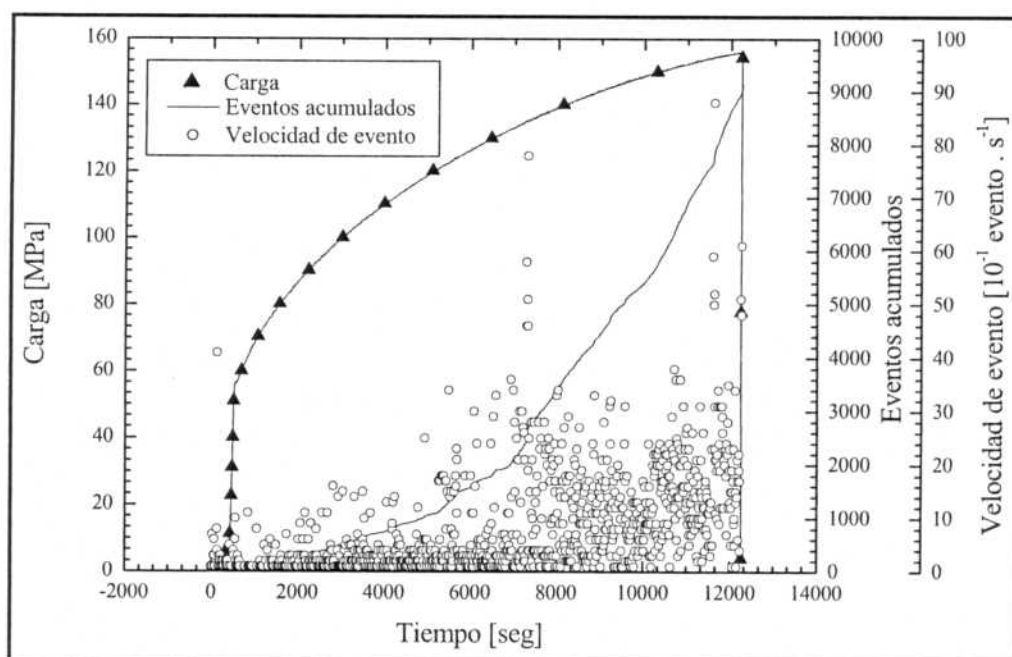


Figura 128 – Comportamiento durante el ensayo de corrosión bajo tensión con morfología transgranular de una probeta de alambre de acero inox. AISI 304 templado en HCl 1M + NaCl 1M, E_{apl} 0,09 V_{enh} .

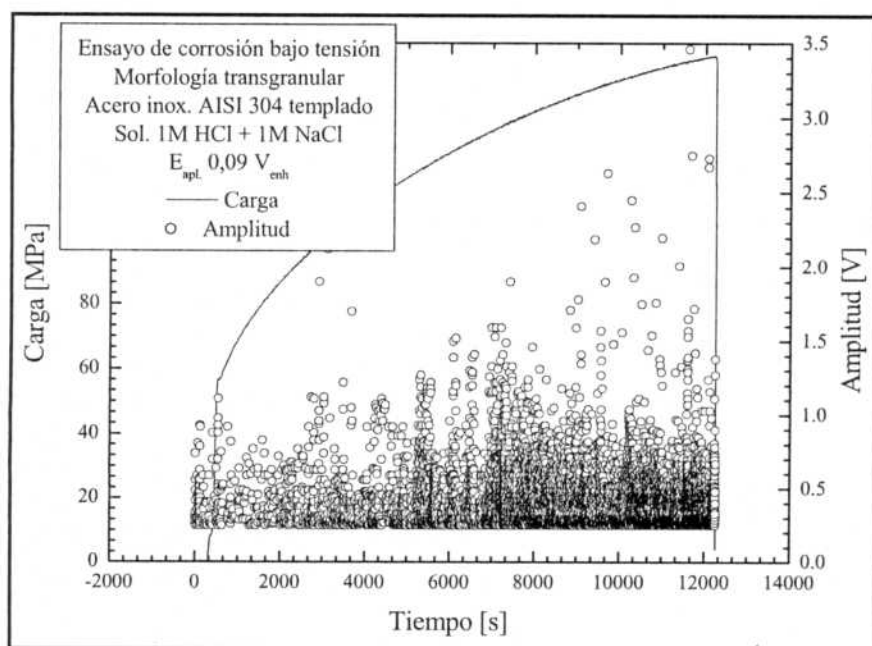


Figura 129 – Correlación entre la carga desarrollada durante el ensayo y la amplitud de los eventos de emisión acústica. Probeta alambre de acero inox. AISI 304 templado en 1M HCl + 1M NaCl, E_{apl} 0,09 V_{enh} .

En todas las probetas ensayadas, la superficie de fractura presentó las características de la fisuración por corrosión bajo tensión transgranular. Las **figuras 130** y **131** muestran como ejemplo la superficie de fractura de una muestra para la cual se calculó una velocidad de propagación de fisura de $4,16 \cdot 10^{-9} \text{ m.s}^{-1}$.

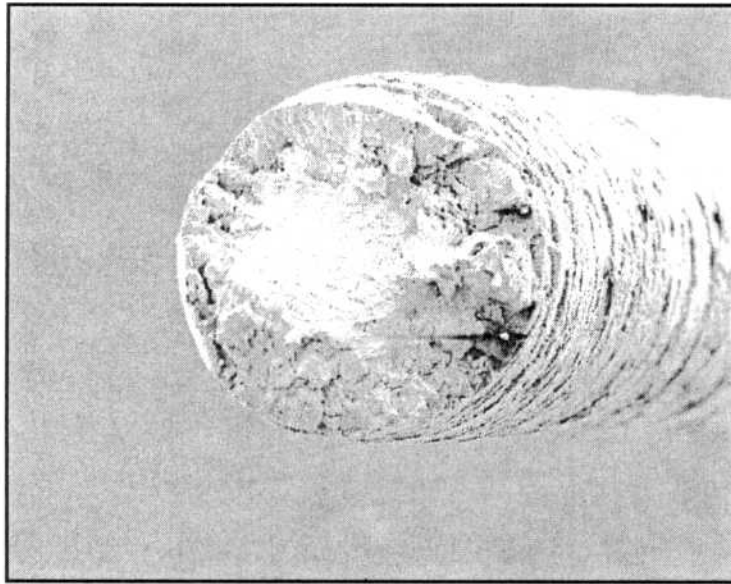


Figura 130 – Superficie de fractura de una probeta de acero inox. templado traccionada en HCl 1M + NaCl 1M, $E_{\text{apl.}} 0,09 V_{\text{enh}}$, Velocidad de def. $2,35 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Aumento: 110X.

A partir de los ensayos efectuados a diferentes velocidades de deformación, se verificó que, a potencial constante, la velocidad de propagación de fisuras es una función de la velocidad de deformación. A mayor velocidad de deformación, más alta es la velocidad de propagación de fisuras. En coincidencia con lo observado por Serebrinsky y col.[125], existe una relación lineal entre el log de V_{pf} y el log de la velocidad de deformación, con una pendiente de $\alpha = 0,34$.



Figura 131 – Superficie de fractura de una probeta de acero inox. templado traccionada en HCl 1M + NaCl 1M, $E_{apl.} 0,09 V_{enh}$, Velocidad de def. $2,35 \cdot 10^{-5} s^{-1}$. Aumento: 220X.

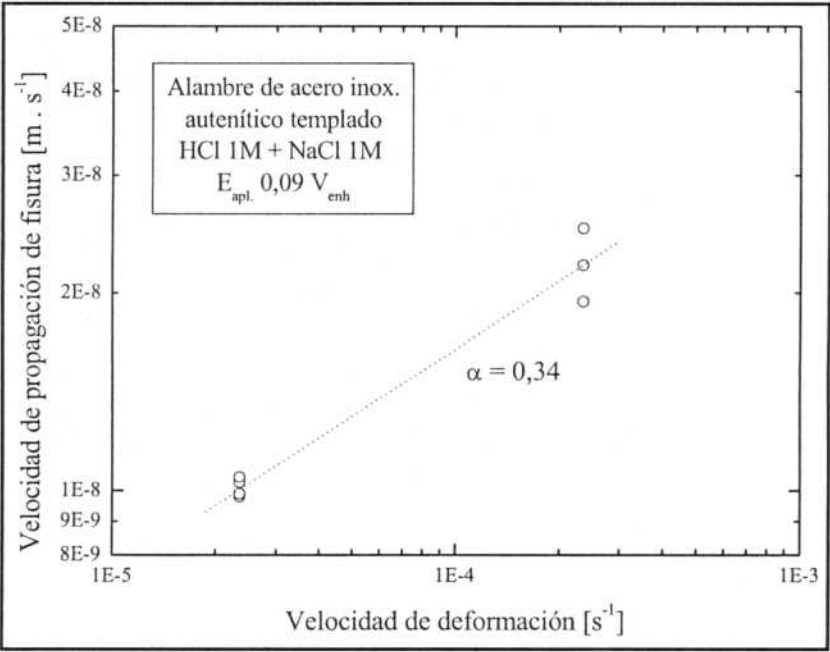


Figura 132 – Velocidad de propagación de fisuras en función de la velocidad de deformación. Acero inox. templado en HCl 1M + NaCl 1M, $E_{apl.} 0,09 V_{enh}$.

A semejanza de lo observado en el caso del latón, la dependencia de la velocidad de propagación de fisuras con la velocidad de deformación, al influir sobre el tiempo de ruptura, tiene también efecto sobre el número de eventos generados durante el ensayo.

La **figura 133**, en la que se muestra la relación entre el log. de cantidad de eventos generados en función del log. de la velocidad de deformación. Se muestra una relación lineal con pendiente negativa, siendo $\alpha = -0,69$. En la figura se ha representado también el número de eventos vs. la velocidad de deformación para este material cuando se lo tracciona en un medio inerte hasta la ruptura final. La relación también es lineal negativa pero su pendiente es de $\alpha = -0,31$.

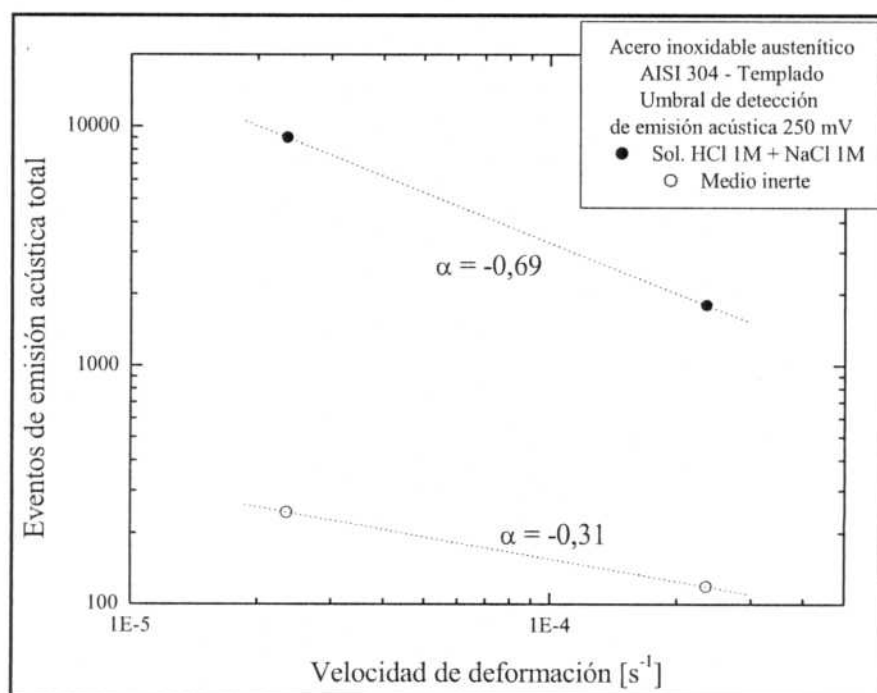


Figura 133 – Eventos de emisión acústica en función de la velocidad de deformación del material. Acero inox. templado en HCl 1M + NaCl 1M, $E_{apl.} 0,09 V_{enh}$

3.4.6 Sistema: Acero inoxidable austenítico AISI 304 sensitizado en solución HCl 1M + NaCl 1M

Se realizaron ensayos de tracción utilizando probetas en forma de alambre, siendo las velocidades de deformación seleccionadas $2,35 \cdot 10^{-5}$ y $2,35 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. El potencial aplicado fue $0,09 V_{\text{enh}}$.

El umbral de emisión acústica seleccionado para estos ensayos fue de 250 mV. El nivel de umbral seleccionado para evaluar la respuesta en emisión acústica de los ensayos fue superior al valor determinado en los ensayos donde sólo se determinó la respuesta en emisión acústica de los procesos que ocurren sobre la superficie del material (§3.2).

La **tabla XXIII** muestra el número de eventos acumulados y los valores de los parámetros de emisión acústica obtenidos en las diferentes condiciones experimentales utilizadas. Se observa que, para un mismo umbral de detección y a potencial constante, el número de eventos acumulados disminuye cuando aumenta la velocidad de deformación. Sin embargo el parámetro duración media de los eventos presenta una tendencia a disminuir y el tiempo de subida medio a aumentar con el aumento de la velocidad de deformación. Este comportamiento es similar a los resultados presentados en las secciones previas. Para este sistema, no es evidente el comportamiento antes descrito para el parámetro amplitud con la velocidad de deformación.

Tabla XXIII – Parámetros de emisión acústica para alambre de acero inox. AISI 304 sensitizado en sol HCl 1M+ NaCl 1M, $E_{\text{apl.}} 0,09 V_{\text{enh}}$, en función de la velocidad de deformación. Corrosión bajo tensión intergranular.

Vel. def. [s ⁻¹]	T. ruptura [s]	Umbral de detección [mV]	Eventos totales	Amplitud media [V]	Duración media [ms]	T. subida media [ms]
$2,35 \cdot 10^{-4}$	1040	250	100	0,43	0,1801	0,0088
$2,35 \cdot 10^{-5}$	8300	250	950	0,43	0,2204	0,0086

La **figura 134** muestra los eventos de emisión acústica registrados y le velocidad de emisión de eventos obtenida en uno de los ensayos efectuados a una velocidad de deformación de $2,35 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. La **figura 135** muestra la amplitud de los eventos registrados en el mismo ensayo. Cuando comienza la tracción, se registra el aumento en la velocidad de registro de los eventos de emisión acústica, característico de la zona de deformación elástica ($\sim 0,5$ eventos/s). Estos eventos son de baja amplitud, superando levemente una amplitud de 1V (**figura 135**). En la región de deformación plástica el registro de eventos permanece constante en un valor que oscila 0,1 y 0,4 eventos/s a la vez que el número de eventos acumulados aumenta monótonicamente con el tiempo. Poco antes de alcanzar la ruptura final, hay un aumento en la velocidad de registro de eventos, que alcanza a 1 evento/s, y que provoca un cambio de pendiente en el registro de eventos acumulados.

La amplitud de los eventos en la zona plástica es inferior a 1V. La ruptura dúctil final genera una serie de eventos de amplitud superior a 1V, semejante a lo encontrado para este mismo material traccionado en medio inerte (Sección §3.3).

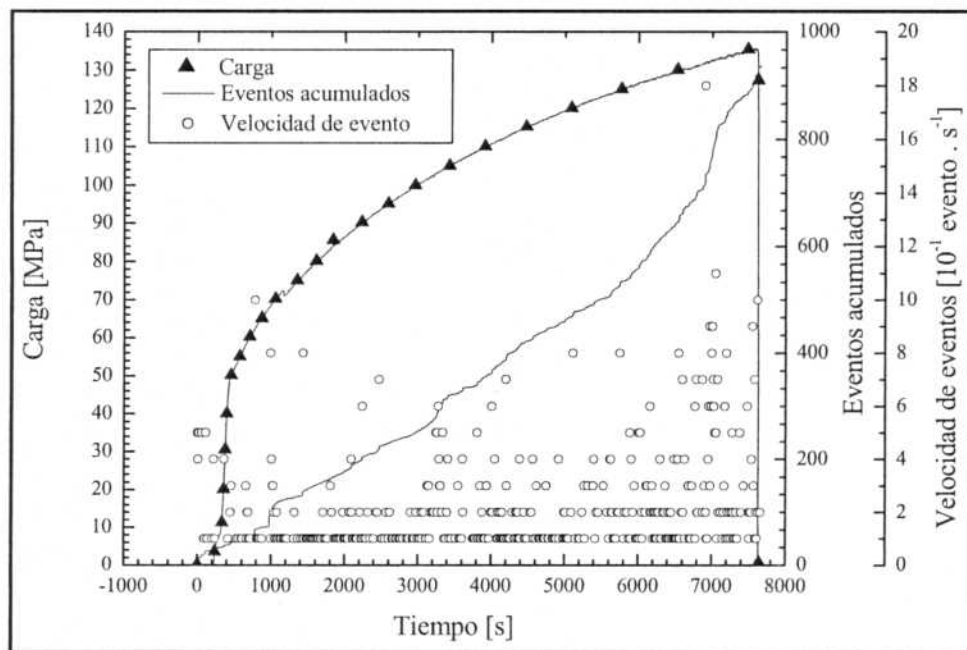


Figura 134 – Comportamiento durante el ensayo de corrosión bajo tensión con morfología intergranular de una probeta de alambre de acero inox. AISI 304 sensitizado en HCl 1M y NaCl 1M, $E_{\text{apl.}} 0,09 V_{\text{enh}}$.

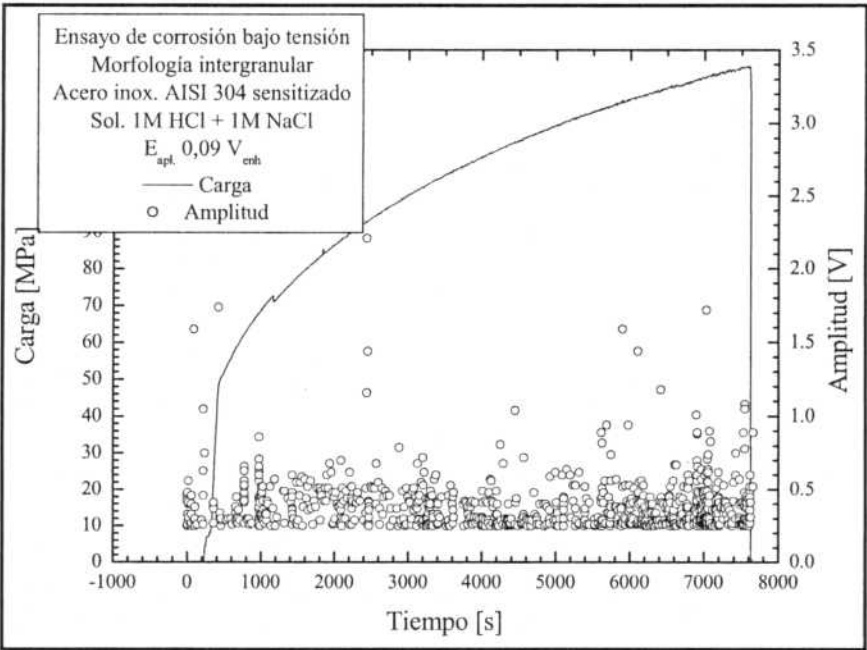


Figura 135 – Correlación entre la carga desarrollada durante el ensayo y la amplitud de los eventos de emisión acústica. Probeta de acero inox. AISI 304 sensitizado en HCl 1M y NaCl 1M, $E_{apl.} 0,09 V_{enh}$.

La actividad acústica es inferior a la detectada en los ensayos donde las fisuras de corrosión bajo tensión siguen un camino transgranular, siendo el número de eventos acumulados durante el ensayo para fisuración intergranular casi un orden de magnitud más bajo.

En todas las muestras ensayadas se tuvo fisuración por corrosión bajo tensión con morfología intergranular, no observándose trazas de fisuración transgranular. La **figura 136** muestra la superficie de fractura y las **figuras 137** y **138**, la superficie lateral de una probeta traccionada en este medio a una velocidad de deformación de $2,35 \cdot 10^{-4} s^{-1}$. La velocidad de propagación de fisuras calculada para esta muestra fue $2,95 \cdot 10^{-8} m.s^{-1}$.

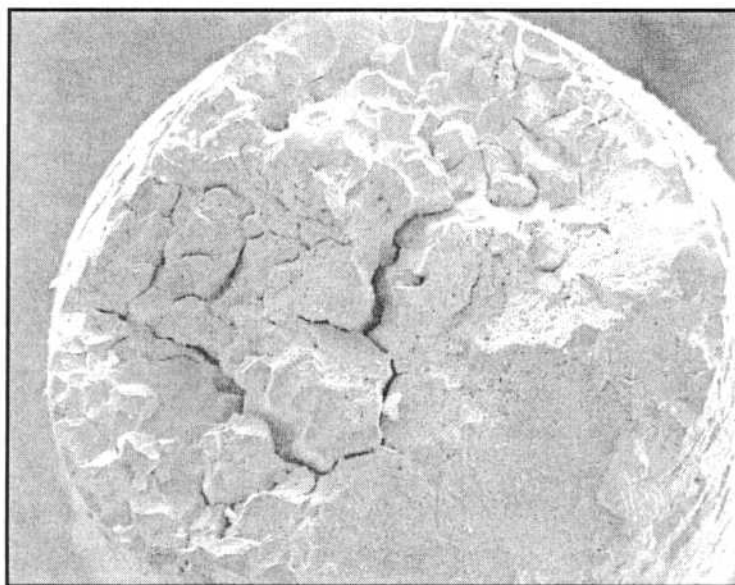


Figura 136 – Superficie de fractura de una probeta de acero inox. sensitizado traccionada en HCl 1M + NaCl 1M, E_{apl} 0,09 V_{enh} , Velocidad de def. $2,35 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Aumento: 200X.

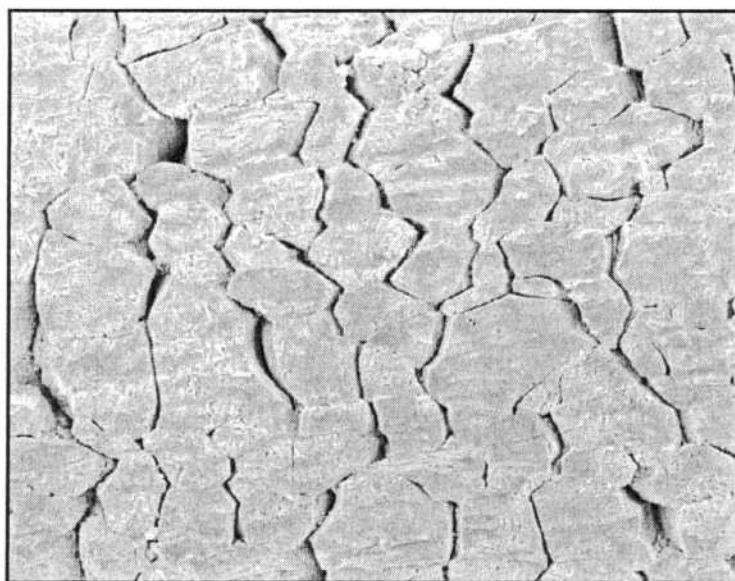


Figura 137 – Superficie lateral de una probeta de acero inox. sensitizado traccionada en HCl 1M + NaCl 1M, E_{apl} 0,09 V_{enh} , Velocidad de def. $2,35 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Aumento: 520X.

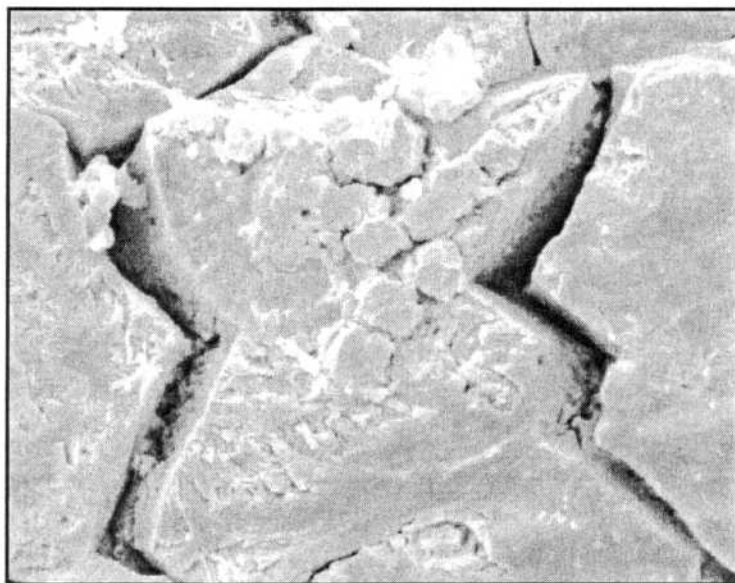


Figura 138 – Superficie lateral de una probeta de acero inox. sensitizado traccionada en
HCl 1M + NaCl 1M, $E_{\text{apl.}} 0,09 V_{\text{enh.}}$
Velocidad de def. $2,35 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Aumento: 2080 X.

Los ensayos efectuados a diferentes velocidades de deformación mostraron que, a potencial constante, la velocidad de propagación de fisuras es una función de la velocidad de deformación. A mayor velocidad de deformación, más alta es la velocidad de propagación de fisuras. También en este caso existe una relación lineal entre el log de V_{pf} y el log de la velocidad de deformación, con una pendiente de 0,77

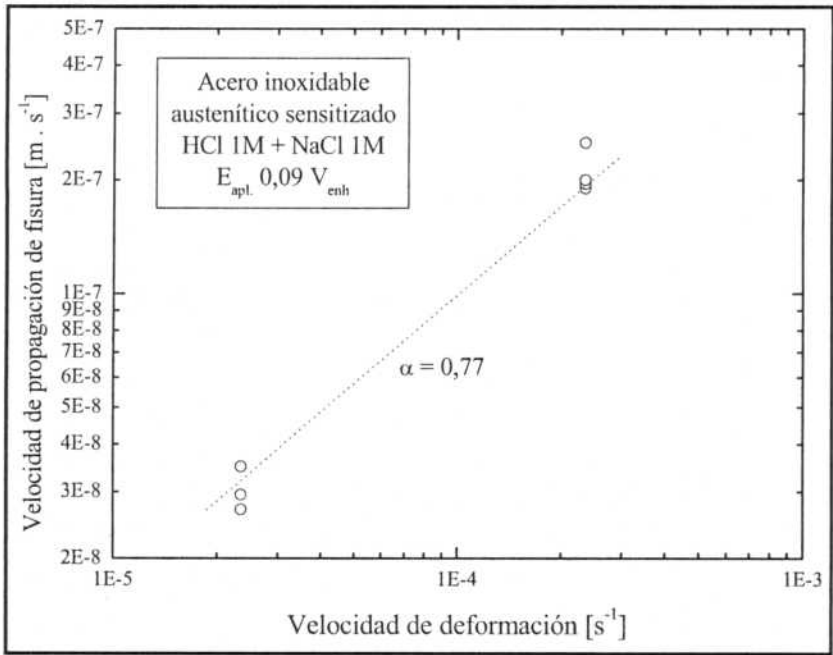


Figura 139 – Velocidad de propagación de fisuras en función de la velocidad de deformación. Acero inox. sensitizado en HCl 1M + NaCl 1M, E_{apl} 0,09 V_{enh} .

También en este sistema la dependencia de la velocidad de propagación de fisuras con la velocidad de deformación influye sobre el tiempo de ruptura y, por consiguiente, tiene también efecto sobre el número de eventos generados durante el ensayo. La **figura 140**, en la que se muestra el log de la cantidad de eventos generados en función del log de la velocidad de deformación. Se ve que el número de eventos aumenta linealmente con el tiempo de ruptura (más eventos cuanto más lenta es la velocidad de deformación), siendo la pendiente negativa, cuyo valor hallado para esta relación es 1,15. En la figura se ha representado también el número de eventos vs. la velocidad de deformación para este material cuando se lo tracciona en un medio inerte hasta la ruptura final. La relación también es lineal con pendiente de $\alpha = -0,22$.

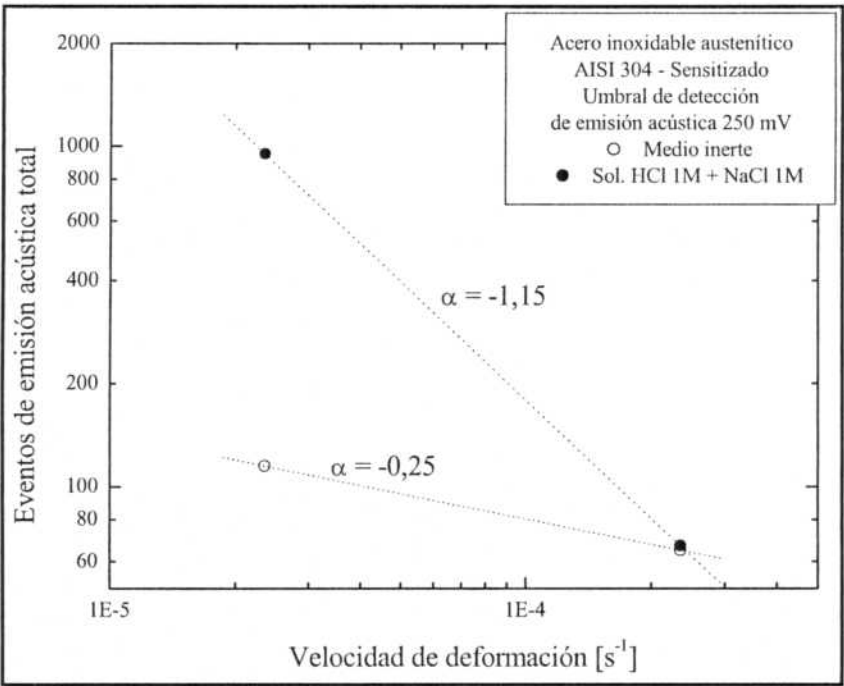


Figura 140 – Eventos de emisión acústica en función de la velocidad de deformación del material. Acero inox. sensibilizado en HCl 1M + NaCl 1M, $E_{apl.}$ 0,09 $V_{enh.}$

3.4.7 Sistema: Aleación Ag-15Au policristalino en solución KCl 1M

Se realizaron ensayos de tracción utilizando probetas en forma de alambre, siendo la velocidad de deformación utilizada de $3,52 \cdot 10^{-5} s^{-1}$ y el potencial aplicado 0,50 $V_{enh.}$

El umbral de detección utilizado para estos ensayos fue de 200 y 250 mV.

La **tabla XXIV**, muestra el número de eventos acumulados y los valores de los parámetros de emisión acústica obtenidos en las diferentes condiciones experimentales utilizadas. Se observa que para una misma velocidad de deformación y a potencial constante, el número de eventos disminuye con el aumento del umbral de detección. Asimismo, el valor medio del parámetro amplitud aumenta con el valor del umbral mientras que la duración y el tiempo de subida, son parámetros que disminuyen con el aumento del valor del umbral. Este comportamiento del valor de los parámetros de emisión acústica es semejante en todos los sistemas estudiados.

Tabla XXIV – Parámetros de emisión acústica en función de la velocidad de deformación para alambre de Ag-15Au en sol. KCl 1M, E_{apl} 0,50 V_{enh} . Corrosión bajo tensión intergranular.

Vel. def. [s ⁻¹]	T. ruptura [s]	Umbral de detección [mV]	Eventos totales	Amplitud media [V]	Duración media [ms]	T. subida media [ms]
$3,52 \cdot 10^{-5}$	500	200	19	0,48	0,2775	0,0074
$3,52 \cdot 10^{-5}$	470	250	4	0,57	0,0147	0,0067

Se observa que la actividad acústica es muy baja, siendo el número total de eventos acumulados durante el ensayo muy bajo. La **figura 141** muestra los eventos de emisión acústica registrados y la velocidad de emisión de eventos obtenida en uno de los ensayos efectuados a una velocidad de deformación de $3,52 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ y con un umbral de detección de emisión acústica de 250 mV. Asimismo, en la **figura 141** se muestra el valor del parámetro amplitud de los eventos registrados durante el ensayo.

Durante el transcurso del ensayo, sólo se detecta emisión acústica cuando la carga supera el 60% de la carga de ruptura. El valor de la amplitud de los eventos no supera en promedio el valor de 0,5 V. No se registraron gran cantidad de eventos de emisión acústica en la ruptura final del material. La observación de la superficie de fractura por SEM, no permitió distinguir ninguna zona dúctil de fractura. La morfología intergranular de la fisuración por corrosión bajo tensión cubría el 100% de la superficie de fractura (**figuras 142 y 143**). En consecuencia, no se registraron eventos de emisión acústica de gran amplitud cuando el material rompe debido a que no hay evidencia de ruptura dúctil en el material.

Asimismo, no se detectaron trazas de fisuración transgranular. Se observan muy pocas fisuras cortas sobre el lateral del material cerca de la zona de ruptura, sólo se desarrolla la fisura de corte (**figuras 144 y 145**). La velocidad de propagación de fisura calculada para la probeta anterior fue de $8,8 \cdot 10^{-7} \text{ m.s}^{-1}$.

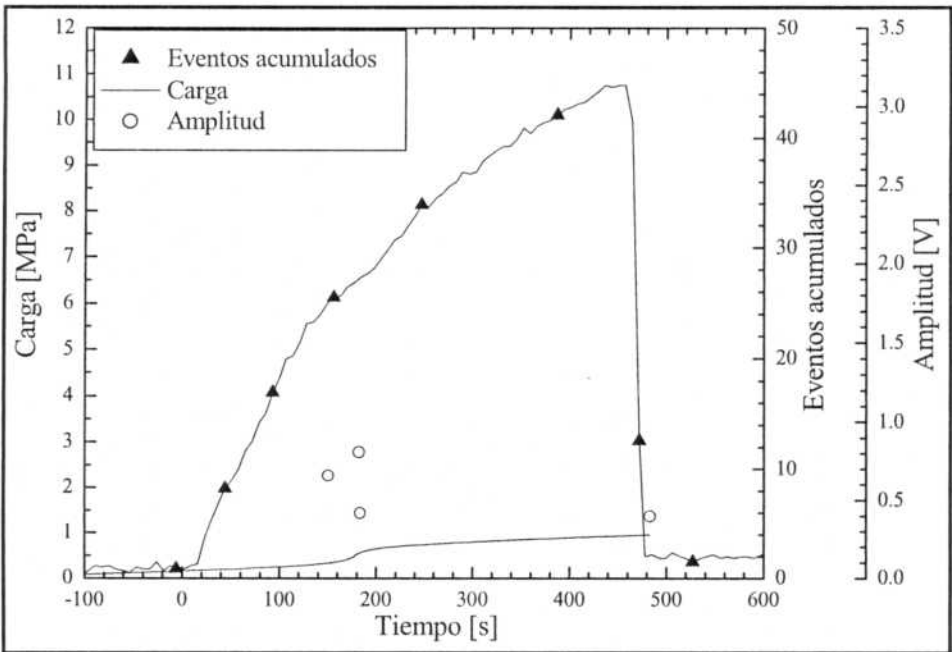


Figura 141 – Comportamiento durante el ensayo de corrosión bajo tensión con morfología intergranular de una probeta de alambre de aleación Ag-15Au en KCl 1M, E_{apl} 0,50 V_{enh} .

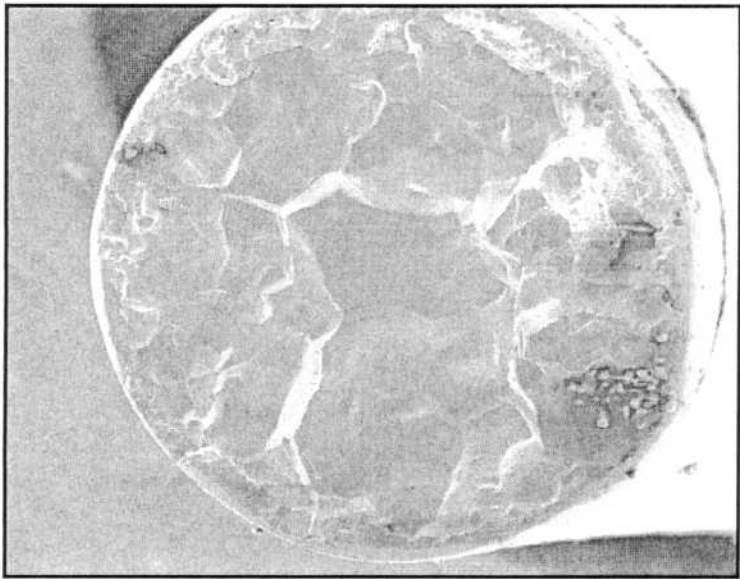


Figura 142 – Superficie de fractura de una probeta de aleación Ag-15Au en KCl 1M, E_{apl} 0,50 V_{enh} , Velocidad de def. $3,52 \cdot 10^{-5} s^{-1}$. Aumento: 150X.

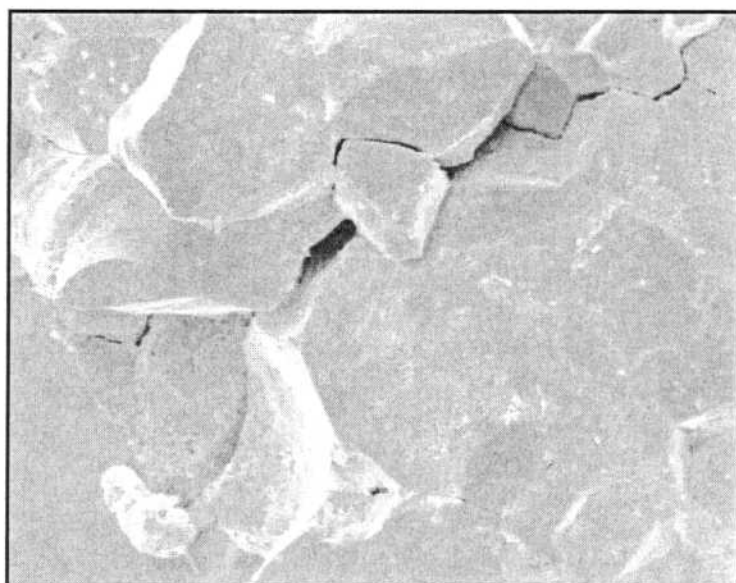


Figura 143 – Superficie de fractura de una probeta de aleación Ag-15Au en KCl 1M, E_{apl} 0,50 V_{enh} , Velocidad de def. $3,52 \cdot 10^{-5} s^{-1}$. Aumento: 880X.

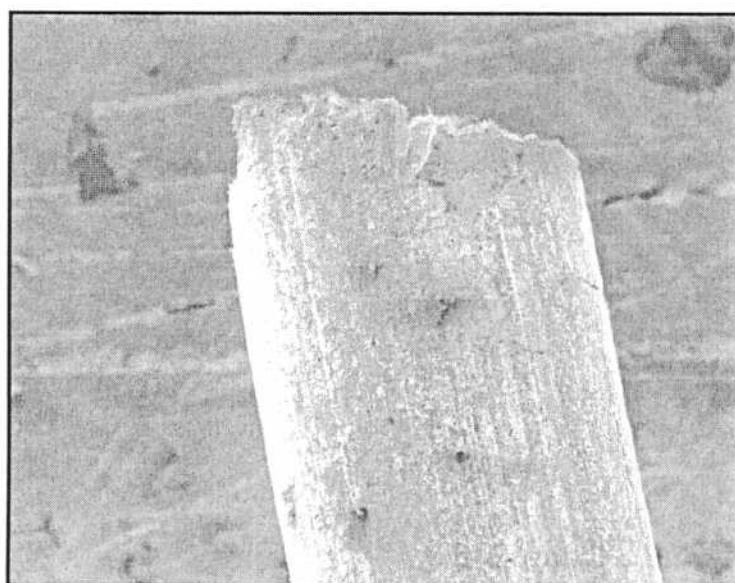


Figura 144 – Superficie lateral de una probeta de aleación Ag-15Au en KCl 1M, E_{apl} 0,50 V_{enh} , Velocidad de def. $3,52 \cdot 10^{-5} s^{-1}$. Aumento: 85X.

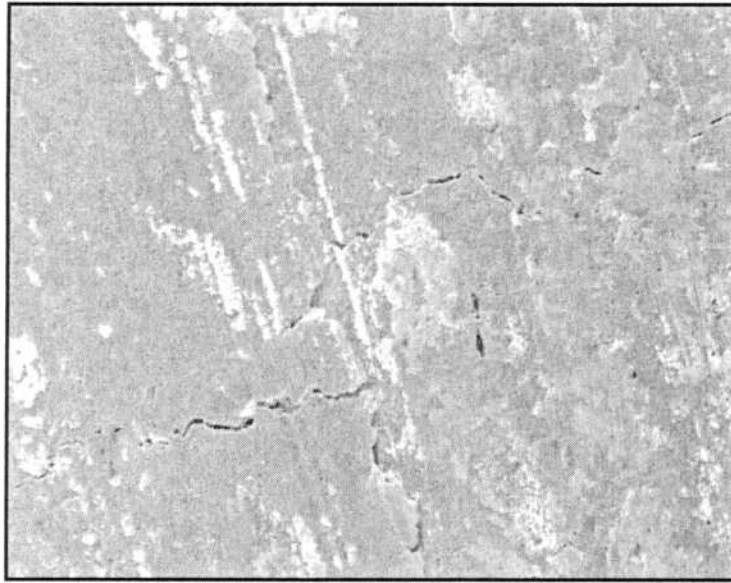


Figura 145 – Superficie lateral de una probeta de aleación Ag-15Au en KCl 1M, $E_{\text{apl.}} 0,50 V_{\text{enh}}$, Velocidad de def. $3,52 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Aumento: 680X.

3.4.8 Sistema: Aleación Ag-10Au monocristalino en solución KCl 1M

En las experiencias realizados utilizando monocristales, se utilizaron dos umbrales diferentes de la señal de emisión acústica: 220 y 325 mV.

Los ensayos se realizaron a una velocidad de deformación de $6,04 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ y aplicando un potencial de $0,50 V_{\text{enh}}$. La **tabla XXV** muestra el número de eventos y los valores medios de los parámetros de emisión acústica obtenidos para los diferentes valores de umbral utilizados. La cantidad de datos de emisión acústica recolectados para cada ensayo, muestra una dependencia con el umbral seleccionado. A semejanza de lo observado anteriormente, a mayor valor de umbral, menor es la cantidad de eventos registrados de emisión acústica y el valor medio del parámetro amplitud es mayor. Para parámetros como la duración y el tiempo de subida, a mayor valor de umbral, menor valor medio de dichos parámetros.

Tabla XXV – Parámetros de emisión acústica en función de la velocidad de deformación para monocristal Ag-10Au en sol. KCl 1M, E_{apl} 0,50 V_{enh}.
Corrosión bajo tensión transgranular.

Vel. def. [s ⁻¹]	T. ruptura [s]	Umbral de detección [mV]	Eventos totales	Amplitud media [V]	Duración media [ms]	T. subida media [ms]
6,043.10 ⁻⁵	6400	175	92	0,45	0,3958	0,0096
6,043.10 ⁻⁵	6400	250	55	0,46	0,1717	0,0087

La **figura 146** muestra el registro de un ensayo con un umbral de detección de 250 mV: Cuando se inicia la tracción se observa un leve aumento en la velocidad de registro de la señal de emisión acústica, del orden de 0,4 eventos por segundo que coincide con el punto de fluencia del material. El valor de la amplitud alcanza un valor máximo de 1 V (**figura 147**). Luego, el número de eventos crece monotónicamente a una velocidad constante de 0,1 evento.s⁻¹ y con un valor en amplitud promedio de 0,5 V, hasta el valor máximo de carga admisible. A partir de este punto, el registro de eventos aumenta alcanzando una velocidad de 0,8 evento.s⁻¹, con un incremento en el valor promedio del parámetro amplitud de 0,7 V. Este valor es semejante al encontrado para los ensayos llevados a cabo en medio inerte (sección §3.3).

La observación de las probetas en el SEM reveló que en todos los ensayos se produjo fisuración por corrosión bajo tensión con morfología transgranular. Las **figuras 148 y 149** muestran un ejemplo típico de la superficie de fractura.

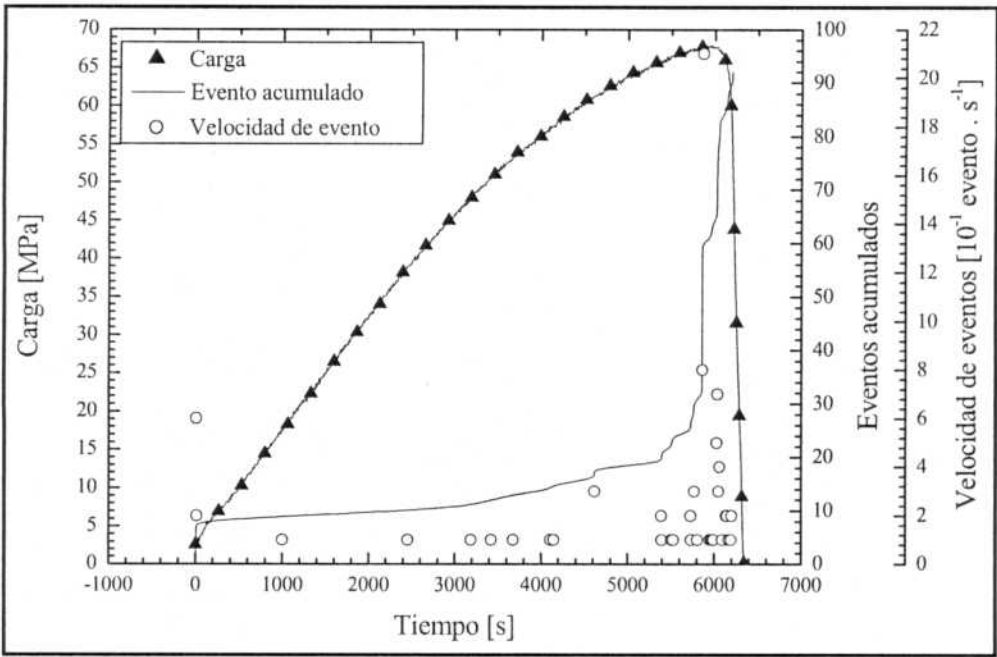


Figura 146 – Comportamiento durante el ensayo de corrosión bajo tensión transgranular. Ag-10Au monocristalino KCl 1M, $E_{apl.}$ 0,50 V_{enh.}
Vel. def. $6,043 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Umbral 250mV.

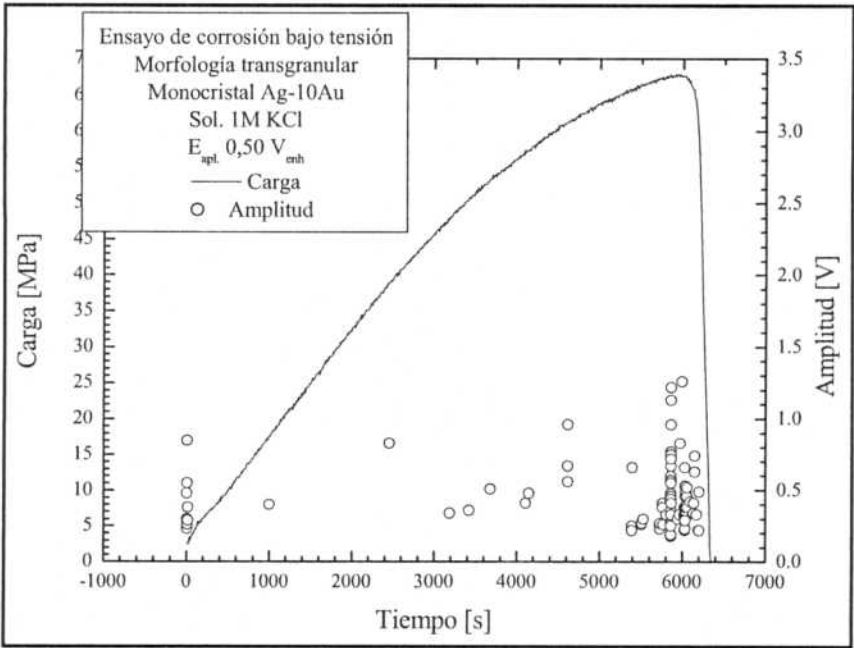


Figura 147 – Correlación entre la carga desarrollada durante el ensayo y la amplitud de los eventos de emisión acústica. Ag-10Au monocristalino KCl 1M, $E_{apl.}$ 0,50 V_{enh.}
Vel. deformación $6,043 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Umbral 250mV.

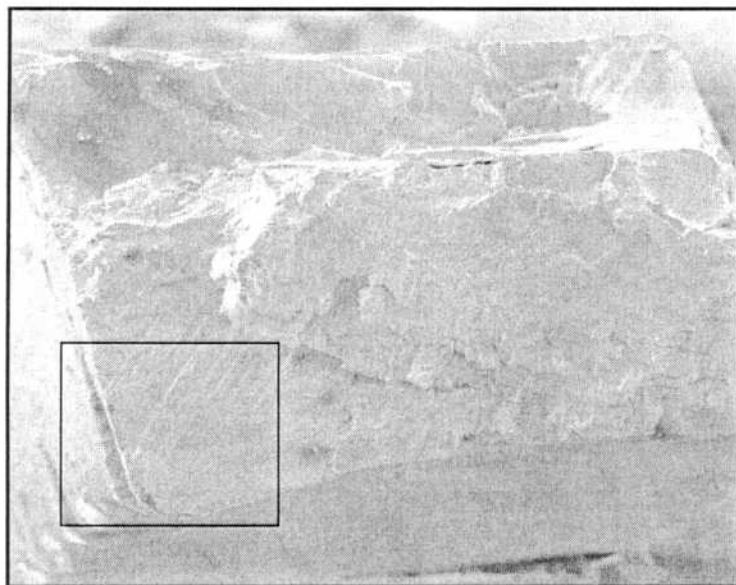


Figura 148 – Superficie de fractura de Ag-10Au monocristalino, traccionado en KCl 1M, $E_{\text{apl.}}$ 0,50 V_{enh} , Velocidad de def. $6,043 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Aumento: 40X.

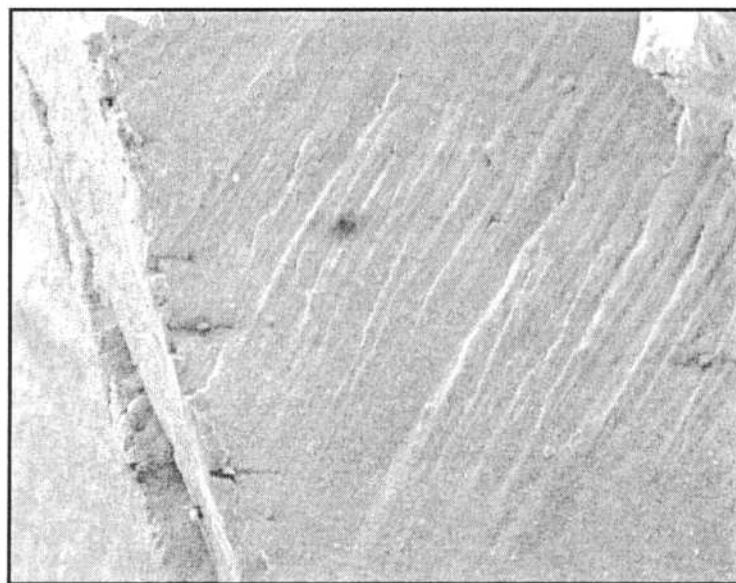


Figura 149 – (Detalle figura 3.93) Superficie de fractura de Ag-10Au monocristalino traccionado en KCl 1M, $E_{\text{apl.}}$ 0,50 V_{enh} , Vel. de def. $6,043 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Aumento: 150X.

La superficie lateral de la probeta mostraba la formación de fisuras, tal como se ve en las **figuras 150 y 151** para una monocristal ensayado a velocidad de deformación de $6,043 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.



Figura 150 – Superficie lateral de un monocristal Ag-10Au traccionado en KCl 1M, E_{apl} 0,50 V_{enh} , Velocidad de def $6,043 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Aumento: 304X.

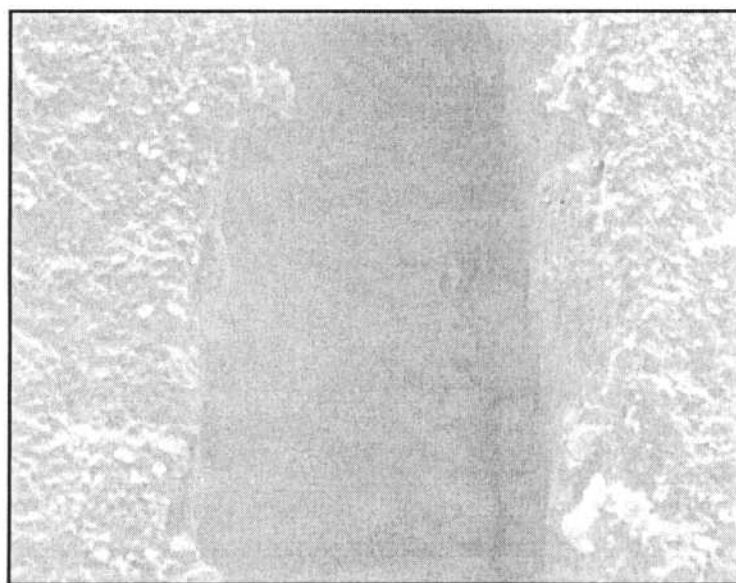


Figura 151 – Superficie lateral de un monocristal Ag-10Au traccionado en KCl 1M, E_{apl} 0,50 V_{enh} , Velocidad de def $6,043 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Aumento: 608X.

La velocidad de propagación de fisura calculada para este ensayo fue de $2,11 \cdot 10^{-7} \text{ m.s}^{-1}$.

3.4.9 Sistema: Aleación Ag-15Au policristalino en solución HClO_4 1M

Se realizaron ensayos de tracción utilizando probetas en forma de alambre, siendo la velocidad de deformación utilizada de $3,52 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ y a un potencial aplicado de 0,90 V_{enh} . Los valores de umbral de detección utilizado para estos ensayos fue de 200 y 250 mV.

La **tabla XXVI**, muestra el número de eventos acumulados y los valores de los parámetros de emisión acústica obtenidos en las diferentes condiciones experimentales utilizadas. Se observa que para una misma velocidad de deformación y a potencial constante, el número de eventos disminuye con el aumento del umbral de detección. Asimismo, el comportamiento de los valores medios de los parámetros es semejante al encontrado en todos los sistemas estudiados anteriormente

Tabla XXVI – Parámetros de emisión acústica en función del umbral seleccionado para el ensayo de corrosión bajo tensión con fisuración intergranular.

Vel. def. [s^{-1}]	T. ruptura [s]	Umbral de detección [mV]	Eventos totales	Amplitud media [V]	Duración media [ms]	T. subida media [ms]
$3,52 \cdot 10^{-5}$	2200	200	20	0,47	0,2645	0,0078
$3,52 \cdot 10^{-5}$	2150	250	15	0,67	0,0597	0,0074

Se observa que la actividad acústica es muy baja, siendo el número total de eventos acumulados durante el ensayo muy bajo. Cuando comienza la tracción, se registra un leve aumento en la velocidad de registro de los eventos de emisión acústica, que coincide con el punto de fluencia del material (aproximadamente $0,2 \text{ evento} \cdot \text{s}^{-1}$), **figura 152**. Estos eventos son de baja amplitud, no superando una amplitud de 1 V (**figura 153**).

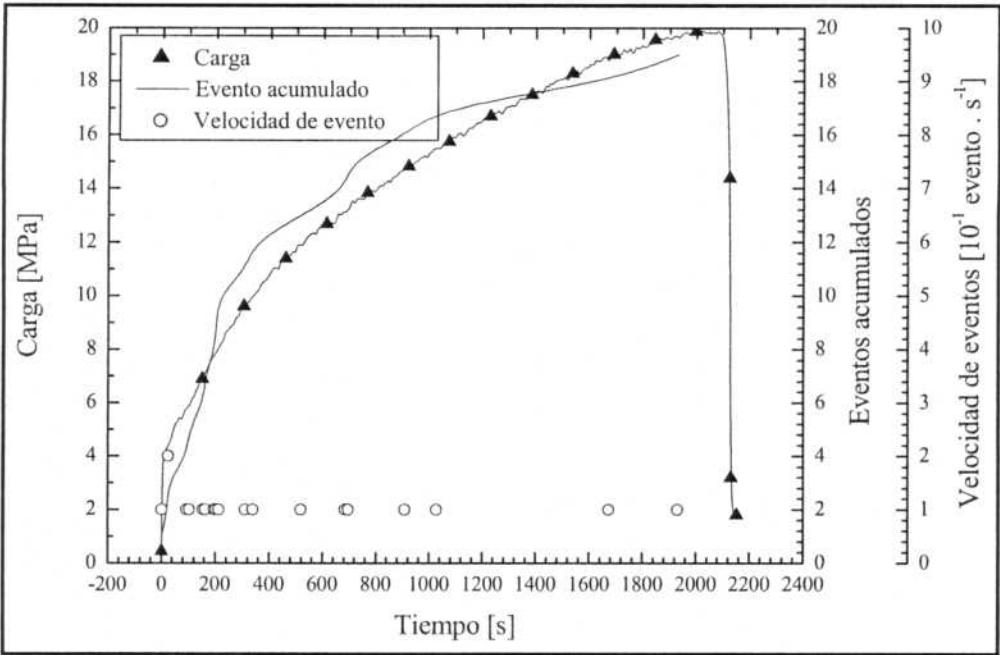


Figura 152 – Comportamiento durante el ensayo de corrosión bajo tensión intergranular de aleación Ag-15Au policristalino HClO_4 1M
 $E_{\text{apl.}} 0,90 \text{ V}_{\text{enh.}}$ Vel. de deformación $3,52 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

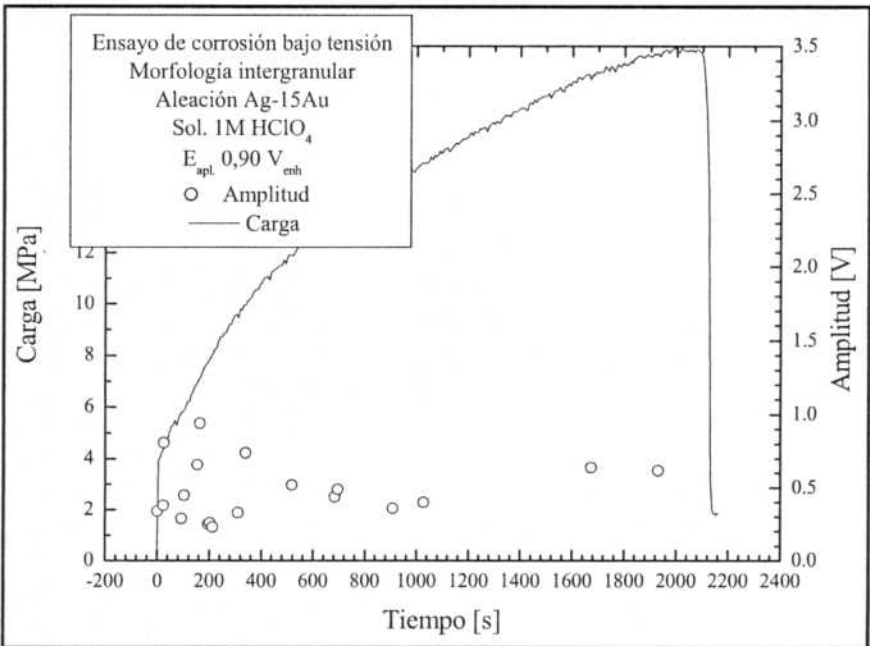


Figura 153 – Correlación entre la carga desarrollada durante el ensayo y la amplitud de los eventos de emisión acústica. Ag-15Au policristalino HClO_4 1M,
 $E_{\text{apl.}} 0,90 \text{ V}_{\text{enh.}}$ Vel. de deformación $3,52 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

En la zona de deformación plástica, el registro de eventos permanece constante en un valor que promedia $0,1 \text{ evento.s}^{-1}$ y la curva de eventos acumulados crece monótonicamente hasta la ruptura final del material, con una amplitud promedio de $0,5 \text{ V}$. La ruptura final no genera eventos de emisión acústica, efecto semejante al encontrado cuando se sometió el mismo material a una solución de $\text{KCl } 1\text{M}$ (sección §3.4.7).

La observación por SEM mostró que en todos los casos la superficie de fractura de las probetas ensayadas presentaban las características de fisuración por corrosión bajo tensión con morfología intergranular, y en ninguno de los ensayos se observaron trazas de fisuración transgranular. En la figura 154 se observa una superficie de fractura típica con morfología intergranular ubicada en el perímetro del corte de fractura y una pequeña parte dúctil ubicada en el centro de la probeta. Las **figuras 155 y 156**, muestra la superficie lateral de la probeta traccionada en este medio. Velocidad de propagación de fisura calculada fue $1,40.10^{-7} \text{ m.s}^{-1}$.

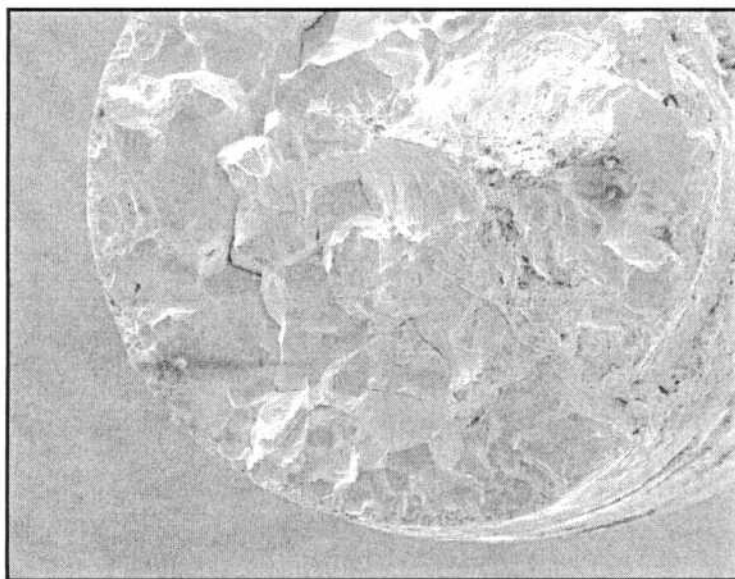


Figura 154 – Superficie de fractura de una probeta de aleación Ag-15Au traccionada en HClO_4 1M , $E_{\text{apl.}} 0,90 \text{ V}_{\text{enh.}}$. Velocidad de def $3,52.10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Aumento: 190X.

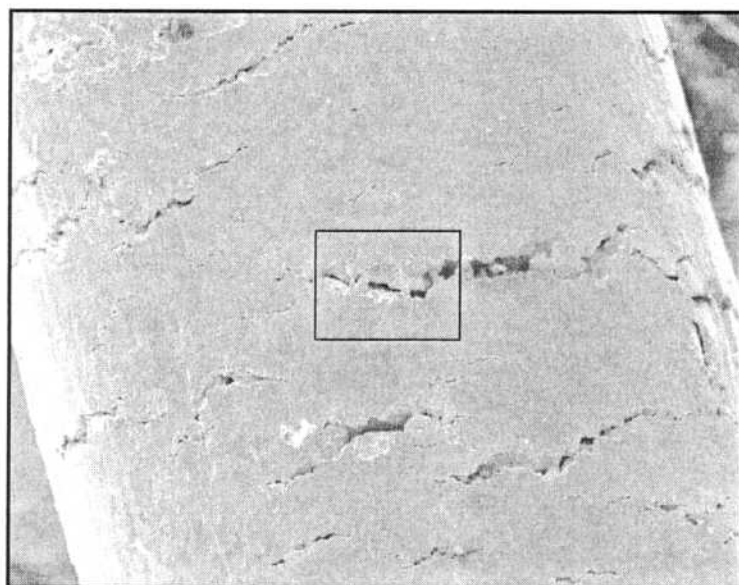


Figura 155 – Superficie de fractura de una probeta de aleación Ag-15Au traccionada en HClO_4 1M, $E_{\text{apl.}}$ 0,90 V_{enh.}
Velocidad de def $3,52 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Aumento: 180X.

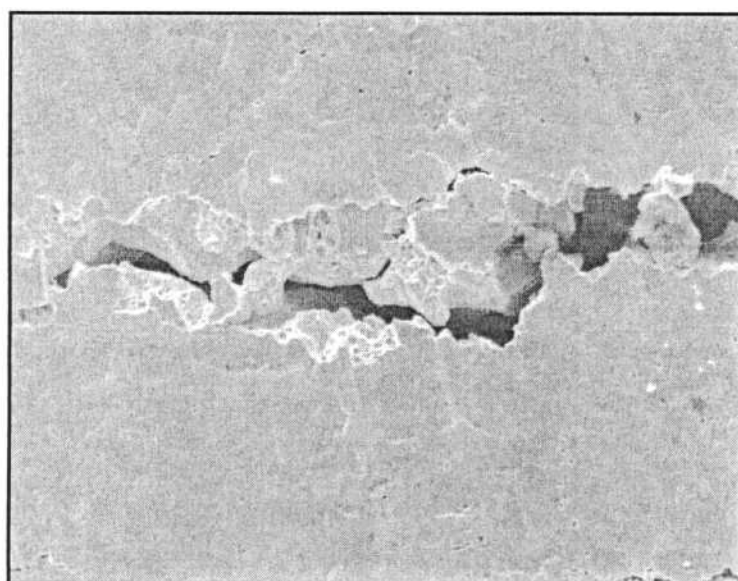


Figura 156 – (Detalle figura 155) Superficie de fractura de una probeta de aleación Ag-15Au traccionada en HClO_4 1M, $E_{\text{apl.}}$ 0,90 V_{enh.}
Velocidad de def $3,52 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Aumento: 680X.

CAPÍTULO 4

DISCUSIÓN

4.1 Estudio de señales provenientes de procesos que pueden tener lugar sobre la superficie del material

Umbral de trabajo mínimo para corrosión bajo tensión

En esta primera sección se analizarán los resultados de emisión acústica obtenidos durante la exposición del latón- α en NaNO_2 1M y en solución de Mattsson, en condiciones estáticas, a potencial constante y la relación que existe entre los distintos sistemas.

Sistema latón- α en NaNO_2 1M: Respecto a los procesos que tienen lugar sobre la superficie del latón cuando es expuesto a una solución de NaNO_2 1M a un potencial superior al potencial crítico de corrosión bajo tensión (E_{sc}), diversos autores [35, 69] han demostrado que en estas condiciones experimentales se inicia el ataque en zonas aisladas de la superficie metálica como consecuencia de un proceso de ruptura de la pasividad. La ruptura de la pasividad se hace evidente por la formación de manchas oscuras e irregulares de productos de corrosión sobre la superficie pasiva, que se extienden hasta cubrir toda el área expuesta. Si se remueve esta película, rica en Cu_2O [34] con solución de HCl al 5%, se observa la existencia de una alta densidad de picaduras cristalográficas. Además, se encontró [34] que desde las manchas oscuras había una evolución de burbujas de gas. La recolección de este gas, y su posterior análisis permitió detectar la presencia de NO y N_2O (cuarenta veces más del primero que del segundo).

Sistema latón- α en solución de Mattsson: La solución de Mattsson consiste en una solución acuosa que contiene CuSO_4 y $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (ver Sección §2.1.1). Cuando el latón- α es expuesto a esta solución, bajo control potencioestático, la superficie del metal se cubre de una película en la cual la concentración de iones Cu^+ es mucho más grande

(aproximadamente el doble) que la concentración de iones Cu^{++} en el seno de la solución. De acuerdo a Jenkins y Duham [126] y Pugh y col. [103], el proceso de formación de dicha película sobre el latón- α consta de tres etapas:

- (1) la formación de una película protectora delgada ($< 20\text{nm}$) de Cu_2O ;
- (2) la ruptura local de esta película delgada en sitios anódicos, permite un rápido ataque en estos sitios y el crecimiento por precipitación de una capa porosa delgada de Cu_2O poco protectora (“*tarnish*”); y
- (3) la formación de una capa externa de CuO .

En resumen, durante la exposición del latón en estas dos soluciones, a potencial constante, los diferentes procesos que pueden tener lugar sobre la superficie del mismo son: disolución del metal, inicio y propagación de picaduras, evolución de burbujas, formación de productos de corrosión, formación y ruptura de películas superficiales.

En la **figura 157** se muestra la velocidad de eventos de emisión acústica en función del umbral de detección para los ensayos sin tracción, llevados a cabo a fin de estudiar los efectos físicos, químicos y electroquímicos (secciones §3.2.1. y 3.2.2). Se observa que cuanto mayor es el umbral de detección de la señal de emisión acústica seleccionado, menor es la probabilidad de adquirir señal de emisión acústica proveniente de los procesos antes mencionados.

Sin embargo, la selección de un umbral muy alto para el seguimiento del proceso de fisuración por corrosión bajo tensión, puede llevar a la pérdida de información sobre los eventos generados por este fenómeno.

En consecuencia, el criterio utilizado, para separar las señales de emisión acústica provenientes de los ensayos de corrosión bajo tensión de otros procesos, fue definir un “*umbral de trabajo mínimo para corrosión bajo tensión*”. Se seleccionó como valor umbral de la señal de emisión acústica el valor para el cual la velocidad de aparición de eventos sea inferior a $0,1 \text{ evento.s}^{-1}$.

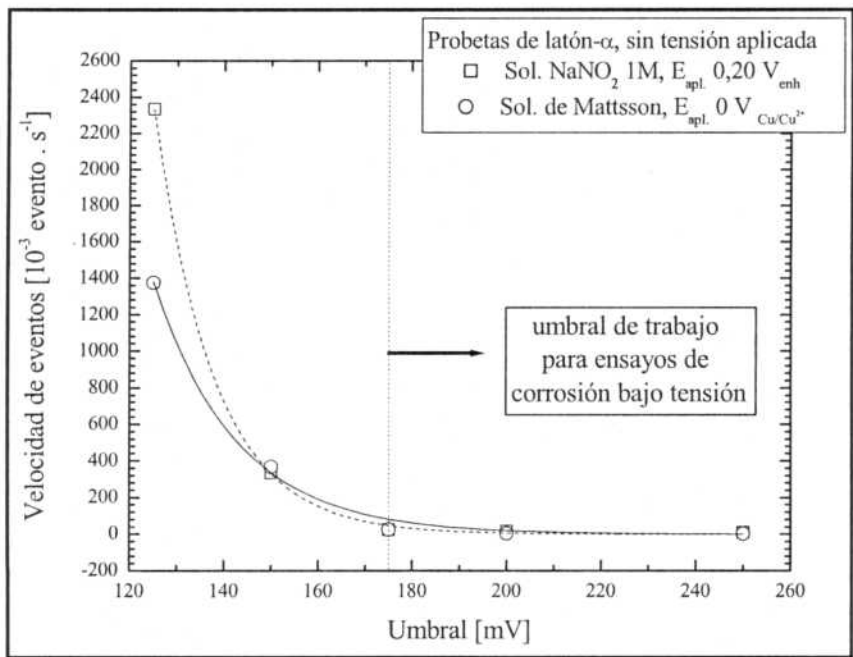


Figura 157 – Velocidad de generación de eventos de emisión acústica en función del umbral de detección para los ensayos estáticos.

La **figura 157** permite concluir que para registrar la señal de emisión acústica en los ensayos de corrosión bajo tensión del sistema latón- α en solución de $NaNO_2$ 1M y solución de Mattsson, el umbral de detección deberá ser mayor a 175mV para evitar las señales de emisión acústica generadas por los procesos físicos, químicos y electroquímicos que tiene lugar sobre la superficie del material cuando está inmersa en solución y bajo control potencioestático.

La selección de un umbral permite cuantificar el valor del parámetro amplitud promedio de la señal registrada. Esto significa que, las señales provenientes de los procesos antes mencionados que se desarrollan sobre la superficie del material, tienen un valor de amplitud promedio inferior a 175 mV.

Muravin y col [127], quienes efectuaron una revisión de los resultados obtenidos por varios autores en diferentes sistemas, también concluyen que tanto la disolución del metal como resultado de la reacción anódica ($M \rightarrow M^{2+} + 2e^-$), como la formación de

burbujas gaseosas durante la reacción catódica, son procesos que tienen una señal de emisión acústica de baja amplitud, del orden de 20 dB.

La **figura 67** muestra que para alambres de acero inoxidable austenítico, expuestos a una solución mezcla de NaCl 1M + HCl 1M a potencial constante E_{apl} , $0,09V_{enh}$, la elección de un umbral de 175 mV también corresponde a un registro de $0,1 \text{ evento.s}^{-1}$.

Del análisis anterior, se determina que el valor del umbral de trabajo mínimo para corrosión bajo tensión es 175 mV. En consecuencia, el estudio por la técnica de emisión acústica de los ensayos de corrosión bajo tensión, se realizará con un valor de umbral igual o superior a 175 mV.

Comprobando la validez del umbral seleccionado, las **figuras 68, 69 y 70** muestran que, para las muestras policristalinas de aleación Ag-15Au expuestas en condiciones estáticas a soluciones de KCl 1M y HClO₄ 1M y para monocristales de aleación Ag-10Au expuestos a una solución de KCl 1M, cuando se trabaja con un umbral de emisión acústica de 250 mV la velocidad de registro de eventos, luego de un transiente (ver sección §4.2), es menor o igual a $0,1 \text{ evento.s}^{-1}$.

4.2. Señales de emisión acústica generadas por la aplicación del potencial de trabajo

En esta sección discutiremos el registro de eventos de emisión acústica durante la medición del potencial a circuito abierto de los diferentes sistemas medio/aleación y durante la posterior aplicación del potencial de trabajo.

Para este estudio se utilizó un valor de umbral de detección de la señal de emisión acústica de 250 mV, es decir, 75 mV mayor al valor del umbral mínimo de trabajo determinado en la sección § 4.1.

En la **tabla XXVII** se muestran los valores de los potenciales a circuito abierto para cada uno de los sistemas estudiados.

Para todos los sistemas estudiados, no se registraron eventos de emisión acústica durante la medición del potencial a circuito abierto.

Tabla XXVII – Potenciales a circuito abierto de los diferentes sistemas.

Material	Medio	Ecorr [V _{enh}]
Latón-α – Fleje	NaNO ₂ 1M	0,100
Latón-α – Alambre	NaNO ₂ 1M	0,100
Latón-α – Fleje	Sol. Mattsson	-0,030 ^a
Latón-α – Alambre	Sol. Mattsson	-0,027 ^a
AISI 304 – templado	HCl 1M + NaCl 1M	0,058
AISI 304 – sensitizado	HCl 1M + NaCl 1M	0,048
Aleación Ag-15Au	KCl 1M	0,190
Aleación Ag-15Au	HClO ₄ 1M	0,490
Monocristal Ag-10Au	KCl 1M	0,186

^a Ecorr [V_{Cu/Cu²⁺}]

Esta observación está en concordancia con los resultados encontrados por Assouli y col. [129] quienes aplicaron la técnica de emisión acústica al estudio de la corrosión selectiva sobre latón-α, β' en solución amoniacal. Estos autores registraron la actividad acústica a potencial libre (circuito abierto) durante una hora encontrando escasa velocidad de eventos de emisión acústica registrados. La **figura 158** muestra los resultados hallados por los mismos.

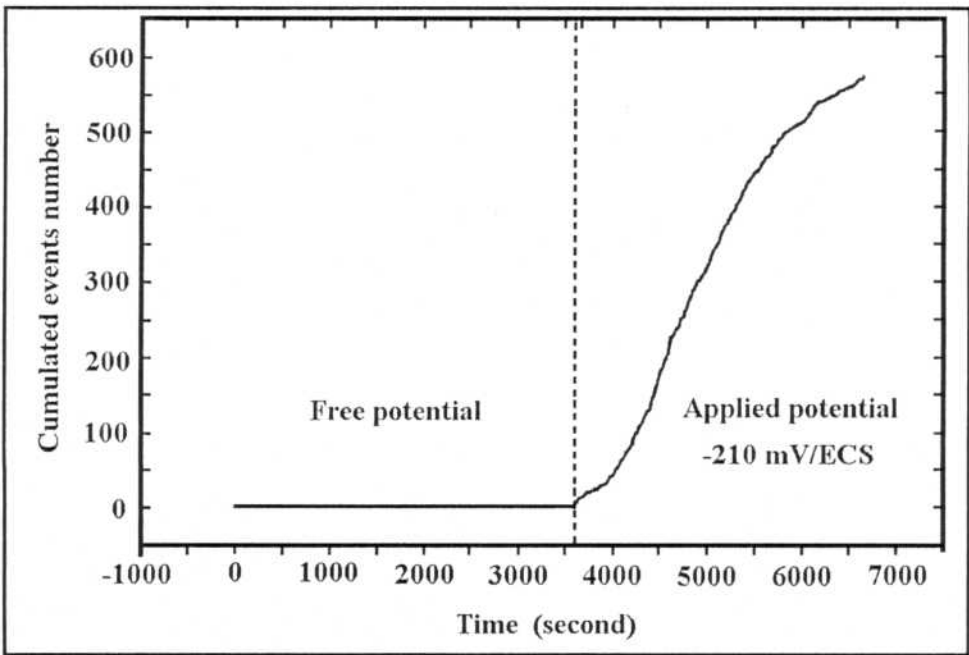


Figura 158 – Actividad acústica de latón (60/40) a potencial libre en solución buffer amoniacal. (Assouli y col [129]).

Las **figuras 64 a 70**, que muestran los resultados de los ensayos realizados para el estudio de las señales provenientes de los procesos que pueden tener lugar sobre la superficie del material (ver sección §3.2); indican que, para todos los sistemas estudiados, la aplicación del potencial de trabajo genera un brusco incremento en el número de eventos de emisión acústica y un aumento en la velocidad de registro de eventos. Este registro de eventos coincide con un transiente de la corriente que circula por la probeta. En la **figura 159** se muestra el comportamiento general en forma de esquema de todos los sistemas cuando ocurre la perturbación debida a la aplicación del potencial.

La **tabla XXVIII**, en la que se muestra las características de los datos de cada sistema medio/aleación, se observa que la perturbación generada decrece, luego de 300 segundos después de aplicado el potencial, a valores de registro de eventos de emisión acústica inferiores a $0,1 \text{ evento.s}^{-1}$.

Tabla XXVIII – Respuesta de la emisión acústica y de la densidad de corriente en los diferentes sistemas bajo la aplicación del potencial de trabajo.

Material	Solución	E _{apl.} [V _{enh}]	Duración del trasiente [s]	Vel. final de eventos [evento.s ⁻¹]	i [A.cm ⁻²] luego 1000s
Latón-α – Alambre	NaNO ₂ 1M	0,20	300	<0,01	6,0.10 ⁻⁴
Latón-α – Alambre	Mattsson	0 V _{Cu/Cu²⁺}	100	<0,03	7,0.10 ⁻⁵
AISI 304 – templado	HCl 1M + NaCl 1M	0,09	300	<0,01	9,0.10 ⁻⁶
AISI 304 – sensitizado	HCl 1M + NaCl 1M	0,09	300	<0,01	7,4.10 ⁻⁶
Aleación Ag- 15Au	KCl 1M	0,50	300	<0,01	8,0 .10 ⁻⁶
Aleación Ag- 15Au	HClO ₄ 1M	0,90	100	<0,01	1.10 ⁻⁵
Monocrystal Ag-10Au	KCl 1M	0,50	100	<0,01	1,0.10 ⁻⁵

La causa de esta perturbación se podría atribuir a ruido electrónico generado por la electrónica del potencióstato ó también asociar a procesos transitorios que tiene lugar sobre la superficie del material.

Por lo tanto, la aplicación del potencial para los sistemas estudiados, simplemente ocasiona un transiente de eventos de emisión acústica que es coincidente con un aumento significativo en el valor de la densidad de corriente que circula por el material. Luego de transcurrido un lapso de tiempo de 300 segundos, desde que se aplica el potencial, la velocidad de eventos de emisión acústica es inferior al valor umbral de 0,1 evento.s⁻¹ y la densidad de corriente, que circula por el material, se estabiliza en un valor que se corresponde con la electroquímica del sistema.

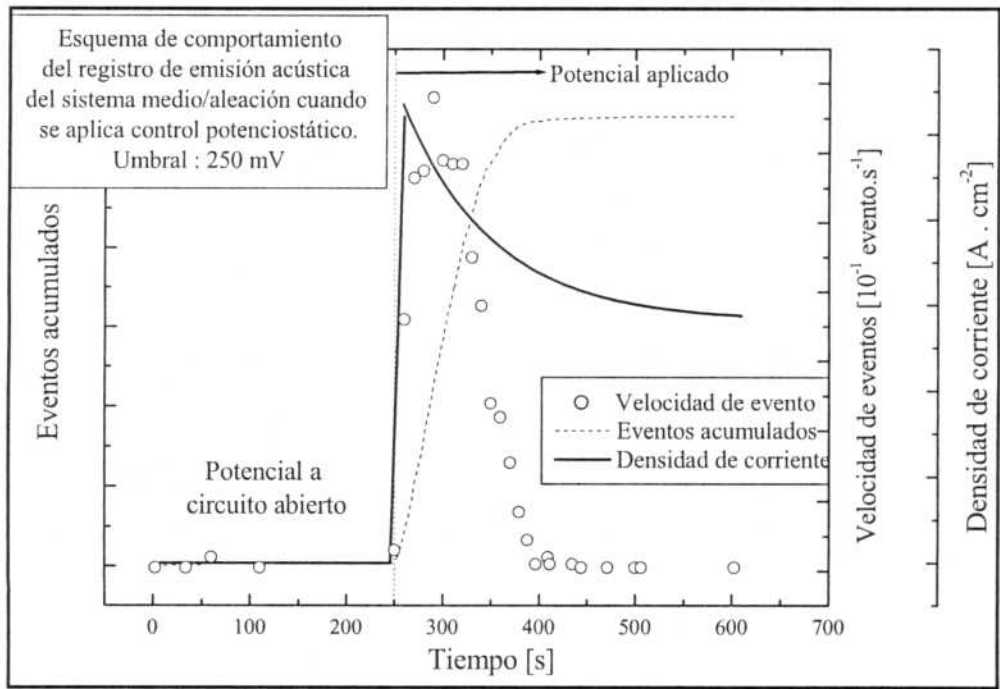


Figura 159 – Esquema del comportamiento cuando se potenciostatiza una probeta inmersa en una solución de trabajo.

4.3. Deformación elástica y plástica

Análisis de la respuesta en emisión acústica

A partir de los resultados encontrados (**figuras 71 a 82**) en los ensayos realizados para obtener las señales generadas sólo por los procesos de deformación elástica y plástica (sección §3.3), es posible generalizar para todos los materiales estudiados, el comportamiento del registro de la señal de emisión acústica cuando se los tracciona en un medio inerte. Este comportamiento general se muestra en forma de esquema en la **figura 160**.

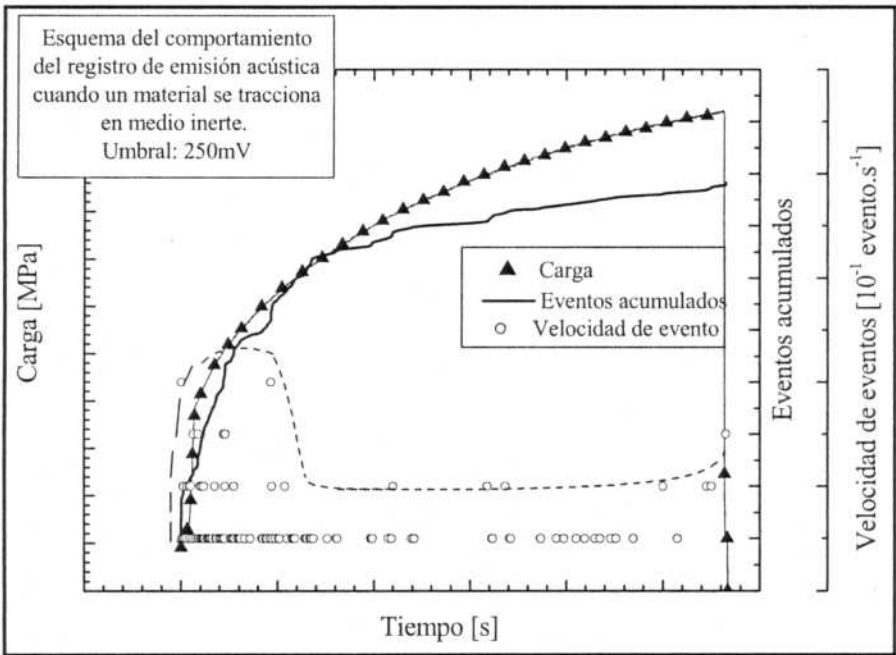


Figura 160 – Esquema tipo del registro de eventos de emisión acústica obtenido durante la tracción de un material en medio inerte y a un umbral de detección de 250mV.

Liptai y col. [130], encontraron resultados similares determinando el comportamiento de la velocidad de eventos de emisión acústica y la carga desarrollada durante un ensayo de tracción para Aluminio 7075-T6 (**figura 161**). La misma observación fue realizada por Lazarev y Rubinshtein [131] en sus estudios sobre la dependencia de los parámetros de emisión acústica con el tiempo en observaciones efectuadas en ensayos de fractura dúctil.

Para todos los sistemas estudiados es también posible generalizar la variación de la amplitud media durante la tracción en medio inerte de la siguiente manera:

- a) la amplitud máxima se desarrolla cuando el material alcanza valores cercanos al punto de fluencia,
- b) para cargas más altas, durante el transcurso del ensayo, el valor de la amplitud decrece hasta la ruptura final del material,

- c) finalmente, la ruptura dúctil del material genera señales con un valor de amplitud similar a la obtenida en el punto de fluencia.

El comportamiento de la señal de emisión acústica para los ensayos de tracción en medio inerte, está correlacionado directamente con el movimiento de las dislocaciones dentro del material. Durante la deformación elástica sólo hay pequeños cambios en el espaciado atómico y en el estiramiento de enlaces interatómicos. Luego, a medida que evoluciona la tracción del material, la deformación deja de ser proporcional a la tensión aplicada y resulta permanente, debido al movimiento de dislocaciones. La existencia de un máximo en la velocidad de eventos de emisión acústica en las proximidades del punto de fluencia puede asociarse con la variación en la densidad de dislocaciones móviles. Al iniciarse la deformación plástica, la densidad de dislocaciones aumenta rápidamente hasta un valor máximo. Al continuar aumentando la tensión, se originan defectos que actúan como barreras para el movimiento de las dislocaciones y, en consecuencia, la densidad de dislocaciones móviles disminuye.

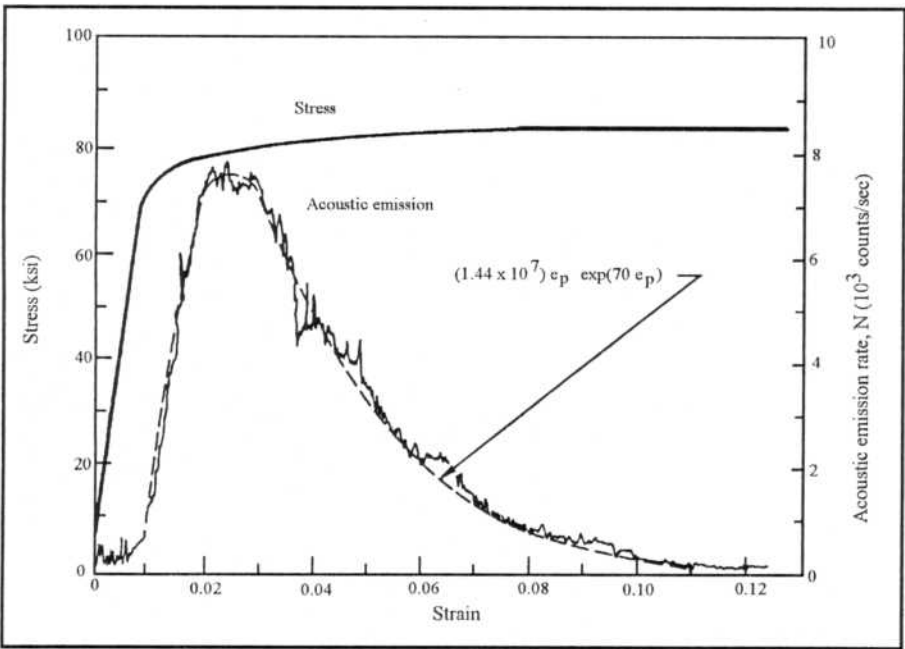


Figura 161 – Emisión acústica y tensión vs. deformación para una muestra traccionada de Aluminio 7075-T6. (R. G. Liptai, [130]).

A continuación se presentan los valores de los parámetros de emisión acústica obtenidos para cada material traccionado en medio inerte y para dos velocidades de deformación : 10^{-4} s^{-1} y 10^{-5} s^{-1} (**tabla XXIX** y **XXX**, respectivamente). En las dos tablas se muestran también los resultados informados por otros autores en diferentes sistemas. Los datos de emisión acústica obtenidos (**figura 36** – capítulo 1) por Proust [103] para acero inoxidable son comparables a los obtenidos en el presente trabajo (del orden de 10^2). Por otra parte, Yong Sung y col. [100] trabajando con probetas de Inconel 600 a una velocidad de $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mm.s}^{-1}$, obtuvieron una velocidad de eventos total de emisión acústica un orden de magnitud menor a nuestros resultados (**tabla XXX**). Estos mismos autores encuentran valores más bajos de la amplitud media de los eventos ($< 0,5\text{V}$).

Tabla XXIX – Resultados obtenidos para ensayos de tracción en medio inerte para una velocidad de deformación del orden de 10^{-4} s^{-1} .

Material	Vel def. [s ⁻¹]	T _{rupt.} [s]	Eventos totales	Vel. evento [evento.s ⁻¹]	Amplitud media [V]	Duración media [ms]	T. subida media [ms]
Latón-α Alambre	$2,35 \cdot 10^{-4}$	1800	58	0,03	0,75	0,1074	0,0075
AISI 304 Templado	$2,35 \cdot 10^{-4}$	2000	119	0,06	0,79	0,0228	0,0075
AISI 304 Sensitizado	$2,35 \cdot 10^{-4}$	1500	112	0,07	0,79	0,0397	0,0077
Acero inox Austenítico, ferrítico y Duplex	Desde 10^{-6} , hasta 10^{-2}		~100		Proust [106]		

Tabla XXX – Resultados obtenidos para ensayos de tracción en medio inerte para una velocidad de deformación del orden de 10^{-5} s^{-1} .

Material	Vel def. [s ⁻¹]	T _{rupt.} [s]	Eventos totales	Vel. evento [evento.s ⁻¹]	Amplitud media [V]	Duración media [ms]	T. subida media [ms]
Latón-α Alambre	2,35.10-5	13500	225	0,01	0,93	0,1541	0,0068
AISI 304 Templado	2,35.10-5	18300	244	0,01	0,61	0,1073	0,0076
AISI 304 Sensitizado	2,35.10-5	9000	86	0,01	0,88	0,1674	0,0074
Ag-15Au	2,35.10-5	7000	79	0,01	0,84	2,0157	0,0077
Inconel 600	2,5.10 ⁻⁵ mms ⁻¹	1000000	1202	0,001	Y. Y. Sung [103]		

El proceso de deformación homogénea de los materiales utilizados hace que el proceso de rotura del material por tracción en medio inerte sea, claramente, poco emisor, tal como se observa en las **figuras 71, 73, 76, 77, 80 y 82**. A partir de estos resultados es posible concluir que la respuesta en emisión acústica de los materiales utilizados en el presente trabajo traccionados en medio inerte, puede describirse como una respuesta poco emisora ($< 0,01 \text{ evento.s}^{-1}$) en el número de eventos y con los siguientes valores medios de los parámetros:

- Amplitud: $0,8 \pm 0,1 \text{ V}$
- Duración: $0,61 \pm 0,05 \text{ ms}$
- Tiempo de subida: $0,0074 \pm 0,0003 \text{ ms}$.

4.4 Ensayos de corrosión bajo tensión

Se comparan los registros de la señal de emisión acústica obtenidos para las diferentes morfologías de fisuración por corrosión bajo tensión en los distintos sistemas ensayados con los registros obtenidos en los ensayos realizados en medio inerte. Estas comparaciones se llevan a cabo considerando las mismas condiciones de velocidad de deformación y umbral de detección de la señal. Asimismo, se comparan para un mismo

material los registros de la señal de emisión acústica correspondientes a fisuración transgranular y a fisuración intergranular.

4.4.1 Material: Latón-α

a) NaNO_2 1M –Fisuración transgranular vs. Medio inerte

En la **figura 162** se compara el comportamiento del registro de emisión acústica para los ensayos de tracción efectuados con probetas de alambre de latón-α en solución de NaNO_2 1M a $0,20 V_{\text{enh}}$ y en medio inerte, utilizando una velocidad de deformación de $2,35 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ y un umbral de detección de la señal de 250 mV. Este comportamiento es similar al observado en los ensayos realizados en iguales condiciones electroquímicas pero a una velocidad de deformación de $2,35 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

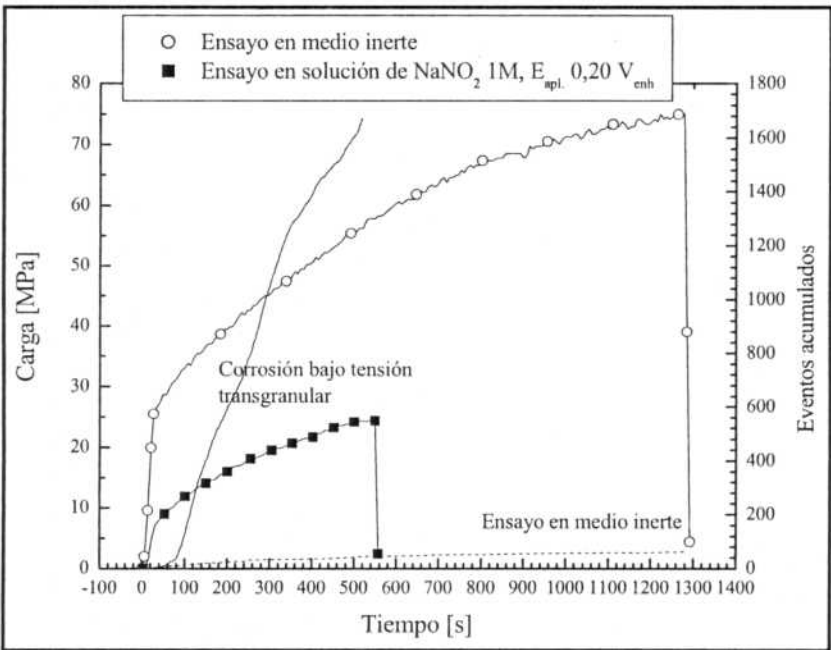


Figura 162 – Comportamiento del registro de la señal de emisión acústica que compara un ensayo en medio inerte con un ensayo con corrosión bajo tensión transgranular, para latón-α en solución de NaNO_2 a un potencial de $0,20 V_{\text{enh}}$
Umbral de detección: 250 mV. Vel. de def. $2,35 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

La conclusión más importante que surge de comparar la respuesta de la señal de emisión acústica durante un ensayo de tracción en medio inerte y otro de corrosión bajo tensión (**figura 162**) es que en presencia del medio corrosivo la actividad acústica es varios órdenes de magnitud más alta que en medio inerte. Además, la rotura final de las probetas se produce en ambos casos por mecanismos similares: es una rotura dúctil con formación de cavidades que crecen hasta que el material, entre cavidades en el plano de la fractura, no soporta la tensión y rompe. Esto significa que la actividad acústica durante la rotura final (valor de amplitud de los eventos cercanos a 0,5 V) es la misma en medio inerte y en medio corrosivo.

En la **figura 163** se comparan los valores del parámetro amplitud media de la señal de emisión acústica obtenidos a partir de los ensayos de corrosión bajo tensión efectuados a diferentes potenciales (**tabla XVIII** – Capítulo 3) para una velocidad de deformación de $2,35 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ y un umbral de detección de 250 mV.

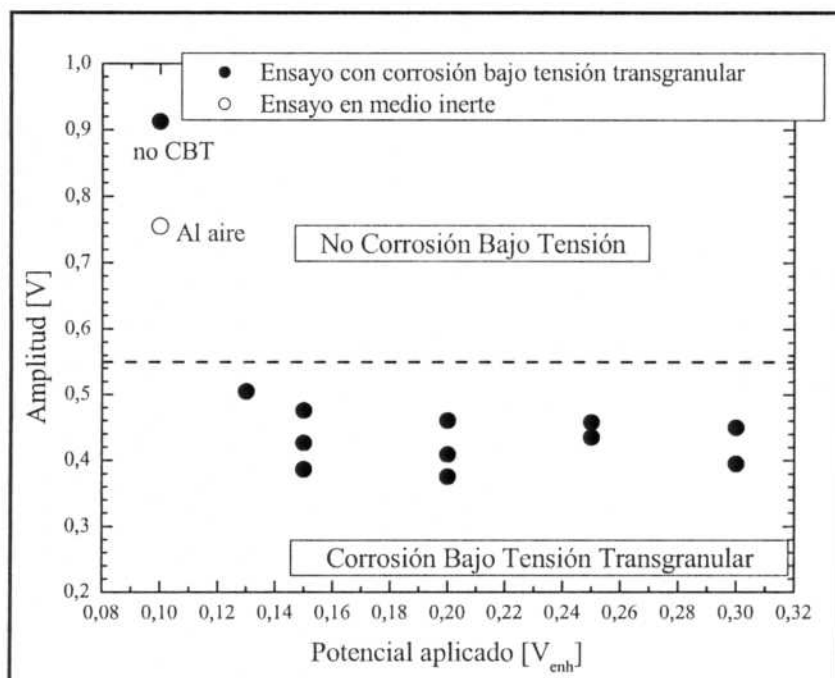


Figura 163 – Efecto del potencial sobre el parámetro amplitud para ensayos de corrosión bajo tensión en alambre de latón- α en solución NaNO_2 1M.

Vel. de def. $2,35 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Umbral de detección 250 mV.

Se observa que cuando se aplica un potencial inferior al potencial crítico de corrosión bajo tensión ($E_{sc} = 0,10V$), la amplitud media de la señal es comparable a la medida en medio inerte. Por otra parte, en el rango de potenciales en el que se detecta corrosión bajo tensión, si bien la actividad acústica es mayor, se produce una disminución en el valor de la amplitud media. El valor más alto de amplitud media obtenido en estas condiciones es $0,55V$.

La **figura 163** muestra asimismo que la amplitud media no varía significativamente con el potencial aplicado en el rango comprendido entre $0,13V_{enh}$ y $0,30 V_{enh}$. Como a velocidad de deformación constante, la velocidad de propagación de las fisuras es función del potencial aplicado [34, 35], esto significa que la amplitud media de la señal de emisión acústica no varía significativamente con la velocidad de propagación de las fisuras.

Respecto a otros parámetros de emisión acústica, las **figura 164a y 164b** muestran los valores medios de duración y tiempo de subida de las señales en función del potencial aplicado en ensayos efectuados a una velocidad de deformación de $2,35 \cdot 10^{-4} s^{-1}$ con un umbral de detección de $250 mV$. Se observa que en aquellos casos en los que la superficie de fractura muestra evidencias de fisuración por corrosión bajo tensión transgranular los valores medios de ambos parámetros son en general más altos que los obtenidos durante la tracción en medio inerte, o en ausencia de corrosión bajo tensión.

En resumen, es posible concluir que cuando el latón- α es susceptible a sufrir fisuración por corrosión bajo tensión transgranular en solución de nitrito de sodio, la respuesta en emisión acústica se caracteriza por tener valores medios de amplitud inferiores a la vez que duración y tiempo de subida de los eventos más altos que los valores obtenidos en ensayo llevados a cabo en medio inerte o en condiciones en las cuales el material no es susceptible a este tipo de fenómeno.

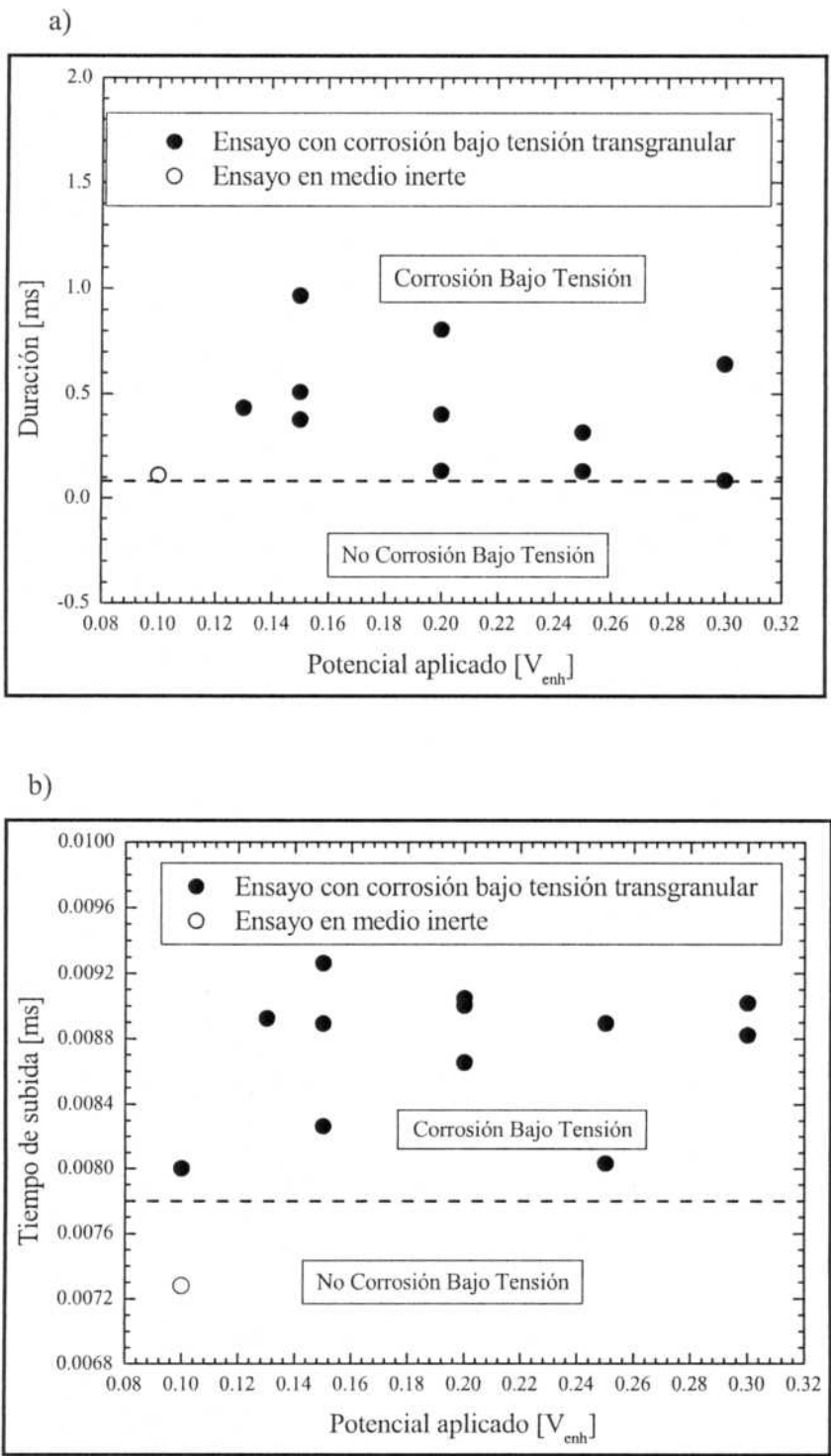
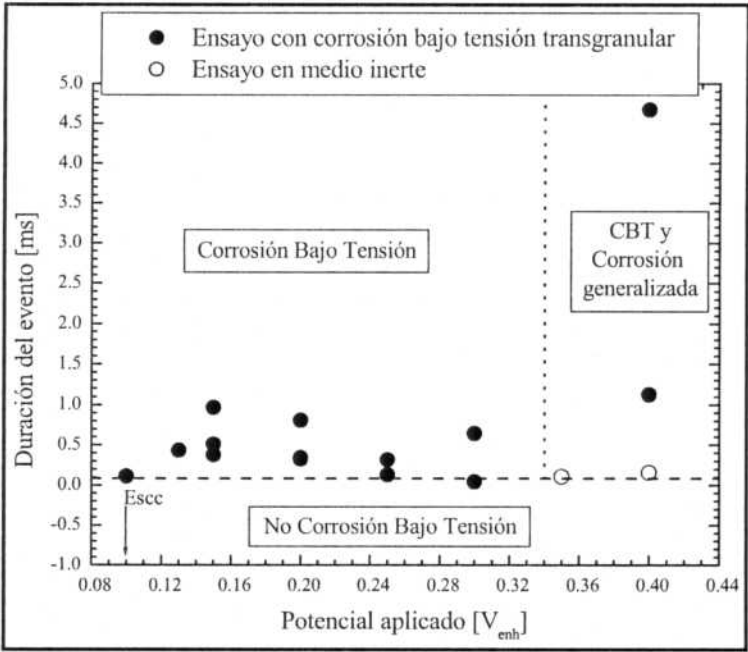


Figura 164 (a y b) – Distribución de los parámetros duración y tiempo de subida en función del potencial para alambre de latón- α en solución de NaNO_2 1M. Vel de def. $2,35 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Umbral de detección 250 mV.

b)



c)

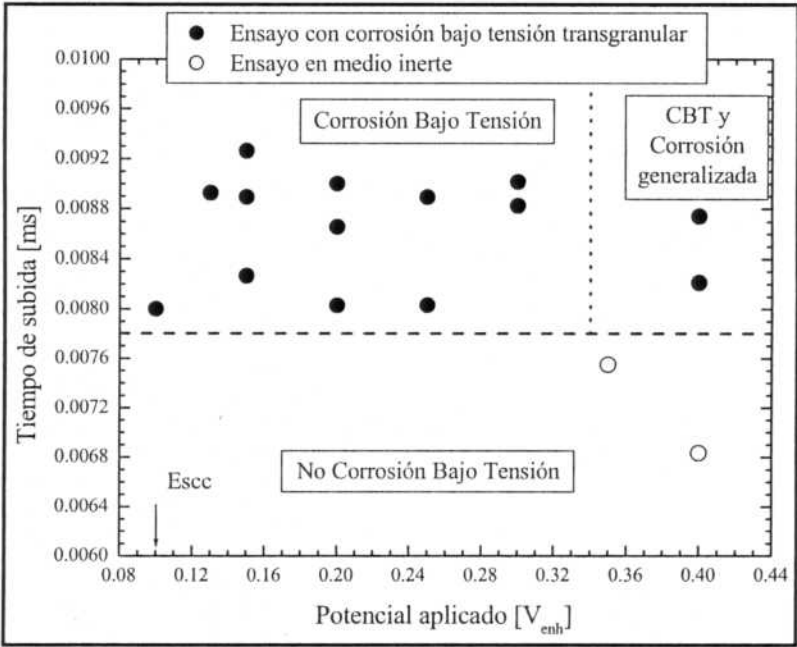


Figura 165 - Distribución de los parámetros amplitud, duración y tiempo de subida obtenidos en alambre de latón- α en solución de NaNO_2 1M.

b) Solución Mattsson – Fisuración intergranular vs. Medio inerte

En la figura 166 se comparan los registros de emisión acústica obtenidos en los ensayos efectuados con probetas de alambre de latón- α en solución de Mattsson a 0 $V_{Cu/Cu^{2+}}$ y en medio inerte, efectuados utilizando una velocidad de deformación de $2,35 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ con un umbral de detección de la señal de 250 mV. Este comportamiento es similar al encontrado en los ensayos llevados a cabo en iguales condiciones electroquímicas pero a velocidad de deformación de $2,35 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

La conclusión más importante que surge al comparar la respuesta de la señal de emisión acústica entre un ensayo de tracción en medio inerte y un ensayo en presencia del medio corrosivo es que cuando se produce fisuración por corrosión bajo tensión intergranular la actividad acústica es del mismo orden de magnitud que la detectada en medio inerte.

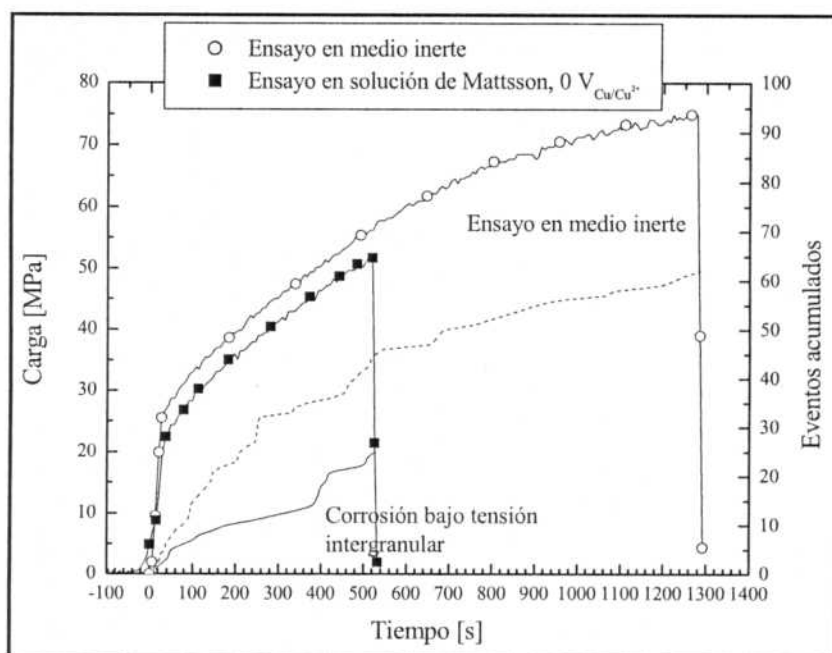


Figura 166 – Comportamiento del registro de la señal de emisión acústica que compara un ensayo en medio inerte con un ensayo con corrosión bajo tensión intergranular, para

latón- α en solución de Mattsson a un potencial de 0 $V_{Cu/Cu^{2+}}$.

Umbral de detección: 250 mV Vel. de def. $2,35 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Además, como en el caso del latón en solución de NaNO_2 1M, la rotura final de las probetas se produce, en ambos casos, por mecanismos similares. Es una rotura dúctil con formación de cavidades que crecen hasta que el material, entre cavidades en el plano de la fractura, no soporta la tensión y rompe. Esto significa que la actividad acústica durante la rotura final (valor de amplitud de los eventos cercanos a 0,5 V) es la misma en medio inerte y en medio corrosivo.

Si bien la actividad acústica es similar durante la fisuración por corrosión bajo tensión intergranular a la respuesta obtenida en medio inerte, cuando se analizan los parámetros característicos de las señales se observa una disminución en los valores de amplitud media y un aumento en el tiempo de subida con respecto a los ensayos en medio inerte. Estas diferencias se muestran en la **figura 167**, en la cual se presentan los valores de ambos parámetros obtenidos en los ensayos realizados a vel. de deformación de $2,35 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. El valor más alto de amplitud media obtenido en estos ensayos fue 0,58V.

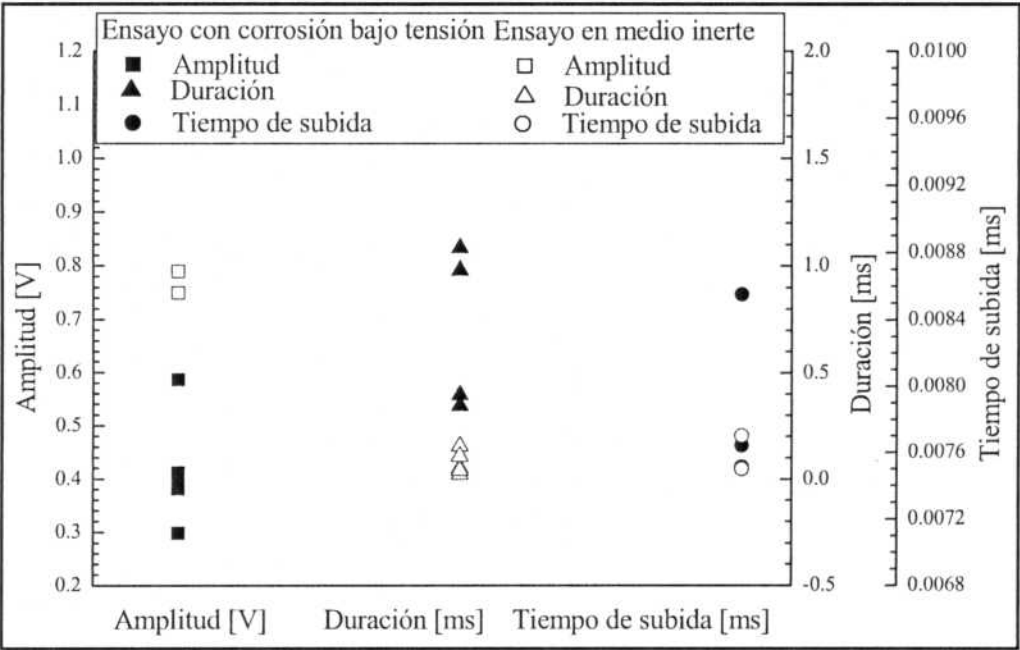


Figura 167 – Distribución de los parámetros amplitud, duración y tiempo de subida obtenidos para alambre de latón- α traccionado en solución de Mattsson a $V_{\text{Cu/Cu}^{2+}}$ y en medio inerte. Vel. de def. $2,35 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Umbral de detección: 250 mV.

Asimismo, en la **figura 167**, se puede observar que cuando se produce fisuración por corrosión bajo tensión se produce un corrimiento de los valores medios del parámetro duración hacia valores más altos.

De la **figura 167**, se concluye que cuando el latón- α sufre fisuración por corrosión bajo tensión intergranular en solución de Mattsson a un potencial de 0 V_{Cu/Cu2+}, la respuesta en emisión acústica se caracteriza por tener valores de amplitud media más baja a la vez que duración media y tiempo de subida y duración más altos que los valores obtenidos en ensayo llevados a cabo en medio inerte.

En la **figura 168** se han representado los valores medios de los parámetros (amplitud, duración y tiempo de subida) obtenidos para latón- α en solución de Mattsson a 0 V_{Cu/Cu2+}, utilizando distintas velocidades de deformación y diferentes geometrías de probetas (**tabla XIX**).

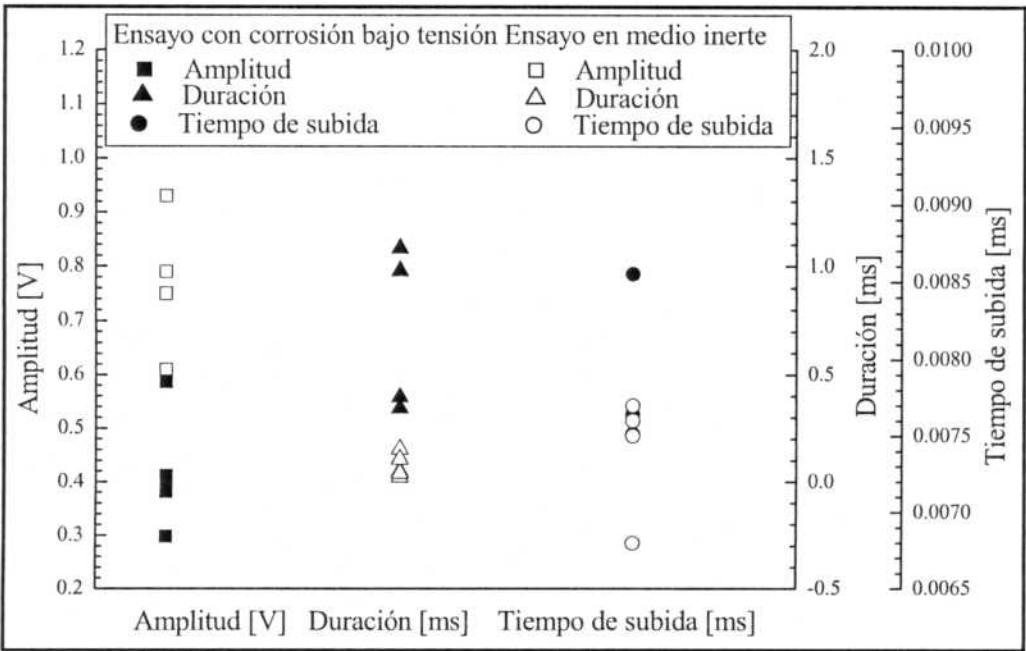


Figura 168 - Distribución de los parámetros amplitud, duración y tiempo de subida obtenidos para alambre de latón- α traccionado en solución de Mattsson a V_{Cu/Cu²⁺} y en medio inerte. Vel. de def. $2,35 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Umbral de detección: 250 mV.

Se observa que las diferentes condiciones experimentales no tienen influencia significativa sobre los valores obtenidos. Esto significa que los valores de los parámetros considerados son independientes de las distintas velocidades de deformación aplicadas y, por lo tanto, de la velocidad de propagación de las fisuras de corrosión bajo tensión intergranular.

c) Fisuración transgranular vs. Fisuración intergranular

En la **figura 169** se comparan los registros de emisión acústica para los ensayos efectuados con probetas de alambre de latón- α en solución de Mattsson a $0\text{ V}_{\text{Cu/Cu}^{2+}}$ y en solución de NaNO_2 1M $E_{\text{apl.}} 0,20\text{ V}_{\text{enh}}$, efectuados en las mismas condiciones de velocidad de deformación $2,35 \cdot 10^{-4}\text{ s}^{-1}$, con un umbral de detección de la señal de 250 mV. Este comportamiento es similar al encontrado en los ensayos realizados bajo iguales condiciones electroquímicas pero a velocidad de deformación de $2,35 \cdot 10^{-5}\text{ s}^{-1}$.

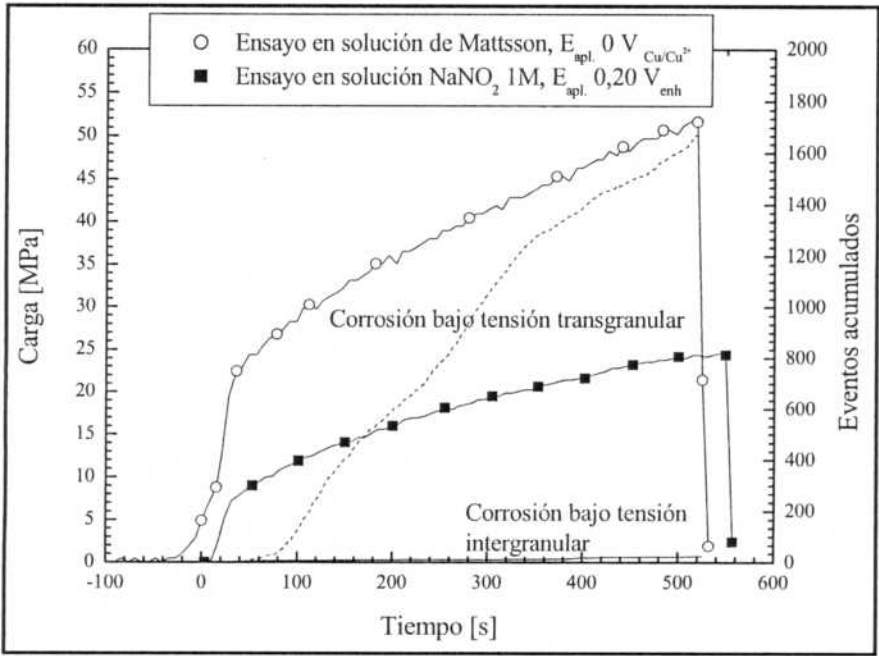


Figura 169 – Comparación de los registros de la señal de emisión acústica para latón- α ensayado en solución de NaNO_2 1M, $E_{\text{apl.}} 0,20\text{ V}_{\text{enh}}$ y en solución de Mattsson a $0\text{ V}_{\text{Cu/Cu}^{2+}}$. Vel de def. $2,35 \cdot 10^{-4}\text{ s}^{-1}$. Umbral de detección: 250 mV.

Una conclusión que surge de la comparación es que cuando la propagación de la fisura es transgranular, la actividad acústica es varios ordenes más alta que cuando la fisura avanza a través de los límites de grano.

Por otra parte, en el gráfico de la **figura 170**, se muestran los valores de los parámetros de emisión acústica (amplitud media, duración y tiempo de subida) obtenidos en los diferentes ensayos en que el latón- α presentó susceptibilidad a corrosión bajo tensión, tanto transgranular como intergranular, sin discriminar la velocidad de deformación utilizada para cada uno de los mismos.

Se observa, que la actividad acústica evaluada a través de los valores medios de los parámetros amplitud, duración y tiempo de subidas no permite distinguir las distintas morfologías de fisuración, así como tampoco es posible discriminar las diferentes velocidades de propagación o la consecuencia de emplear diferentes velocidades de deformación.

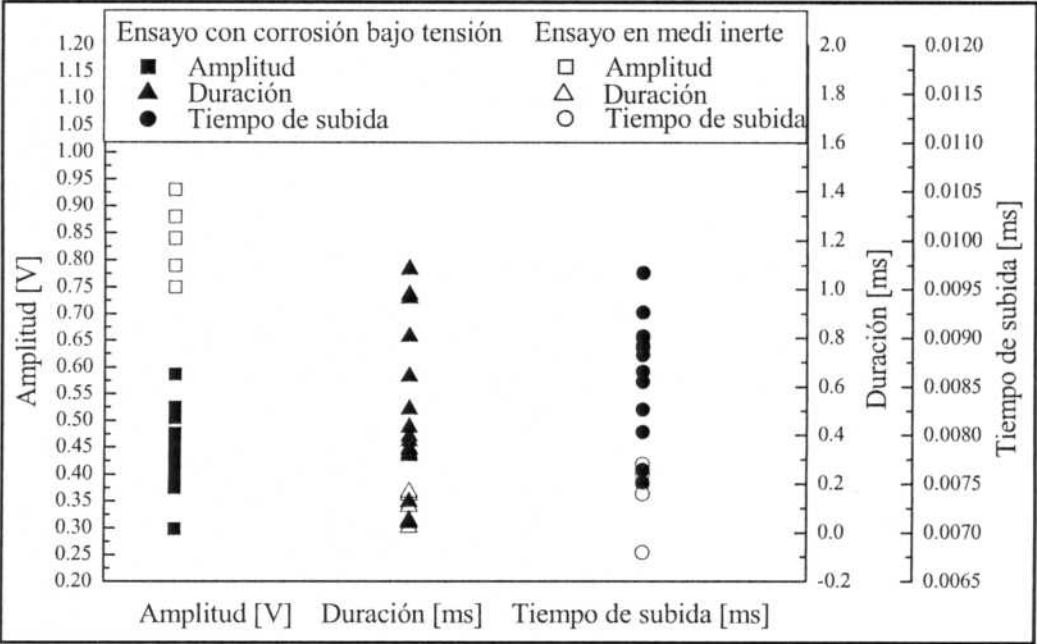
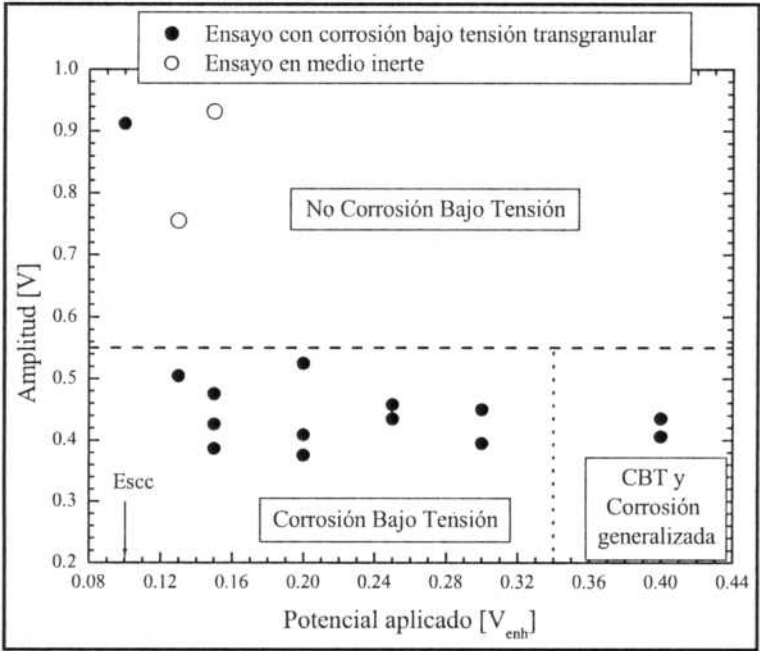


Figura 170 – Distribución de los parámetros de emisión acústica para latón- α ensayado en solución de NaNO_2 1M, $E_{\text{apl.}}$ 0,20 V_{enh} y en solución de Mattsson a 0 $V_{\text{Cu/Cu}^{2+}}$.
Umbral de detacción: 250 mV.

En la **figura 165a, 165b y 165c**, se grafican los valores medios de los parámetros amplitud, duración y tiempo de subida, respectivamente, obtenidos para los diferentes ensayos cuya morfología de fisuración por corrosión bajo tensión era transgranular. Se observa que los valores de los parámetros no presentan diferencias importantes cuando se modifica la velocidad de deformación de los ensayos. En consecuencia, para el latón- α , los valores de los parámetros no están condicionados a las distintas velocidades de deformación aplicadas, al potencial de trabajo y por lo tanto, a la velocidad de propagación de las fisuras por corrosión bajo tensión transgranular.

a)



4.4.2 Material: Acero inoxidable austenítico AISI 304

Todos los ensayos se realizaron en solución HCl 1M + NaCl 1M, con un potencial aplicado de $E_{apl.}$ 0,09 V_{enh} y con un umbral de detección de la señal de emisión acústica de 250 mV.

a) Fisuración transgranular vs. Medio inerte

En la **figura 171** se compara el comportamiento del registro de emisión acústica para los ensayos efectuados con probetas de alambre de acero inox. templado y en medio inerte, efectuados en las mismas condiciones de velocidad de deformación de $2,35 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ y con el mismo umbral de detección. Este comportamiento es similar cuando se comparan los resultados de los ensayos llevados a cabo en iguales condiciones electroquímicas pero a velocidad de deformación de $2,35 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

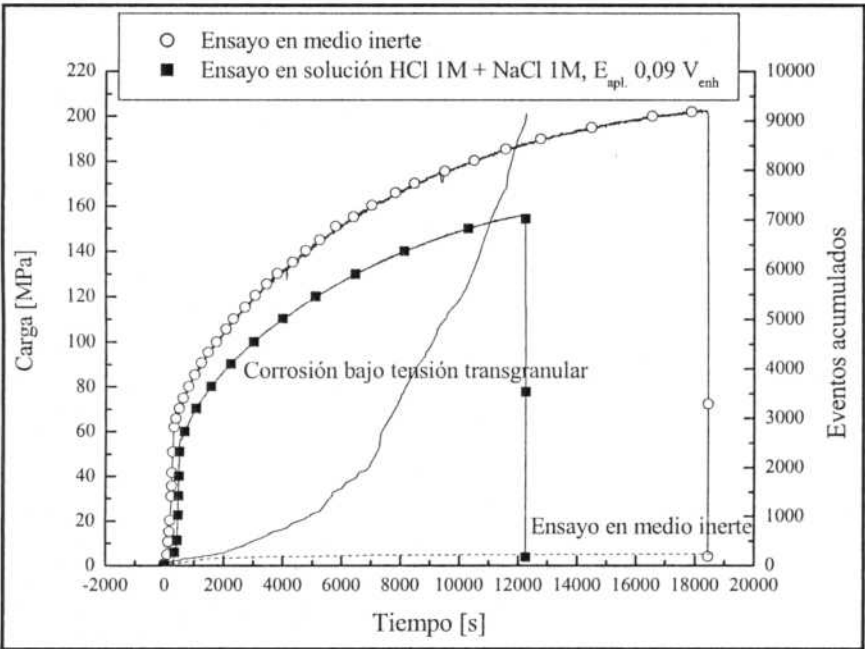
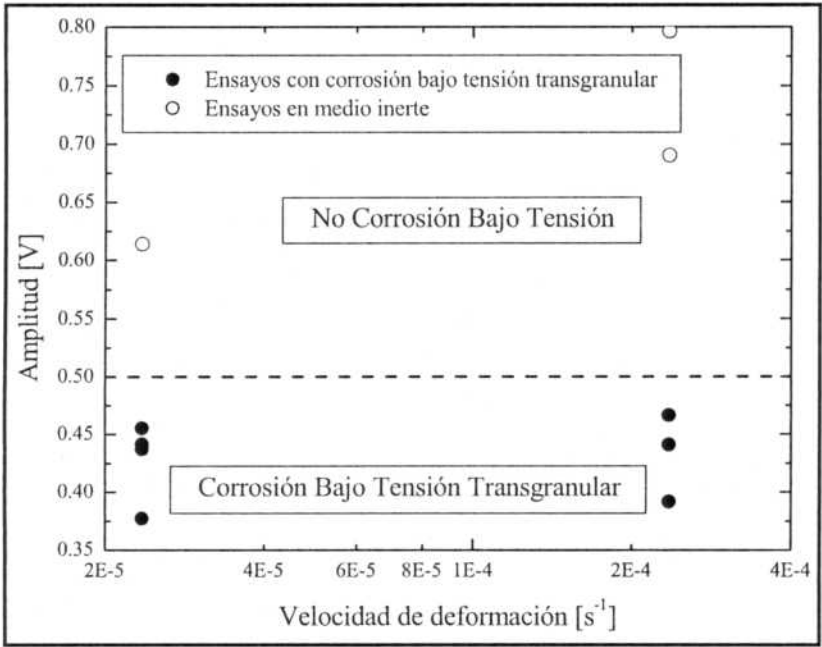


Figura 171 – Comparación del registro de la señal de emisión acústica entre un ensayo en medio inerte y un ensayo con corrosión bajo tensión transgranular para acero inoxidable templado en solución de HCl 1M + NaCl 1M a un potencial de 0,09 V_{enh}
Vel de def. $2,35 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Umbral de detección: 250 mV

La conclusión más importante que surge de comparar la respuesta de la señal de emisión acústica entre un ensayo realizado con acero inoxidable templado en medio inerte y cuando es sometido a condiciones donde es susceptible a sufrir corrosión bajo tensión transgranular (**figura 171**) es que en presencia del medio corrosivo la actividad acústica es aproximadamente cuatro ordenes de magnitud más alta que en medio inerte. Este comportamiento es similar al encontrado cuando se comparó la respuesta en emisión acústica del latón- α en medio inerte y con fisuración transgranular por corrosión bajo tensión (sección §4.4.1.).

Además, no sólo la actividad acústica es mayor durante la fisuración por corrosión bajo tensión transgranular sino que también se observa una disminución en los valores de amplitud media y un aumento en los valores de duración y tiempo de subida con respecto a los ensayos en medio inerte (**figuras 77 y 129** – Capítulo 3). Estas diferencias se muestran en la **figura 172**, en la cual se presentan los valores de los parámetros para las distintas condiciones de ensayo realizados a velocidades de deformación de $2,35 \cdot 10^{-4}$ y $2,35 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

a)



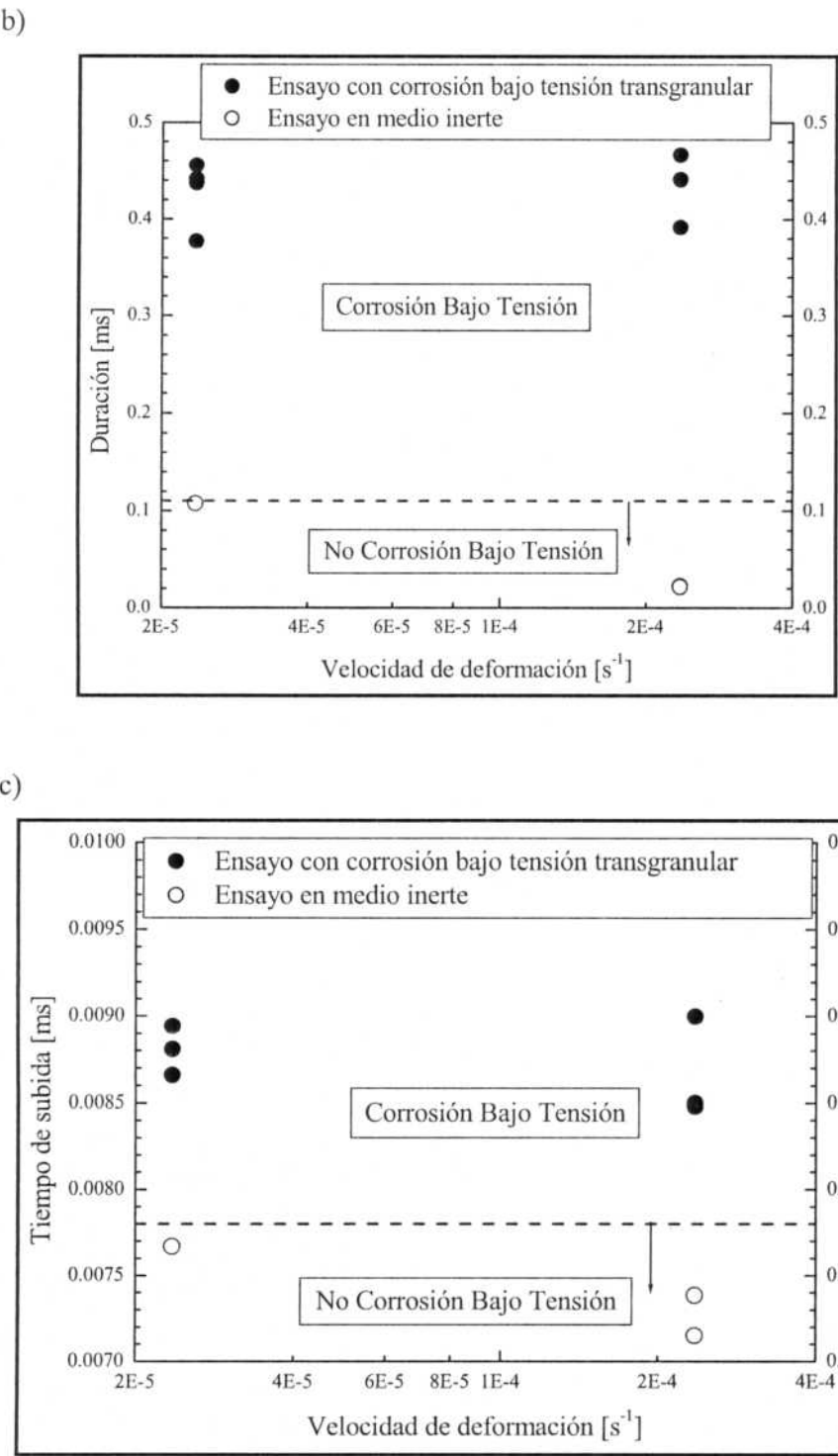


Figura 172 – Distribución de los parámetros amplitud (a), duración (b) y tiempo de subida (c) obtenidos para ensayos de corrosión bajo tensión en alambre de acero inoxidable templado en solución HCl 1M + NaCl 1M. Umbral de detección 250 mV.

El valor más alto de amplitud obtenido en estos ensayos es 0,50 V. Por lo que se concluye que cuando el acero inoxidable AISI 304 templado, es susceptible a sufrir fisuración por corrosión bajo tensión transgranular en solución de HCl 1M + NaCl 1M, la respuesta en emisión acústica tendrá valores de amplitud inferior y tanto duración como tiempo de subida de los eventos mayores a los valores obtenidos en ensayo llevados a cabo en medio inerte o en condiciones donde el material no es susceptible a este tipo de fenómeno (en medio inerte, amplitud: 0,8 V). Estos resultados son similares a los encontrados en la sección §4.4.1 cuando el latón- α sufre fisuración transgranular por corrosión bajo tensión en solución de NaNO₂ 1M.

Además en la **figura 172**, en los valores medios de los parámetros (amplitud, duración y tiempo de subida), no se hace evidente las diferentes condiciones de ensayos a partir de los cuales fueron tomados estos parámetros. De esta forma, los valores de los parámetros no están condicionados a las distintas velocidades de deformación aplicadas y, en consecuencia, a la velocidad de propagación de las fisuras en el acero inoxidable.

b) Sensitizado – Fisuración intergranular vs. Medio inerte

En la **figura 173** se comparan los registros de emisión acústica para los ensayos efectuados con acero inoxidable sensitizado en solución de HCl 1M + NaCl 1M y en medio inerte, efectuados en las mismas condiciones de velocidad de deformación de $2,35 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ y de umbral de detección de la señal de 250 mV. Este comportamiento es similar cuando se comparan los resultados de los ensayos llevados a cabo en iguales condiciones electroquímicas pero a velocidad de deformación de $2,35 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

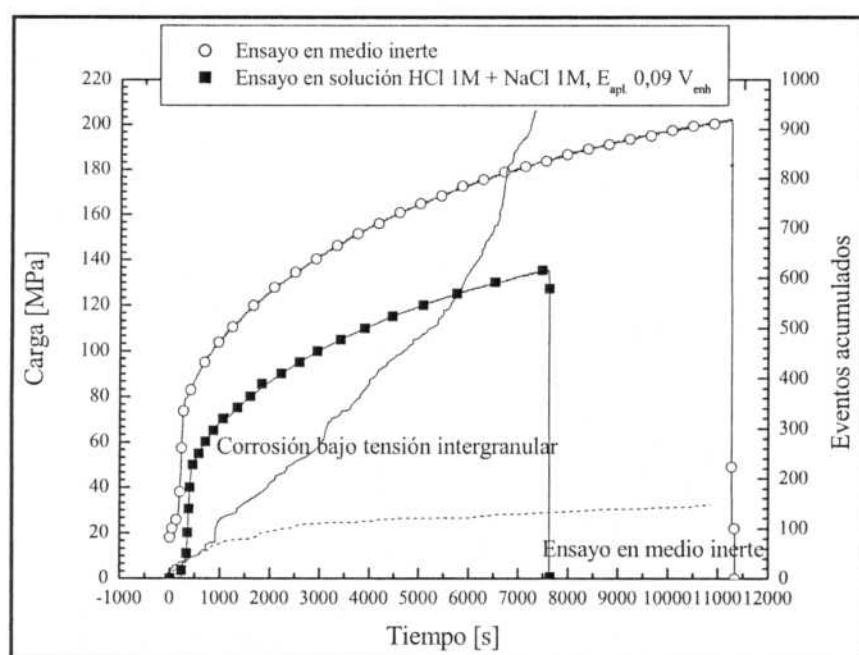


Figura 173 – Comportamiento del registro de la señal de emisión acústica que compara un ensayo en medio inerte con un ensayo con corrosión bajo tensión intergranular.

Vel. de def. $2,35 \cdot 10^{-5} s^{-1}$. Acero inoxidable sensitizado.

La conclusión relevante que surge al comparar la respuesta de la señal de emisión acústica entre un ensayo de acero inox. sensitizado en medio inerte y otro de corrosión bajo tensión intergranular (**figura 173**) es que en presencia del medio corrosivo la actividad acústica es menos que un orden de magnitud más alta que en medio inerte.

Si bien la actividad acústica durante la fisuración por corrosión bajo tensión intergranular es comparable a la respuesta obtenida en medio inerte, se observa una disminución en los valores de amplitud media. Esta diferencia se muestra en la **figura 174**, en la cual se presentan los valores del parámetro amplitud obtenidos en los ensayos realizados a velocidades de deformación de $2,35 \cdot 10^{-4}$ y $2,35 \cdot 10^{-5} s^{-1}$. Se observa que el valor más alto de amplitud obtenido en estos ensayos es 0,50 V. Asimismo, a semejanza de los ensayos en los que se produce fisuración por corrosión bajo tensión transgranular, los valores medios de la duración y del tiempo de subida de los eventos de emisión acústica son más altos que en medio inerte.

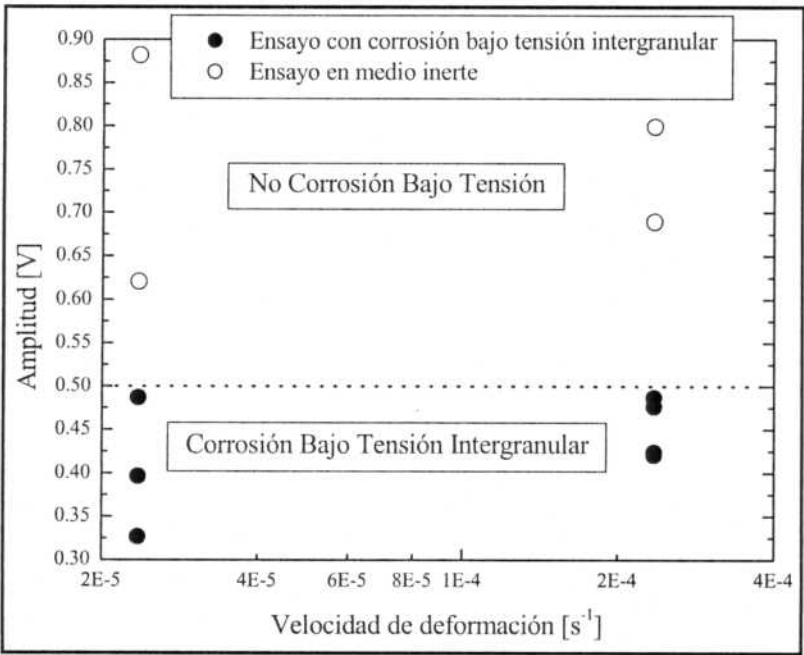
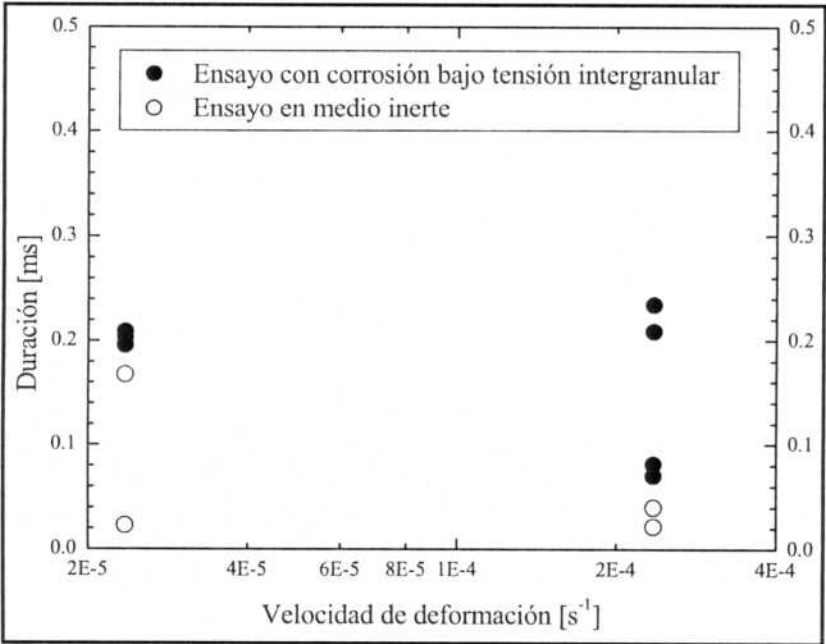


Figura 174 - Parámetro amplitud para ensayos de corrosión bajo tensión en alambre de acero inoxidable templado en solución HCl 1M + NaCl 1M.
Umbral de detección 250 mV.

La **figura 175** muestran la distribución de los valores de estos parámetros, obtenidos a velocidades de deformación de $2,35 \cdot 10^{-4}$ y $2,35 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ y umbral de detección de 250 mV.



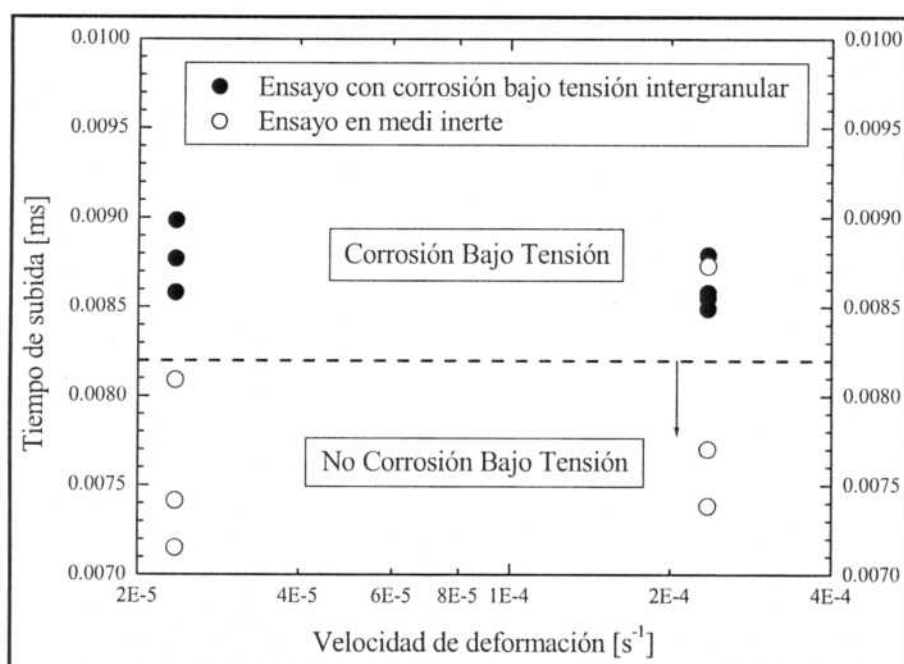


Figura 175 – Distribución de los parámetros duración y tiempo de subida obtenidos en acero inoxidable austenítico sensitizado. Umbral de detección 250mV.

De las **figuras 174 y 175**, se concluye que cuando el acero inox. es susceptible a fisuración por corrosión bajo tensión intergranular en solución de HCl 1M + NaCl 1M, la respuesta en emisión acústica se caracteriza por tener valores de amplitud inferior y duración y tiempo de subida de los eventos mayores a los valores obtenidos durante la tracción en medio inerte. Además, no se observa un efecto significativo de las diferentes condiciones de ensayos a partir de los cuales fueron tomados estos parámetros. Esto significa que, los valores de los parámetros no están condicionados por las distintas velocidades de deformación aplicadas y por lo tanto, por la velocidad de propagación de las fisuras dentro del material.

a) Fisuración transgranular vs. Fisuración intergranular

En la **figura 176** se muestran los registros de emisión acústica obtenidas en los ensayos efectuados con acero inox. templado y sensitizado, efectuados en las mismas condiciones de velocidad de deformación de $2,35 \cdot 10^{-5} s^{-1}$ y de umbral de detección de la señal de 250 mV. Este comportamiento es similar cuando se comparan los resultados de

los ensayos llevados a cabo en iguales condiciones electroquímicas pero a velocidad de deformación de $2,35 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

De la comparación entre la respuesta en emisión acústica para un ensayo con propagación de fisura transgranular y con fisuración intergranular para este material (**figura 176**) se concluye que cuando el avance de la fisura es transgranular, la actividad acústica es por lo menos un orden de magnitud más alta que cuando la fisura avanza entre los granos del material.

Por otra parte, la **figura 177** indica que cuando la actividad acústica es evaluada a través de los valores medios de los parámetros amplitud, duración y tiempo de subidas medios, no es posible distinguir las distintas morfologías de fisuración. Tampoco es posible discriminar las diferentes velocidades de propagación o el efecto de utilizar diferentes velocidades de deformación (**figura 177**).

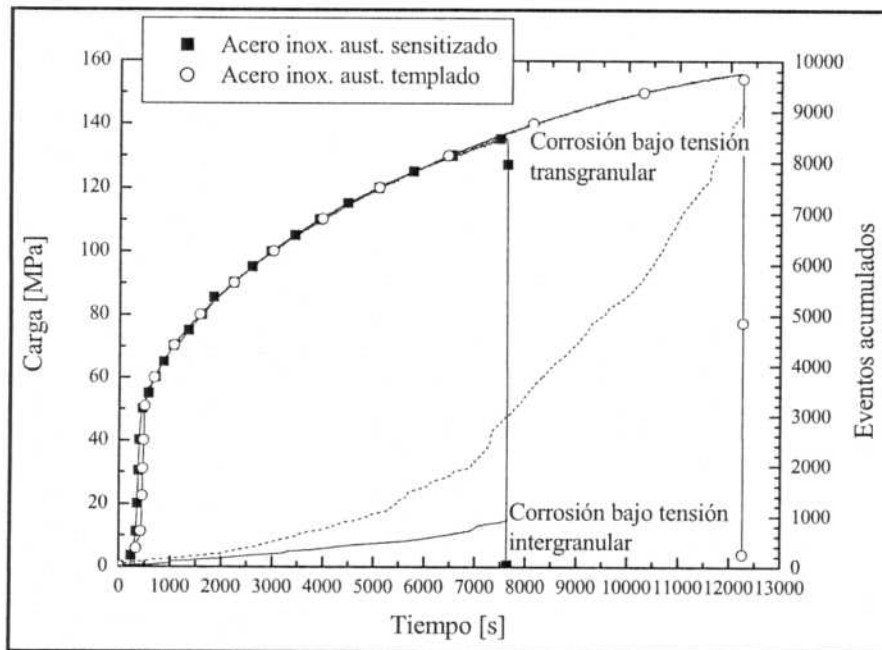
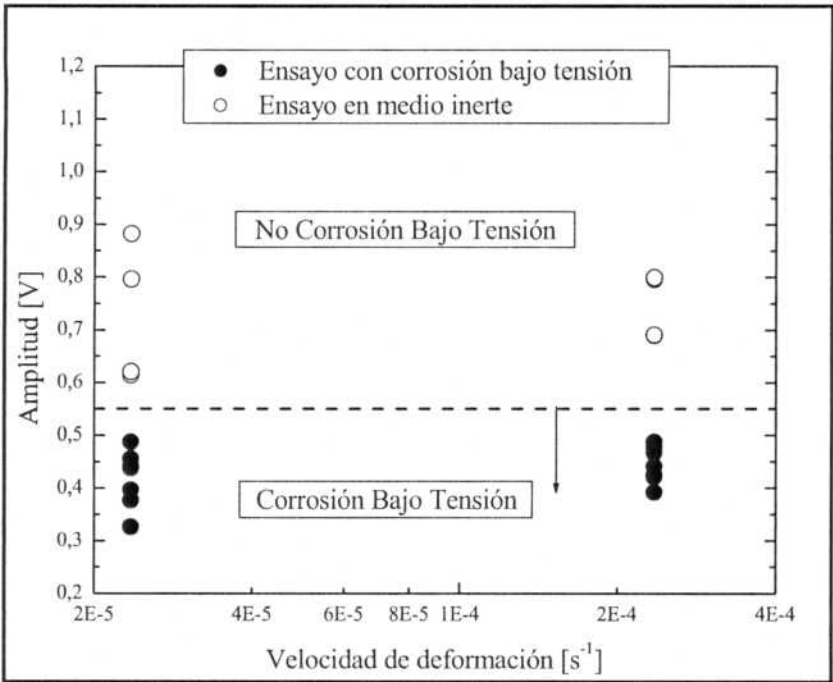
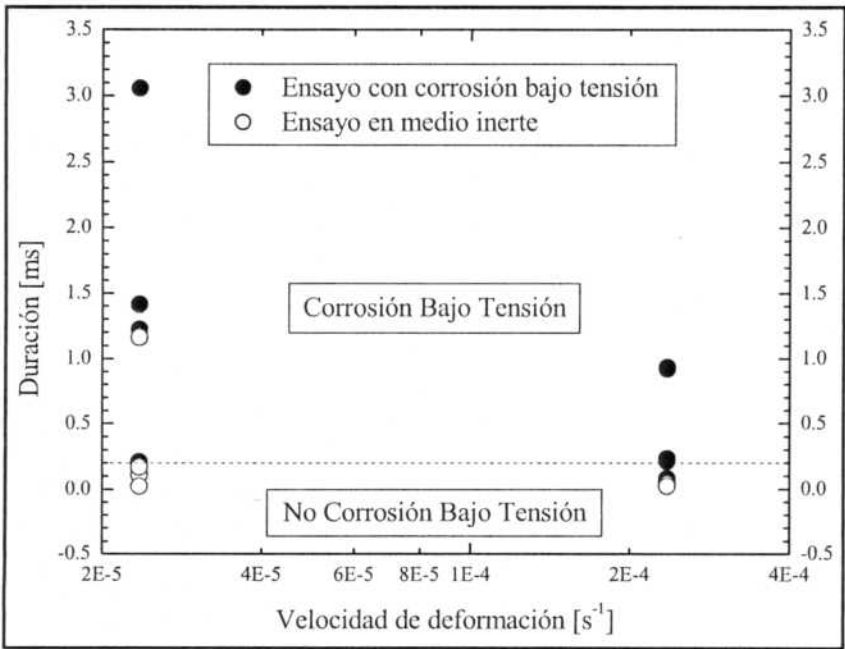


Figura 176 – Comportamiento del registro de la señal de emisión acústica que compara un ensayo con acero templado y sensibilizado en solución de HCl 1M + NaCl 1M a 0,09 V_{enh} . Vel de def. $2,35 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

a)



b)



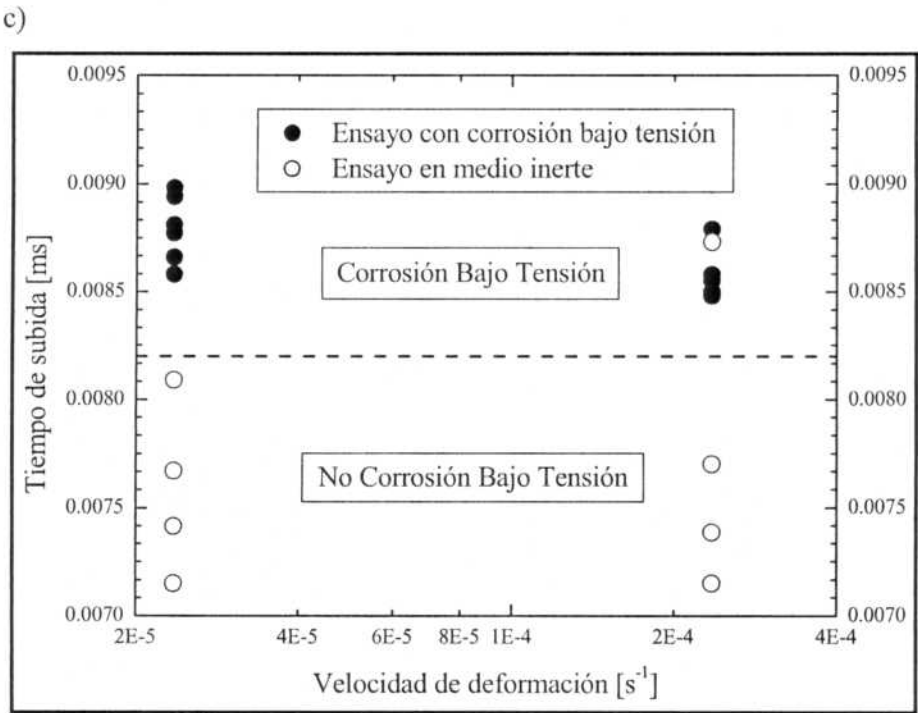


Figura 177 – Distribución de los parámetros de emisión acústica para acero inoxidable austenítico AISI 304.

4.4.3 Material: Aleación Ag-Au

a) Solución KCl 1M y solución HClO₄ 1M – Fisuración intergranular vs. Medio inerte

En la **figura 178** se compara el comportamiento del registro de emisión acústica para los ensayos efectuados con probetas de aleación Ag-15Au en solución de KCl 1M, en solución HClO₄ 1M y en medio inerte, efectuados en las mismas condiciones de velocidad de deformación ($3,52 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) y con el mismo umbral de detección de 250 mV.

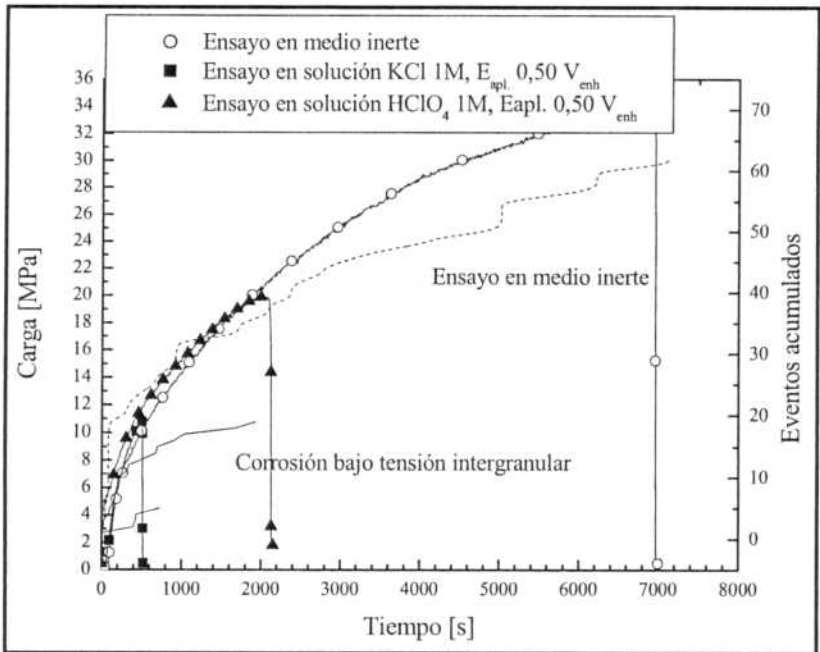


Figura 178 – Comportamiento del registro de la señal de emisión acústica que compara un ensayo en medio inerte con un ensayo con corrosión bajo tensión intergranular.

Vel de def. $3,52 \cdot 10^{-5} s^{-1}$. Aleación Ag-15Au.

Se encuentra que cuando la aleación sufre corrosión bajo tensión intergranular, tanto en solución de KCl como en solución HClO₄, la respuesta en emisión acústica evaluada a través de los eventos acumulados es del mismo orden de magnitud, e incluso inferior, que cuando el material es sometido a tracción en medio inerte.

Como en los casos anteriores, cuando se comparan los parámetros de emisión acústica, obtenidos en dichos ensayos, se encuentra una disminución en los valores de amplitud media y un aumento en los valores medios de duración y tiempo de subida con respecto a los ensayos en medio inerte. Estas diferencias se muestran en la **figura 179**. El valor más alto de amplitud encontrado en estas condiciones es 0,55 V,

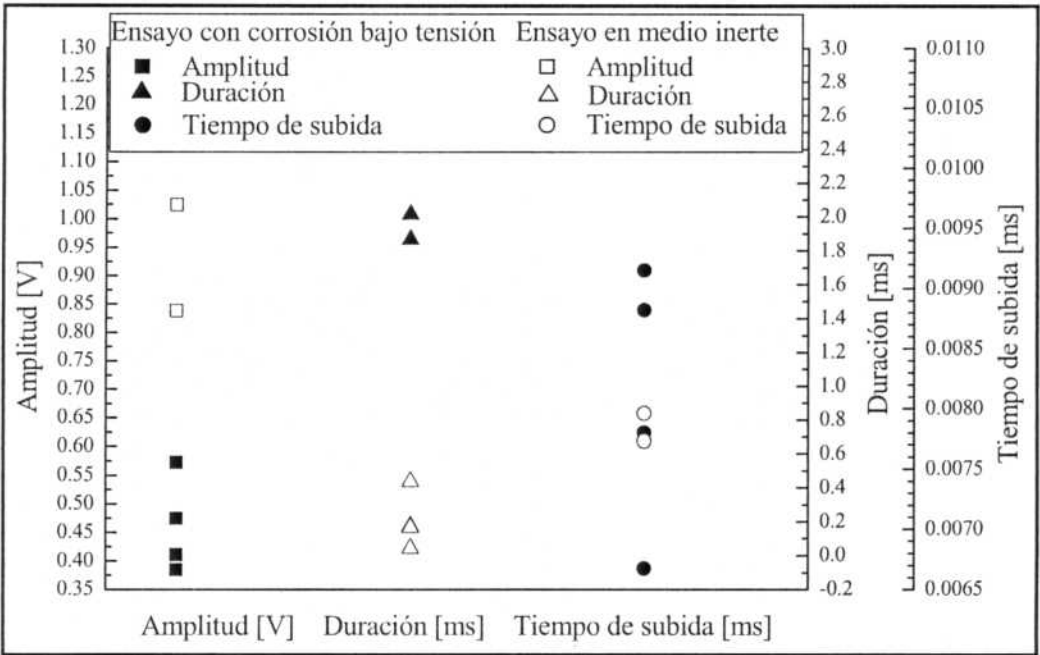


Figura 179 – Parámetro amplitud para ensayos de corrosión bajo tensión en alambre de aleación Ag-15Au en solución KCl 1M y en solución de HClO₄ 1M
Vel de def. $3,52 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Umbral de detección 250 mV.

Por lo que se concluye que cuando la aleación Ag-15Au es sometida a condiciones en las que es susceptible a corrosión bajo tensión intergranular, la respuesta en emisión acústica tiene valores de amplitud media más bajos ($<0,55 \text{ V}$) y valores medios de duración y tiempo de subida más altos que los valores obtenidos en ensayo llevados a cabo en medio.

b) Monocristal Ag-10Au Fisuración transgranular vs. Fisuración intergranular

En la **figura 180** se comparan los registros de emisión acústica para los ensayos efectuados con alambres policristalinos de aleación Ag-15Au y con monocristales de aleación Ag-10Au en solución de KCl 1M, $E_{apl.}$ a $0,50 \text{ V}_{enh}$ y a una velocidad de deformación de $2,35 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. El umbral de detección de la señal fue de 250 mV.

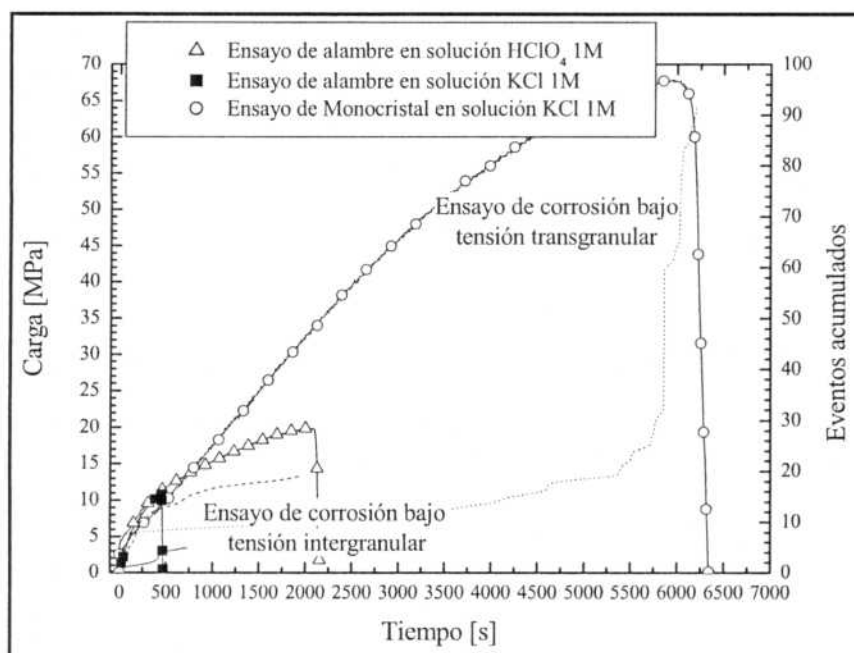


Figura 180 – Comportamiento del registro de la señal de emisión acústica que compara ensayos con monocristal Ag-10Au en solución de KCl 1M con alambre policristalino Ag-15Au en solución de KCl 1M y en HClO_4 . Vel de def. $2,35 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

Esta comparación muestra que, a diferencia de lo observado en los otros sistemas estudiados, no hay diferencias significativas entre el comportamiento en emisión acústica para un alambre policristalino de aleación Ag-15Au, donde la propagación de las fisuras de corrosión bajo tensión es intergranular y la respuesta en emisión acústica de los monocristales, de aleación Ag-10Au, donde la morfología de fisuración es transgranular.

Por otra parte, en la **figura 181**, se observan los distintos comportamientos del registro de la señal de emisión acústica, para los ensayos por corrosión bajo tensión transgranular de materiales policristalinos (latón- α y acero inoxidable AISI templado) y para la aleación monocristalina. Se observa que la actividad acústica registrada durante la propagación de una fisura de corrosión bajo tensión transgranular en un monocristal de aleación Ag-10Au es varios órdenes de magnitud inferior a la actividad acústica asociada a la propagación de una fisura de corrosión bajo tensión transgranular para los materiales policristalinos.

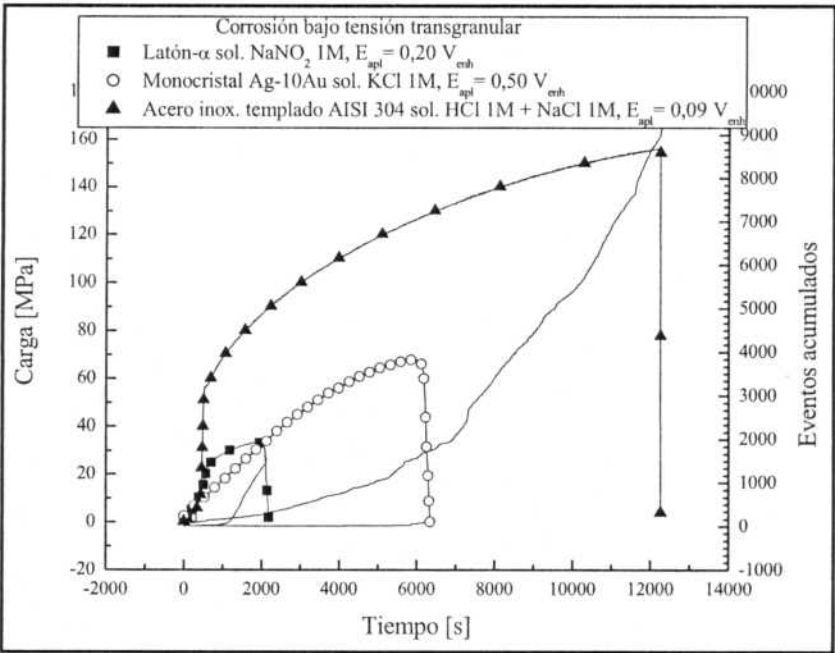


Figura 181 – Comparación del comportamiento de los eventos acumulados de emisión acústica por corrosión bajo tensión transgranular, para una velocidad de deformación del orden de 10^{-5} s^{-1} . Umbral de detección de emisión acústica 250mV.

En la **figura 182**, se grafican, los valores de los parámetros de emisión acústica obtenidos en los ensayos correspondientes a aleaciones Ag-Au, sin diferenciar la solución empleada o las características de la aleación para cada uno de los mismos.

Se encuentra que la actividad acústica evaluada a través de sus parámetros amplitud, duración y tiempo de subidas medios, no permite distinguir las distintas morfologías de fisuración. Tampoco es posible distinguir las diferentes velocidades de propagación obtenidas por el cambio de condiciones electroquímicas (diferentes soluciones y potenciales aplicados).

En la **figura 183**, se comparan los valores de los parámetros de emisión acústica para los ensayos, por corrosión bajo tensión transgranular, cuando el material era policristalino y monocristalino. Se observa que no es posible distinguir características particulares entre los dos conjuntos de parámetros.

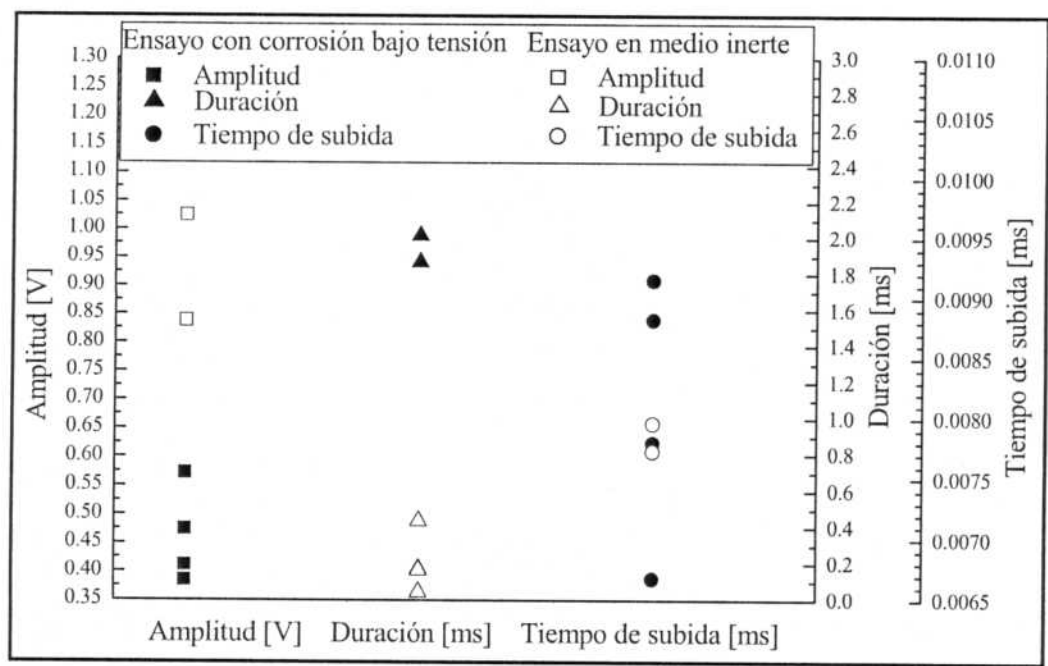


Figura 182 – Distribución de los parámetros de emisión acústica para aleación Ag-15Au y Ag-10Au.

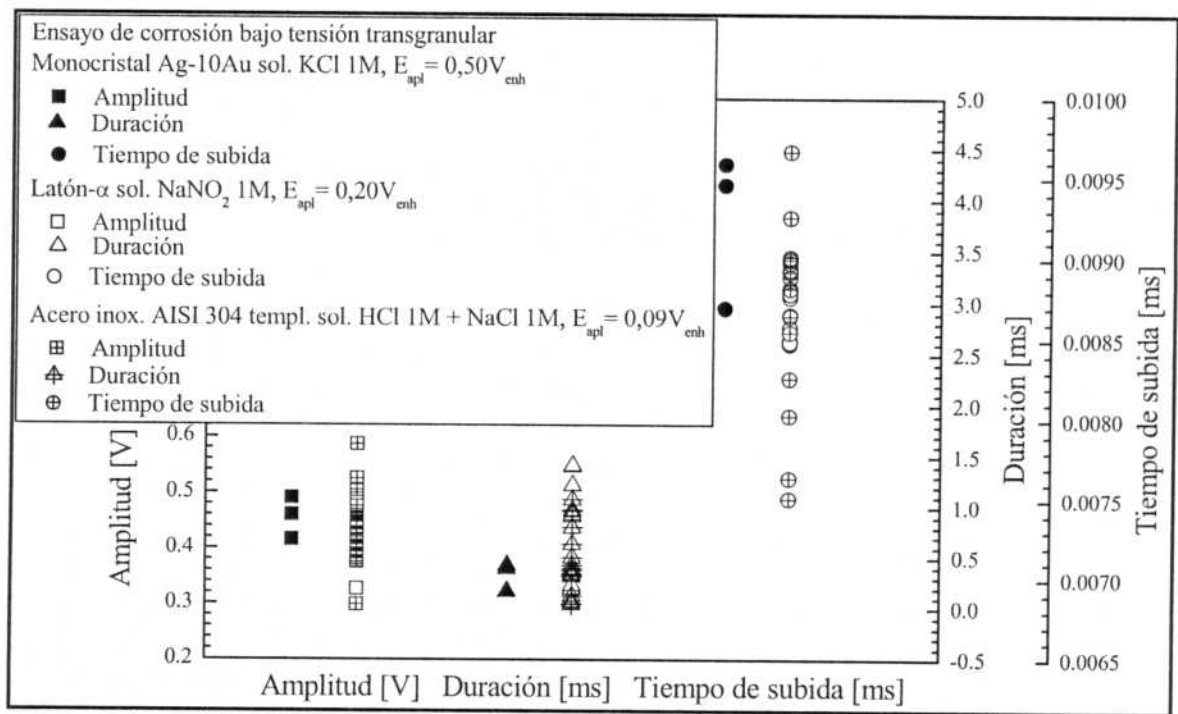


Figura 183 – Comparación de los parámetros de emisión acústica obtenidos en los ensayos de corrosión bajo tensión con morfología de fisuración transgranular, para aleaciones policristalinas y monocristales. Umbral de detección de 250 mV.

4.4.4 Comparación general entre las diferentes morfologías de fisuración

En las secciones previas se discutió para cada material la respuesta en emisión acústica a partir de los ensayos en medio inerte y como respuesta a las diferentes formas de fisuración por corrosión bajo tensión.

Ahora se considerará sólo la morfología de fisuración y la respuesta que tiene en emisión acústica.

En la **figura 184**, se muestran dos conjuntos, correspondientes a los valores medios de los parámetros de emisión acústica obtenidos de los ensayos en medio inerte y los obtenidos para los ensayos de corrosión bajo tensión con morfología de fisuración transgranular.

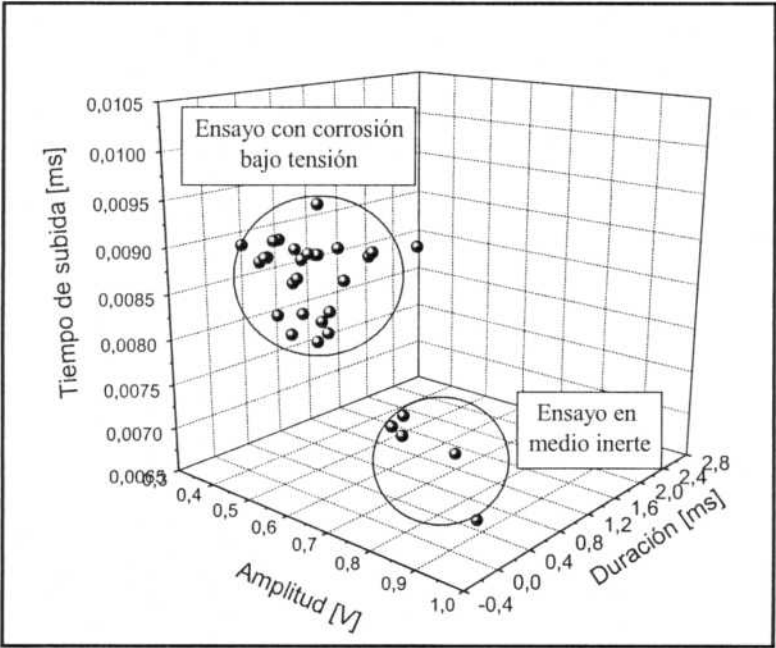


Figura 184 – Parámetros de emisión acústica obtenidos durante los ensayos de corrosión bajo tensión con morfología de fisuración transgranular, para todos los sistemas estudiados. Umbral de detección de 250 mV.

Estos parámetros, sólo se ven afectados por la determinación del umbral de señal de emisión acústica a utilizar. A mayor umbral de detección, mayor valor de amplitud media de la señal de emisión acústica (Capítulo 3).

A partir de la **figura 184** y de lo discutido en las secciones previas, se puede establecer como un valor máximo de amplitud de 0,6 V para todos los ensayos llevados a cabo en condiciones donde la morfología de fisuración por corrosión bajo tensión sea transgranular. Asimismo, para los ensayos en medio inerte, la amplitud media de la respuesta de emisión acústica será superior a 0,7 V (**figuras 163 y 172** – Capítulo 4).

Por lo tanto, es posible caracterizar los diferentes fenómenos discutidos hasta aquí en función de la amplitud media de los eventos de emisión acústica en la forma mostrada en el esquema de la **figura 185**.

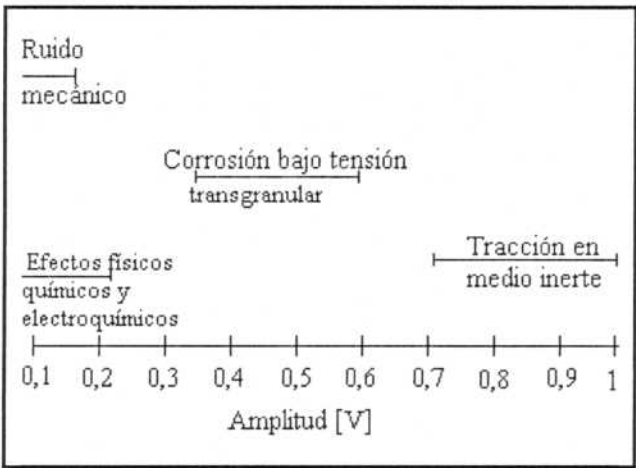


Figura 185 – Esquema sobre la distribución en amplitud de las diferentes fuentes de emisión acústica durante los ensayos en medio inerte y en medio corrosivo.

En los ensayos de corrosión bajo tensión con morfología transgranular sobre materiales policristalinos y para cualquier condición de ensayo (geometría de probeta, solución empleada o potencial aplicado) la conclusión más evidente es que la actividad acústica es por lo menos un orden de magnitud más alta que la registrada en los mismos ensayos realizados en medio inerte. A partir de las **figuras 161 y 170**, se esquematiza la

tendencia general observada para un ensayo con morfología transgranular y un ensayo realizado en medio inerte (**figura 186**).

Cuando el camino de la fisura de corrosión bajo tensión es intergranular, la cantidad de eventos obtenidos como respuesta de emisión acústica es del mismo orden de magnitud que la respuesta de los ensayos en medio inerte. Esta observación comprende cualquier geometría de probeta, solución empleada o potencial aplicado. A partir del comportamiento observado en las **figuras 165, 173, 178 y 180**, es posible hacer un esquema representando la tendencia general observada en los ensayos con corrosión bajo tensión intergranular y los ensayos realizados en medio inerte (**figura 187**).

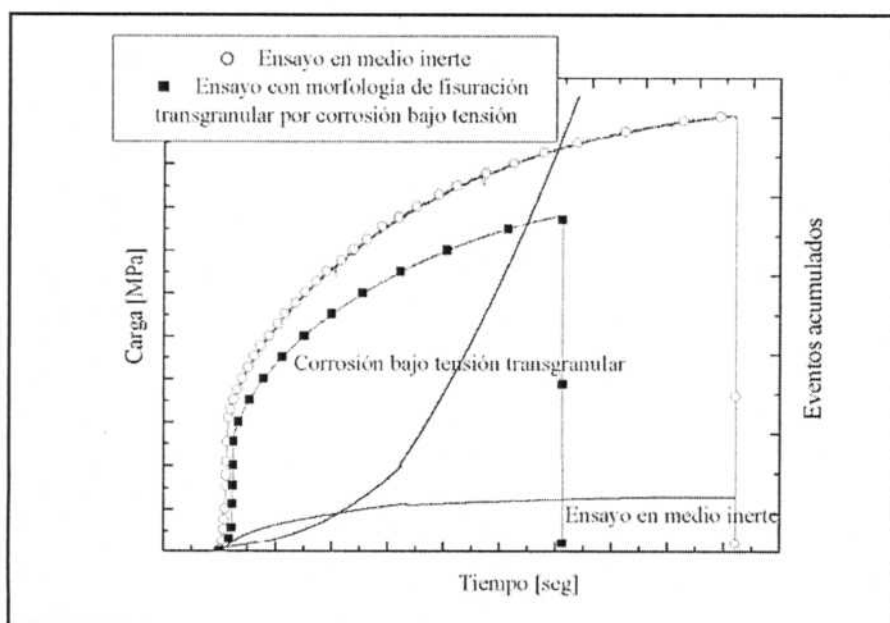


Figura 186 - Comportamiento esquemático típico que compara un ensayo en medio inerte en comparación con un ensayo con corrosión bajo tensión transgranular.

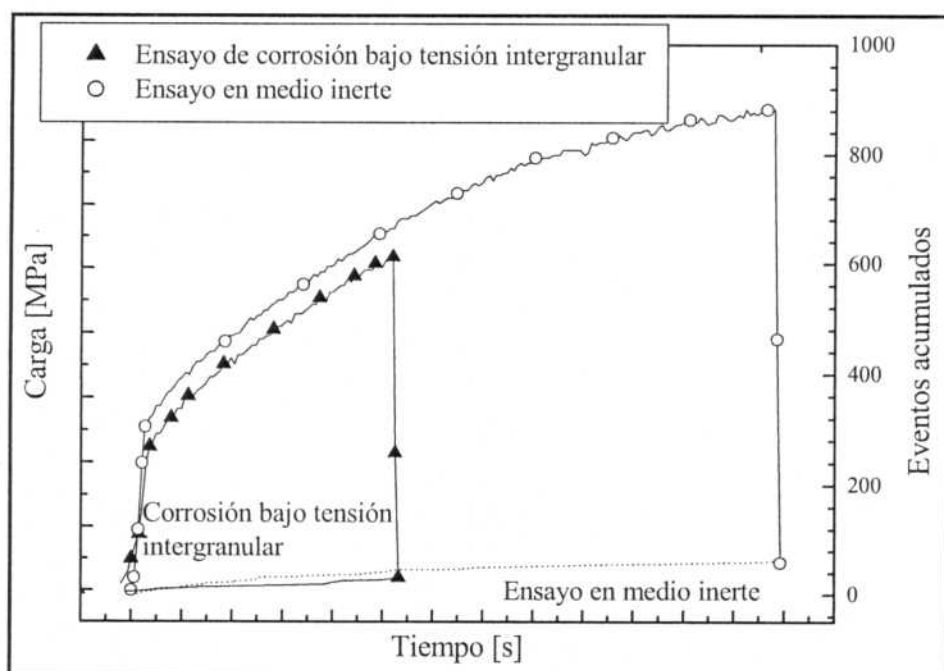


Figura 187 – Comportamiento esquemático típico que compara un ensayo en medio inerte con un ensayo con corrosión bajo tensión intergranular.

Si bien la actividad acústica registrada en los ensayos de corrosión bajo tensión intergranular no muestra un comportamiento diferente a la registrada en los ensayos llevados a cabo en medio inerte, se ha señalado en las secciones previas que se observa una disminución en los valores medios de la amplitud y un aumento de la duración y del tiempo de subida respecto a los mismos parámetros obtenidos de los registros para los ensayos en medio inerte.

En la **figura 188**, se muestran dos conjuntos, correspondientes a los valores medios de los parámetros de emisión acústica obtenidos de los ensayos en medio inerte y los obtenidos para los ensayos de corrosión bajo tensión con morfología de fisuración intergranular. Estos parámetros, sólo se ven afectados por la determinación del umbral de la señal de emisión acústica a utilizar. A mayor umbral de detección, mayor valor de amplitud media de la señal de emisión acústica (**tablas XI – XXVI**, Capítulo 3).

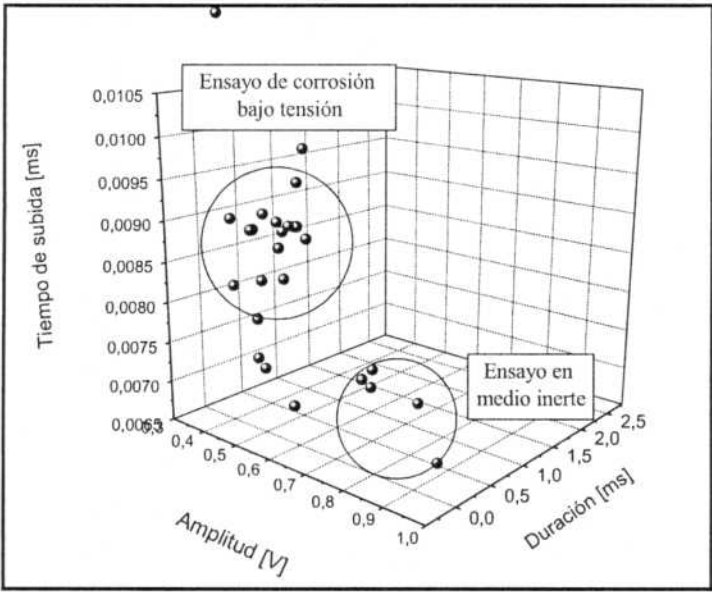


Figura 188 – Parámetros de emisión acústica obtenidos durante los ensayos de corrosión bajo tensión con morfología de fisuración intergranular, para todos los sistemas estudiados. Umbral de detección de 250 mV.

A partir de la **figura 188** y de lo discutido en las secciones previas, se puede establecer para todos los ensayos llevados a cabo en condiciones donde la morfología de fisuración por corrosión bajo tensión sea intergranular un valor máximo de amplitud de 0,60 V a la vez que para los ensayos en medio inerte, la amplitud media de la respuesta de emisión acústica será superior a 0,7 V (**figuras 164 y 173** – Capítulo 4).

Completando el esquema de la **figura 185**, y a modo de resumen, se agrega al mismo el valor del parámetro amplitud media de la señal de emisión acústica correspondiente a la propagación de una fisura de corrosión bajo tensión intergranular. (**figura 189**).

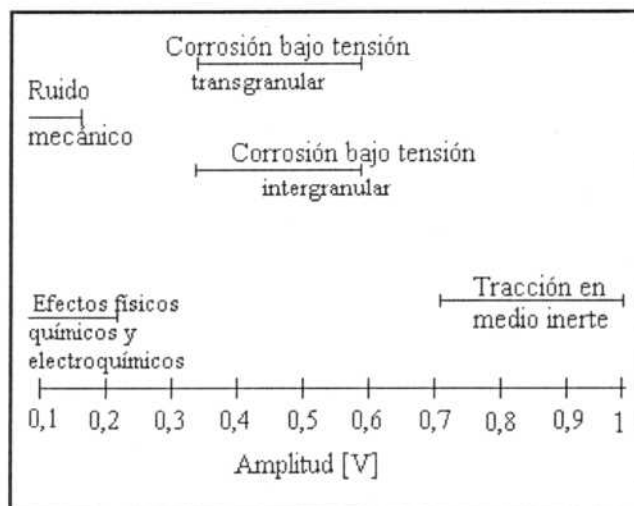


Figura 189 – Esquema sobre la distribución en amplitud de las diferentes fuentes de emisión acústica durante los ensayos en medio inerte y en medio corrosivo.

4.5 Conclusiones parciales

De los resultados discutidos hasta aquí se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- 1) La respuesta en emisión acústica obtenida cuando los materiales utilizados en el presente trabajo rompen en forma dúctil (tracción en medio inerte), se puede caracterizar como una respuesta poco emisora, siendo la velocidad de eventos de emisión acústica inferior a $0,01 \text{ evento.s}^{-1}$ y el valor del parámetro amplitud superior a 0,7 V.
- 2) En las condiciones experimentales utilizadas en el presente trabajo fue posible separar las señales de emisión acústica provenientes de los ensayos de corrosión bajo tensión de las señales de emisión acústica generadas por otros procesos que pueden ocurrir simultáneamente (corrosión localizada, disolución del metal, desarrollo de picaduras, ruptura de películas superficiales, evolución de burbujas) a través de la selección del umbral de detección de la misma ($> 175\text{V}$).

- 3) Para los sistemas medio/aleación estudiados, no se registraron señal de emisión acústica durante la medición del potencial a circuito abierto utilizando un umbral de detección de 250 mV.
- 4) En las condiciones experimentales utilizadas en el presente trabajo, la actividad acústica registrada durante la propagación de una fisura de corrosión bajo tensión transgranular en una aleación policristalina es varios ordenes de magnitud más alta que la actividad acústica registrada durante un ensayo de tracción en medio inerte.
- 5) En las condiciones experimentales utilizadas en el presente trabajo, el valor medio del parámetro amplitud de las señales de emisión acústica registradas durante la propagación de una fisura de corrosión bajo tensión transgranular en una aleación policristalina es inferior al de las señales registradas en ensayos en medio inerte. Por el contrario, los valores medios de los parámetros duración y tiempo de subida de la señales son más altos que los de las señales registradas en ensayos en medio inerte..
- 6) En las condiciones experimentales utilizadas en el presente trabajo, la actividad acústica registrada durante la propagación de una fisura de corrosión bajo tensión intergranular es del mismo orden de magnitud que la actividad acústica registrada durante un ensayo de tracción en medio inerte.
- 7) En las condiciones experimentales utilizadas en el presente trabajo, el valor medio del parámetro amplitud de las señales de emisión acústica registradas durante la propagación de una fisura de corrosión bajo tensión intergranular es inferior al de las señales registradas en ensayos en medio inerte. Por el contrario, el valor medio de los parámetros duración y tiempo de subida de la señales son más altos que los de las señales registradas en ensayos en medio inerte.
- 8) En las condiciones experimentales utilizadas en el presente trabajo, la actividad acústica registrada durante la propagación de una fisura de corrosión bajo

tensión transgranular en una aleación policristalina es varios ordenes de magnitud más alta que la actividad acústica registrada durante la propagación de una fisura de corrosión bajo tensión transgranular en una aleación monocristalina.

- 9) Los valores medios de los parámetro amplitud, duración y tiempo de subida de las señales de emisión acústica registradas durante la propagación de una fisura de corrosión bajo tensión transgranular en una aleación policristalina son comparables a los de las señales registradas durante la propagación de una fisura de corrosión bajo tensión transgranular en una aleación monocristalina.
- 10) Los valores medios de los parámetros de las señales de emisión acústica registradas durante la propagación de una fisura de corrosión bajo tensión transgranular no tienen diferencias significativas con los correspondientes a las señales registradas durante la propagación de una fisura de corrosión bajo tensión intergranular.
- 11) Los valores medios de los parámetros amplitud, duración y tiempo de subida de las señales de emisión acústica registradas durante la propagación de fisuras de corrosión bajo tensión, intergranulares o transgranulares, no están condicionados por las distintas velocidades de deformación aplicadas, por el potencial de trabajo y por lo tanto, por la velocidad de propagación de las fisuras.

4.6 Aplicación de métodos estadísticos en emisión acústica

4.6.1 Test de Hipótesis

El testeo de hipótesis consiste en hacer una suposición sobre una hipótesis estadística (H). La hipótesis considerada como verdadera se llama “Hipótesis Nula (H_0)” que induce a otra hipótesis contradictoria, llamada “Hipótesis Alternativa (H_a)”.

A continuación se resumirán los lineamientos generales para aplicar una “*Prueba de Hipótesis (PH)*”:

- a) Se debe enunciar la hipótesis que hay que probar.
- b) Se adopta un grado de riesgo de concluir erróneamente que H es falsa, con base en la evidencia suministrada por la muestra. Tal riesgo, enunciado en forma de probabilidad, se denota por α y se conoce como *el nivel de significación* del contraste de hipótesis. Los valores frecuentemente usados son: 0,10; 0,05 y 0,01. Por ejemplo, si se decide aceptar un riesgo de 0,05, significa que se acepta una probabilidad de 0,05 de equivocarse al afirmar la hipótesis.
- c) Se toma una decisión respecto de H .

La formulación matemática de este Test se desarrolla en el Apéndice A1.

Una forma de enunciar el resultado del análisis de una PH , consiste simplemente en decir si la H_0 fue rechazada para un nivel de significación especificado. Por lo que, el resultado del test así expresado, depende intrínsecamente del valor del nivel de significación. Por lo tanto, si un observador, necesita tomar otro valor de α , deberá realizar nuevamente el test de comprobación de la hipótesis para ese nuevo valor de nivel de significación

Entonces, se define un valor de P-Value como el mínimo nivel de significación en el que la H sería rechazada, cuando se aplica una PH a la muestra de una población. Una vez determinado el P-Value, la conclusión para un nivel α particular resulta de comparar el valor P con α :

- Si $P\text{-Value} \leq \alpha \Rightarrow$ rechazar H al nivel α , entonces el Test es Significativo (S).
- Si $P\text{-Value} \geq \alpha \Rightarrow$ aceptar H al nivel α , entonces el Test es No Significativo (NS).

Una vez calculado el P-Value, la comparación con α no depende del tipo de prueba que se haya utilizado.

4.6.2 Ley potencial

Otra forma de caracterizar un fenómeno a través de la respuesta en emisión acústica es por medio de la distribución del parámetro amplitud, la cual es característica del proceso en sí (Apéndice A3).

Los datos experimentales de amplitud de emisión acústica con frecuencia se aproximan a una distribución dada por el modelo de la ley de la potencial (*“Power law model”*), expresada matemáticamente como [136]:

$$n(a) = \left(\frac{a}{a_0} \right)^{-b} \quad (11)$$

donde:

$n(a)$ es una función que se define como la fracción de la población de la emisión cuyos picos de amplitud exceden el valor de a ,

a_0 es la menor amplitud detectable (nivel de umbral) y

b es el exponente que caracteriza la distribución de la amplitud.

Como la distribución de la amplitud está vinculada con el proceso que genera la emisión acústica, la igualdad en la distribución de amplitudes indica que la señal es generada por el mismo mecanismo.

4.6.3 Análisis estadístico de la amplitud de los eventos registrados en ensayos electroquímicos

4.6.3.1 Test ANOVA

Sobre el conjunto de datos obtenidos durante el transcurso de los ensayos estáticos (Capítulo 3, §3.1), se realizó un análisis estadístico del parámetro amplitud de los eventos.

Se seleccionó el conjunto de datos obtenidos a partir de los sistemas:

-Latón en solución NaNO_2 1M, $E_{\text{apl.}}$ 0,20 V_{enh} y

-Latón en solución de Mattsson, $E_{\text{apl.}}$ 0 $V_{\text{Cu/Cu}^{2+}}$,

adquiridos con un umbral de 125 mV (umbral donde el conjunto de datos era más numeroso). Se calcularon las medias del parámetro amplitud junto con las desviaciones standard, obteniéndose los resultados que se muestran en la **figura 190**:

A fin de poder establecer un patrón de distribución o comportamiento para el parámetro amplitud, se realizó una comparación entre los dos conjuntos mediante el Test de ANOVA (Test de Análisis de las Varianzas). La hipótesis de este test es comprobar la igualdad de las medias entre los dos grupos. La verificación de esta igualdad, implica que los datos de los conjuntos analizados pertenecen a la misma población y que no es posible establecer diferencias significativas entre ambos.

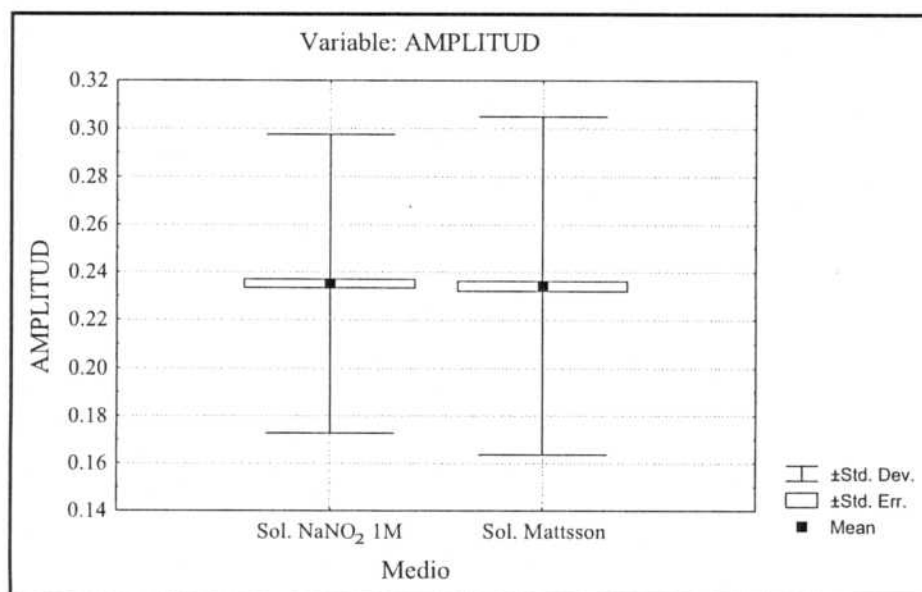


Figura 190 – Diagrama en cajas de la media de la amplitud y su desviación standard, para los datos registrados con un umbral de 125 mV.

El análisis de ANOVA parte de las siguientes premisas (ver desarrollo matemático en Apéndice A1):

a) Cada grupo a analizar debe tener una distribución normal,

- b) Todos los grupos deben ser homogéneos (debe haber igualdad entre las varianzas).

Para el análisis, la cantidad de datos en cada uno de los dos grupos extraídos anteriormente, fue de 1200 elementos,

a) Comprobación de la Distribución Normal

En la **figura 191** se muestra, en un gráfico de barras, la distribución de la amplitud para el grupo de datos observados en el sistema latón- α en solución de NaNO_2 1M, y con línea la normalidad esperada.

La desviación de la normalidad de una distribución se caracterizó por el Test de Kolmogorov-Smirnov (K-S) (Apéndice A2). El resultado de este test debe ser menor a 0,01 para indicar que la distribución analizada es normal. Para los datos obtenidos en solución de NaNO_2 , el resultado fue 0,032, por lo tanto no se comprobó la normalidad de la distribución de la amplitud de los datos obtenidos de los ensayos estáticos en solución de nitrito de sodio.

El valor del parámetro de K-S encontrado para los datos obtenidos en los ensayos con solución de Mattsson fue de 0,146 (**figura 192**), por lo tanto como en el caso anterior tampoco se comprobó la normalidad en la distribución de los datos.

De la estadística matemática, se pueden extraer herramientas utilizadas para mejorar e intentar la normalidad de un conjunto de datos. Una de estas herramientas consiste en tomar el logaritmo neperiano de los datos en estudio [128].

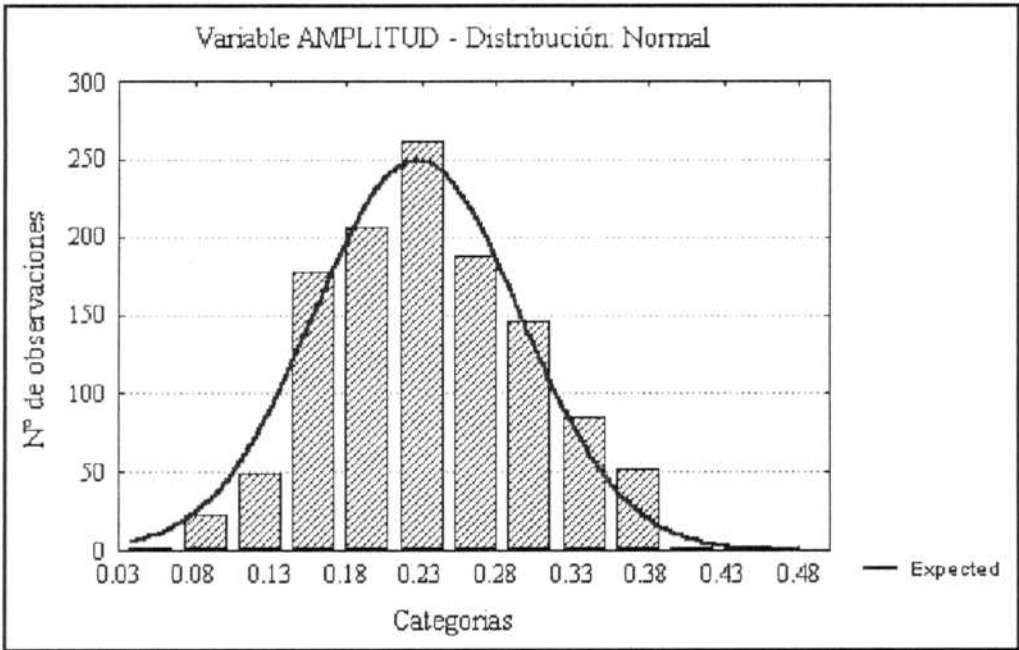


Figura 191 – Distribución de la amplitud obtenida con un umbral de 125 mV para el sistema latón- α en solución NaNO_2 1M, $E_{\text{apl.}}$ 0,20 $V_{\text{enh.}}$

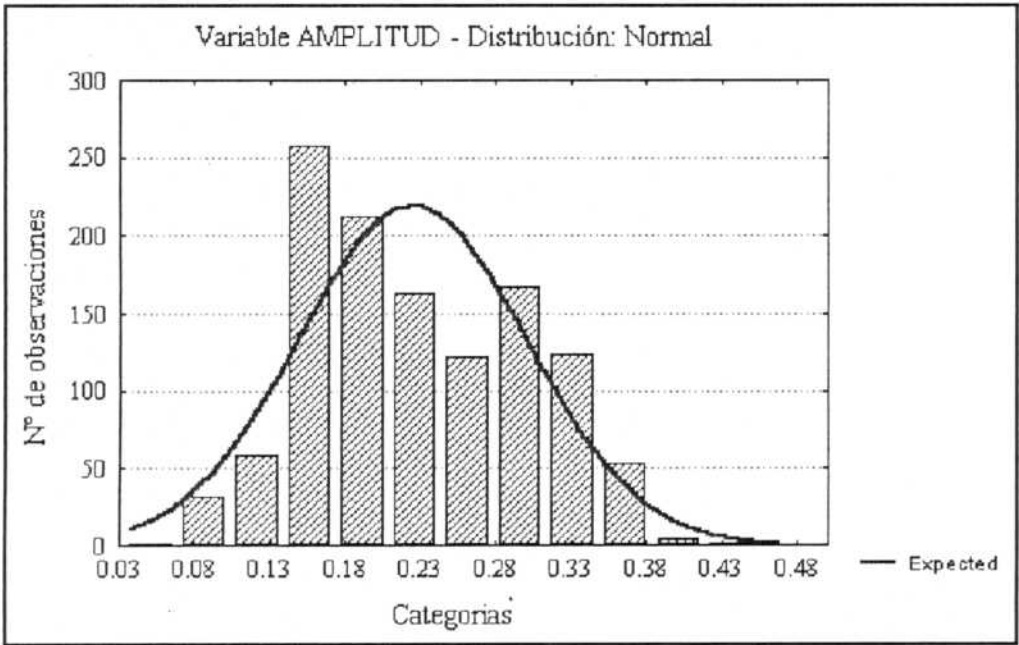


Figura 192 – Distribución de la amplitud obtenida con un umbral de 125 mV para el sistema latón- α en solución de Mattsson, $E_{\text{apl.}}$ 0 $V_{\text{Cu/Cu}^{2+}}$

Se realizó el test de K-S utilizando el logaritmo de la amplitud de los datos de ambos conjuntos. Los resultados no comprobaban la normalidad de las distribuciones de los datos.

Con el fin de comprobar la normalidad, se recurrió al Teorema del Límite Central. Este teorema tiene en cuenta la cantidad de datos en cada conjunto, ya que cuanto mayor es el número de elementos, su media tiende a la normalidad.

Como cada conjunto consta de 1200 elementos, se consideró válido interpretar que este valor era suficientemente grande como para considerar que las distribuciones de los datos tenderían a la normalidad.

b) Comprobación de la Homogeneidad de las Varianzas

A fin de comprobar si las varianzas eran comparables para ambos conjuntos, se realizó el Test de Homogeneidad de las Varianzas de Cochran C, Hartley y Bartlett. En este test se obtiene un valor, llamado P-Level, cuyo significado está asociado al grado de confianza en la aceptación de la hipótesis de homogeneidad de las varianzas. Este valor debe ser mayor a 0,05 para aceptar la hipótesis de homogeneidad con una fiabilidad mayor que 95%.

El valor de P-Level encontrado para los datos en estudio fue 0,000038. Como este valor era menor a 0,05 las varianzas de los conjuntos no eran comparables. Sin embargo, debido a que los grupos eran balanceados, esto significa igual cantidad de elementos en cada grupo, se podría justificar la igualdad de las varianzas. Los resultados se muestran en la **tabla XXXI**.

Tabla XXXI – Resultados del Test de Homogeneidad de la Varianzas para los parámetros obtenidos durante los ensayos electroquímicos.

GENERAL MANOVA	1-FACTOR					
Effect	Df Effect	MS Effect	Df Error	MS Error	F	P-level
1	1	0.000472	2218	0.004443	0.106256	0.744478
Tests of Homogeneity of Variances						
	Hartley F-max	Cochran C	Bartlett Chi-sqr	Df	p	
AMPLITUD	1.280900	0.561577	16.94922	1	0.000038	

c) *Test ANOVA*

Aceptando las condiciones de normalidad y homogeneidad de varianzas, se realizó el Test ANOVA a los dos grupos. En este test también es condición necesaria de que el valor calculado (P-Level) sea mayor a 0,05 para que la hipótesis de igualdad de conjuntos sea válida.

El resultado calculado para los datos de los conjuntos fue P-Level igual a 0,17. Por lo tanto como este valor era mayor que 0,05 no hay diferencias significativas, y se comprobó la hipótesis de igualdad de las medias entre los dos. Esto significa que eran réplicas uno de otro o que pertenecían a la misma población.

d) *Test Kruskal-Wallis*

Debido a que las hipótesis del ANOVA no se cumplían rigurosamente, se analizaron los datos por medio del método no paramétrico de Kruskal-Wallis (ver Apéndice A1), cuya hipótesis es la igualdad de las medianas de los dos grupos y que puede ser aplicado en el caso general en que no se conocen las distribuciones. Este test arroja un valor, también llamado P-Level, cuya significación es similar al test de ANOVA.

Tabla XXXII – Resultados del Test Kruskal-Wallis para los parámetros obtenidos durante los ensayos electroquímicos.

NONPAR STATS		Independent (grouping) variables: FACTOR		
Dependent:		Kruskal-Wallis test: H (1, N=2381) = 3.335113 p =.0678		
AMPLITUD		Code	Valid N	Sum of Ranks
Nitrito		100	1188	1445483.
Mattsson		101	1193	1390289.
Dependent:		Independent (grouping) variables: FACTOR		
AMPLITUD		Chi-Square = 1.657323, df = 1, p = 0.1980		
		Nitrito	Mattsson	Total
<= Median:	observed	639.000	673.000	1312.000
	Expected	654.622	657.378	
	obs.-exp.	-15.622	15.622	
> Median:	observed	549.000	520.000	1069.000
	Expected	533.378	535.622	
	obs.-exp.	15.622	-15.622	
Total:	observed	1188.000	1193.000	2381.000

Para los datos en estudio se encontró que P-Level era 0,0678 por lo tanto, como es mayor que 0,05 indica que se comprobaba la hipótesis de igualdad (con una fiabilidad superior al 95%) de las medianas entre los dos grupos, lo que significa que las amplitudes de los datos de las señales de emisión acústica registradas por la exposición del latón a los que los diferentes medios corrosivos en condiciones estáticas podrían pertenecer a la misma población. Esto indica que los procesos que están ocurriendo sobre el material tienen una respuesta en emisión acústica similar. Los resultados del test se muestran en la **tabla XXXII**.

4.6.3.2 Ley Potencial

Hay una estrecha vinculación entre el proceso que genera la emisión acústica y la distribución del parámetro amplitud, es decir, a igual distribución de amplitudes, la

señal es generada por el mismo mecanismo. Por lo tanto, se aplicará la Ley de Potencia a los datos de emisión acústica obtenidos durante el estudio de los ensayos estáticos (Capítulo 3, §3.1). Entonces, si el proceso que tienen lugar sobre la superficie es el mismo, deben tener una igual distribución de amplitudes de las señales de emisión acústica y el parámetro b debe tener un valor similar. La **figura 193** muestra las distribuciones de amplitud para los ensayos realizados sobre latón- α en solución NaNO_2 1M a $0,20\text{ V}_{\text{enh}}$ y en solución de Mattsson a $0\text{ V}_{\text{Cu/Cu}^{2+}}$

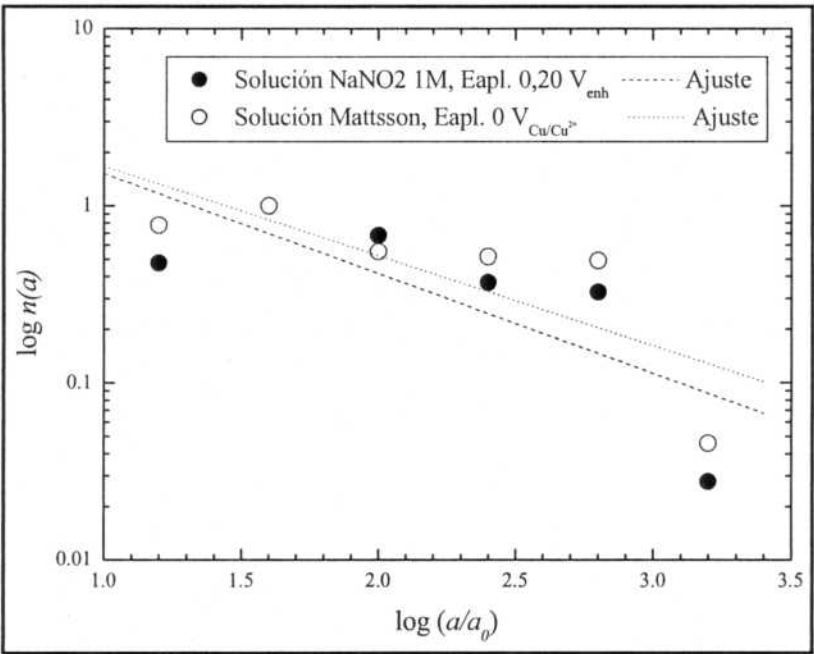


Figura 193 – Distribución de la amplitud para los ensayos estáticos sobre el latón- α .
Umbral de detección 125 mV.

Tabla XXXIII – Valor del parámetro b para los diferentes materiales traccionados en medio inerte. Umbral de detección de la señal de emisión acústica 250mV.

Material	Medio/Potencial aplicado	Valor de “b”
Latón- α	Solución NaNO2 1M Eapl. $0,20\text{ V}_{\text{enh}}$	0,56
	Solución de Mattsson Eapl. $0\text{ V}_{\text{Cu/Cu}^{2+}}$	0,51

La **figura 193** y la **tabla XXXIII** muestran que, las señales de emisión acústica obtenidos durante el estudio del efecto químico y electroquímico sobre el latón- α en diferentes soluciones bajo control potencioestático tienen una distribución de amplitudes de emisión acústica similar con un valor de pendiente b de $0,53 \pm 0,03$.

4.6.4 Análisis estadístico del parámetro amplitud a ensayos en medio inerte

4.6.4.1 Test ANOVA

Sobre el conjunto de datos obtenidos durante el transcurso de los ensayos en medio inerte (Capítulo 3, §3.2), se realizó un análisis estadístico del parámetro amplitud de los eventos. Se calcularon las medias del parámetro amplitud junto con las desviaciones standard, obteniéndose los resultados que se muestran en la **figura 194**.

Los valores medios y las desviaciones standard para material traccionado en medio inerte se presentan en la **tabla XXXIV**.

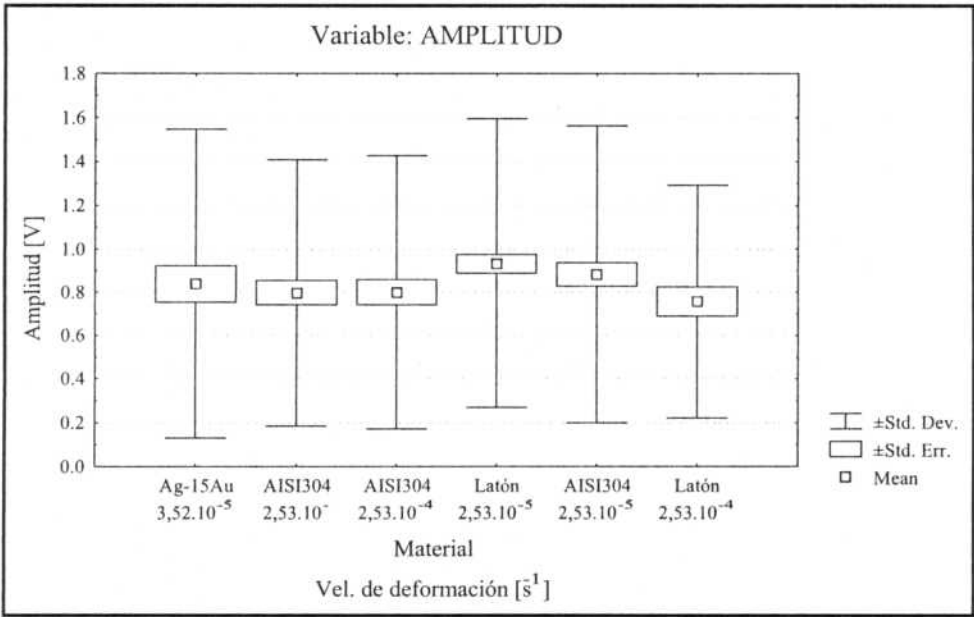


Figura 194 – Diagrama en cajas de la media de la amplitud y su desviación standard, para los datos registrados con un umbral de 125 mV.

Tabla XXXIV – Valor medio y desviación std. del parámetro amplitud de los ensayos en medio inerte para cada material a distinta velocidad de tracción.

Material (Vel. de def. [s ⁻¹])	Amplitud Media [V]	Desv. Std.
Ag-15Au (3,52.10 ⁻⁵)	0,8387	0,7086
AISI 304 (2,35.10 ⁻⁴)	0,7965	0,6113
AISI 304 (2,35.10 ⁻⁴)	0,7993	0,6275
Latón (2,35.10 ⁻⁵)	0,9323	0,6628
AISI 304(2,35.10 ⁻⁵)	0,8820	0,6820
Latón (2,35.10 ⁻⁴)	0,7569	0,5365

a) *Comprobación de la Distribución Normal*

En la **figura 195** se muestra, en un gráfico de barras, la distribución de la amplitud para los materiales traccionados en medio inerte. Nuevamente se recurre al Teorema del Límite Central ya que el número de elementos de cada conjunto es lo suficientemente grande como para considerar que las distribuciones de los datos tenderían a la normalidad.

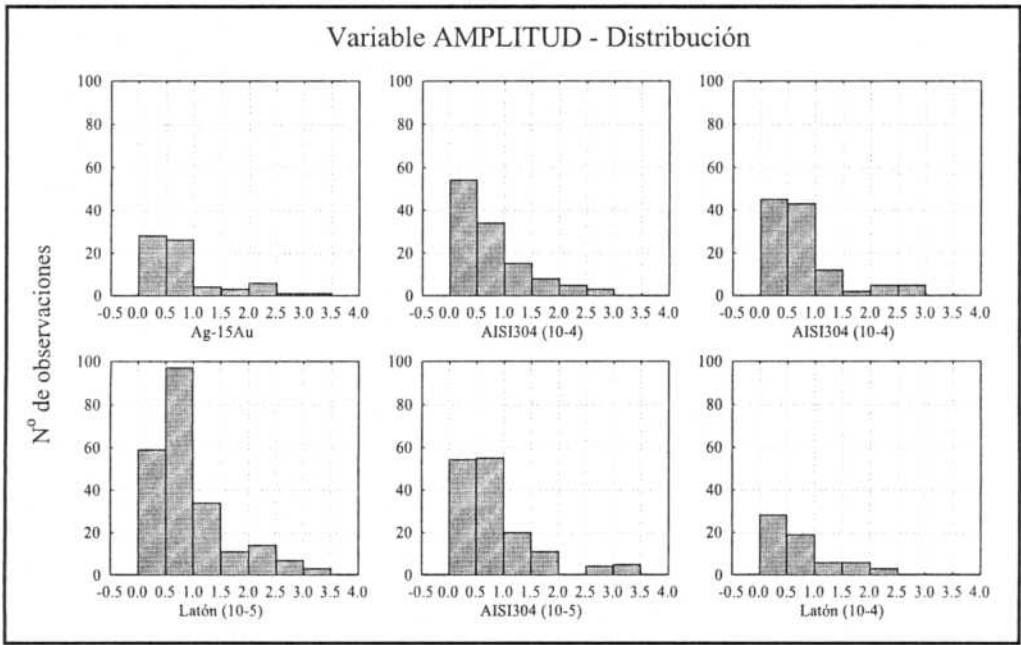


Figura 195 – Distribución de la amplitud obtenida con un umbral de 250 mV, para todos los sistemas estudiados.

a) *Comprobación de la Homogeneidad de las Varianzas*

Los resultados obtenidos para el Test de Homogeneidad de las varianzas se muestran en la **tabla XXXV**.

Tabla XXXV – Resultados del Test de Homogeneidad de la Varianzas para los parámetros obtenidos durante los ensayos en medio inerte.

GENERAL MANOVA	1-FACTOR					
	Df	MS	Df	MS	F	P-level
Effect	Effect	Effect	Error	Error		
1	5	0.563880	730	0.420236	1.341817	0.244561
Tests of Homogeneity of Variances						
	Hartley F-max	Cochran C	Bartlett Chi-sqr	df	P	
AMPLITUD	1.744310	0.203963	7.004634	5	0.220328	

A partir de este resultado, el P-Level calculado es $0,22 > 0,05$, por lo tanto las varianzas de los conjuntos son comparables. Comprobadas las premisas, se realizó el Test de ANOVA.

b) *Test ANOVA*

Como las condiciones de normalidad y homogeneidad de varianzas fueron probadas, se aplicó a los datos el Test ANOVA, recordando que el P-Level deberá ser mayor a 0,05 para que la hipótesis de igualdad de los conjuntos sea válida. El resultado obtenido fue 0,65 (**tabla XXXVI**):

Tabla XXXVI – Resultado Test ANOVA para ensayos en medio inerte

	(ANOVA no absolute within-cell deviation scores) Degrees of freedom for all F's: 5,730			
Variable	MS Effect	MS Error	F	P-Level
Amplitud	0.126797	0.190681	0.664972	0.650151

Como el P-Level calculado es $0,65 > 0,05$, por lo tanto no hay diferencias significativas entre los conjuntos de datos y se comprueba la hipótesis de igualdad de las medias del parámetro amplitud para los distintos materiales, traccionados a diferentes velocidades en medio inerte.

Asimismo, todos los materiales en estudio son fcc y por lo tanto tienen el mismo mecanismo de deformación. En consecuencia, es aceptable el resultado de que los procesos que están ocurriendo sobre el material, cuando se los traccionan en medio inerte, tienen una respuesta en emisión acústica similar.

4.6.4.2 Ley Potencial

Como la distribución de la amplitud está vinculada con el proceso que genera la emisión acústica, la igualdad en la distribución de amplitudes indica que la señal es generada por el mismo mecanismo. Como todos los materiales utilizados en el presente trabajo son fcc, en todos ellos actúan los mismos mecanismos de deformación. Esto significa que los datos obtenidos a partir de los ensayos de tracción realizados en medio inerte (Capítulo 3, §3.2), deben tener igual distribución de amplitudes y, por consiguiente, el parámetro *b* debe tener un valor similar.

Las **figuras 196 y 197** muestran las distribuciones de amplitud para los ensayos realizados con los distintos materiales: latón- α , acero inoxidable sensitizado y templado y aleación policristalina Ag-15Au, traccionados a una velocidad de deformación de $2,35 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ y $2,35 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, respectivamente.

Estas figuras y la **tabla XXXVII** muestran que, efectivamente, las señales de emisión acústica obtenidos durante la tracción en medio inerte de los diferentes materiales ensayados tienen una distribución de amplitudes de emisión acústica similar con un valor de pendiente b entre 0,12 - 0,15.

Tabla XXXVII – Valor del parámetro b para los diferentes materiales traccionados en medio inerte. Umbral de detección de la señal de emisión acústica 250mV.

Material	Velocidad de deformación [s ⁻¹]	Valor de “ b ”
Latón- α	$2,35.10^{-4}$	0,1579
	$2,35.10^{-5}$	0,1364
AISI 304 templado	$2,35.10^{-4}$	0,1488
	$2,35.10^{-5}$	0,1386
AISI 304 sensitizado	$2,35.10^{-4}$	0,1321
	$2,35.10^{-5}$	0,1173
Ag-15Au	$3,52.10^{-5}$	0,1249

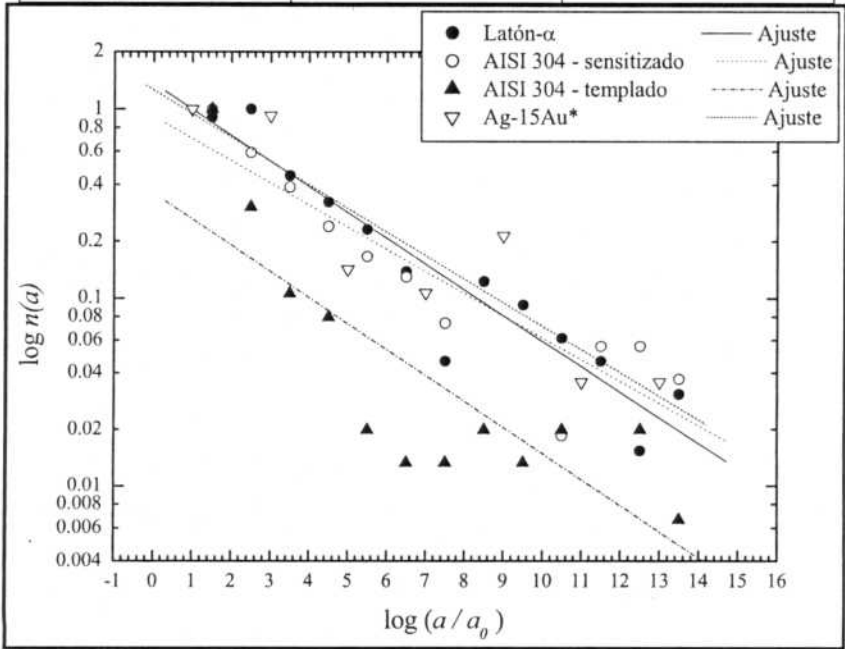


Figura 196 - Histogramas de amplitud normalizada para los diferentes materiales traccionados en medio inerte. Vel de deformación $2,35.10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Umbral de detección de la señal de emisión acústica 250mV.

(*) Velocidad de deformación $3,52.10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

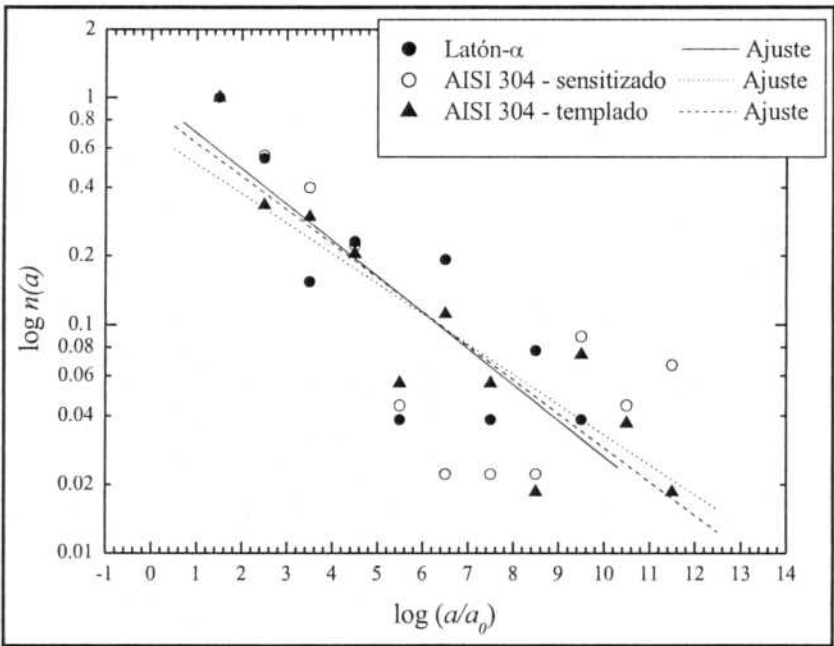


Figura 197 - Histogramas de amplitud normalizada para los diferentes materiales traccionados en medio inerte. Vel. de deformación $2,35 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
Umbral de detección de la señal de emisión acústica 250mV.

4.6.5 Análisis estadístico de la distribución del parámetro amplitud en ensayos de corrosión bajo tensión

4.6.5.1 Ley Potencial

Una forma de evaluar si las señales de emisión acústica detectadas durante la propagación de fisuras por corrosión bajo tensión son generadas por el mismo mecanismo es compara las distribuciones del parámetro amplitud de la respuesta en emisión acústica obtenida en los ensayos de corrosión bajo tensión efectuados en todos los sistemas estudiados (Capítulo 3, § 3.4).

Se recurre nuevamente al uso de la ecuación (11) y se calcula el valor del parámetro b , para los ensayos realizados con un umbral de detección de la señal de emisión acústica de 250 mV. Estos resultados se muestran en las **figuras 198, 199, 200 y 201**.

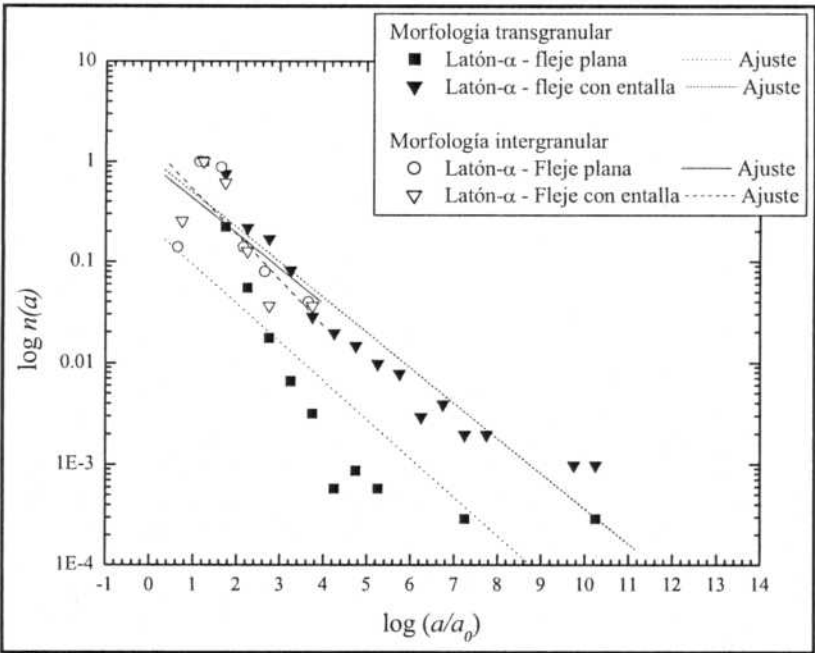


Figura 198 - Histogramas de amplitud normalizada para corrosión bajo tensión en latón- α . Velocidad de deformación $4,23 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$
Umbral de detección de la señal de emisión acústica 250mV.

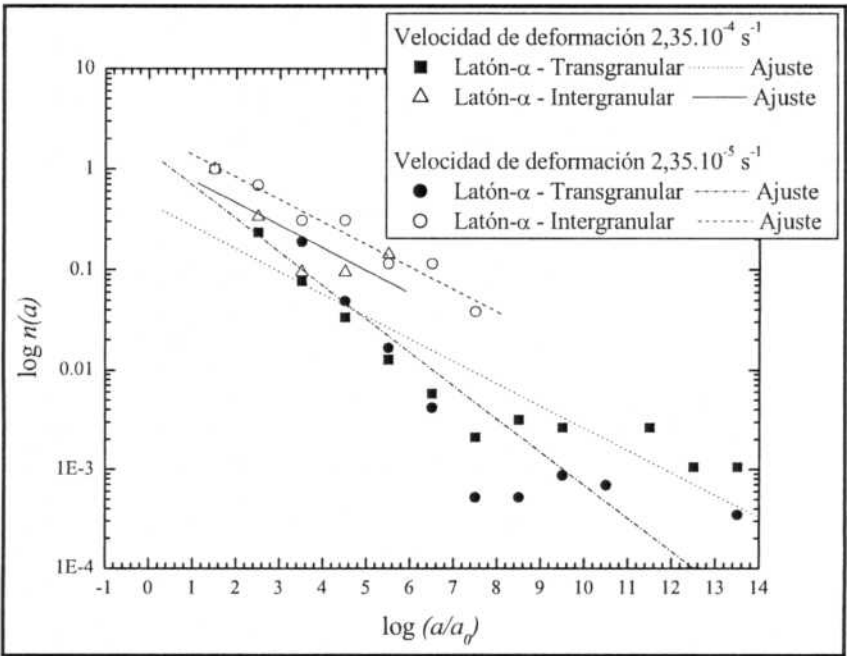


Figura 199 - Histogramas de amplitud normalizada para corrosión bajo tensión en latón- α . Velocidad de deformación $2,35 \cdot 10^{-4}$ y $2,35 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$
Umbral de detección de la señal de emisión acústica 250mV.

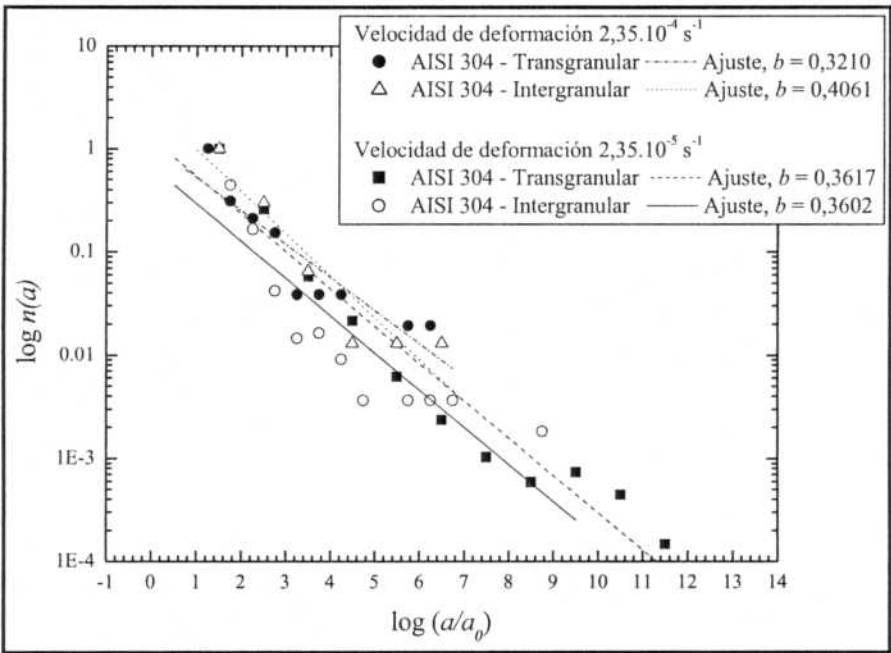


Figura 200 - Histogramas de amplitud normalizada para corrosión bajo tensión en AISI 304. Velocidad de deformación $2,35 \cdot 10^{-4}$ y $2,35 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$
Umbral de detección de la señal de emisión acústica 250mV.

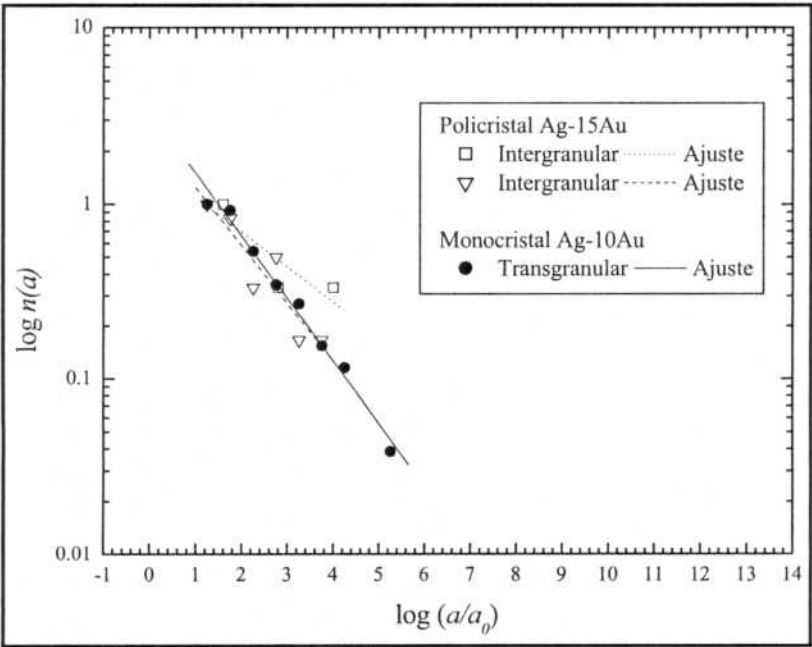


Figura 201 - Histogramas de amplitud normalizada para corrosión bajo tensión en aleación Ag-Au. Velocidad de deformación $3,52 \cdot 10^{-5}$ y $6,043 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$
Umbral de detección de la señal de emisión acústica 250mV.

La **tabla XXXVIII** presenta los valores de *b* obtenidos para las distintas morfologías de fisuración, geometrías de probeta y velocidades de deformación

El valor de las pendientes calculadas para los ensayos en medio corrosivo está en el rango de 0,22-0,45. Para corroborar que el valor del parámetro *b* es similar en todos los ensayos, se realizó el Test de ANOVA al valor del parámetro *b*, con la hipótesis de que las pendientes de las distribuciones de amplitud son comparables para los ensayos con corrosión bajo tensión transgranular e intergranular (sin distinción de velocidad de deformación ni de geometría de probeta). Para la realización de este test no se tuvo en cuenta el valor de *b* = 0,1988, correspondiente a la distribución de Ag-15Au en solución de KCl 1M, debido a que la cantidad de eventos registrados (menos de 10) no permitió obtener una distribución del parámetro amplitud repetitiva y característica del sistema

El valor del P-Level que se obtuvo fue de 0,323124 > 0,05 (comprueba la hipótesis de igualdad), por lo tanto las pendientes de la distribución de la amplitud para todos los ensayos de corrosión bajo tensión pertenecen a la misma población, indicando que sería el mismo proceso el que genera emisión acústica en el transcurso de los ensayos con distinta morfología de fisuración.

Tabla XXXVIII – Valor del parámetro *b* para los diferentes materiales traccionados en medio inerte. Umbral de detección de la señal de emisión acústica 250mV.

Material	Morfología de fractura por CBT	Velocidad de deformación [s ⁻¹]	Valor de “ <i>b</i> ”
Latón-α – Fleje plana	Transgranular	4,23.10 ⁻⁶	0,3829
Latón-α – Fleje con entalla	Transgranular	4,23.10 ⁻⁶	0,3483
Latón-α – Alambre	Transgranular	2,35.10 ⁻⁴	0,2239
		2,35.10 ⁻⁵	0,3333
Latón-α – Fleje plana	Intergranular	4,23.10 ⁻⁶	0,3508
Latón-α –	Intergranular	4,23.10 ⁻⁶	0,4535

Fleje con entalla			
Latón- α – Alambre	Intergranular	$2,35 \cdot 10^{-4}$ $2,35 \cdot 10^{-5}$	0,2234 0,2224
Acero inox. AISI 304 templado	Transgranular	$2,35 \cdot 10^{-4}$ $2,35 \cdot 10^{-5}$	0,3210 0,3617
Acero inox. AISI 304 sensitizado	Intergranular	$2,35 \cdot 10^{-4}$ $2,35 \cdot 10^{-5}$	0,4061 0,3602
Ag-15 Au KCl 1M	Intergranular	$3,52 \cdot 10^{-5}$	0,1988
Ag-15 Au HClO ₄ 1M	Intergranular	$3,52 \cdot 10^{-5}$	0,3321
Ag-10 Au KCl 1M	Transgranular	$6,043 \cdot 10^{-5}$	0,3582

a) La cantidad de eventos registrados para este sistema (menos de 10) no permite obtener una distribución repetitiva y característica del sistema.

Asimismo, como el valor b es similar para todos los materiales sin depender de la velocidad de deformación aplicada ni de la morfología de fisuración, existe gran diferencia con los valores encontrados para el mismo parámetro cuando se analizaron los datos para la respuesta a los ensayos en medio inerte.

4.7. Conclusiones parciales

- 1) Los procesos químicos y electroquímicos (corrosión generalizada, la disolución del metal, el desarrollo de picaduras, formación y ruptura de películas superficiales, evolución de burbujas) que se desarrollan sobre el latón cuando es expuesto bajo control potencioestático en las soluciones ensayadas en el presente trabajo tienen una respuesta similar en emisión acústica.
- 2) El análisis estadístico del parámetro amplitud de la respuesta en emisión acústica durante la ruptura dúctil de los distintos materiales a diferente

velocidad de tracción, indica que dicha respuesta es semejante para todos los materiales y velocidades de deformación..

- 3) Las señales de emisión acústica generadas durante la ruptura dúctil (ensayos en medio inerte) a diferentes velocidades de deformación de todos los materiales ensayados tienen una distribución de amplitudes de emisión acústica similar con un valor de pendiente b entre 0,12 - 0,15.
- 4) La pendiente b , que caracteriza la distribución de la amplitud de la señal de emisión acústica durante la propagación de fisuras de corrosión bajo tensión, tiene un valor comprendido entre 0,22 y 0,45.
- 5) Las pendientes de la distribución de la amplitud para todos los ensayos de corrosión bajo tensión pertenecen a la misma población, indicando que sería el mismo proceso el que genera emisión acústica en el transcurso del avance de fisuras con distinta morfología de fisuración.

4.8 Mecanismos

Como se desarrolló en el Capítulo 1, se han propuesto diversos mecanismos para explicar el fenómeno de corrosión bajo tensión. En la discusión que se plantea a continuación, sólo se confrontarán los resultados observados en el presente trabajo con aquellos mecanismos que tienen más vigencia en la actualidad, estos son el modelo de “Hendidura (‘‘*cleavage*’’) inducida por una película” [64-65] y el modelo de “Movilidad Superficial”, [70-71]. Cada uno de estos mecanismos le asigna el papel fundamental en la propagación de las fisuras de corrosión bajo tensión a procesos diferentes, que tendrían lugar en la punta de la fisura. Estas teorías difieren también en la forma bajo la cual postulan que se propagan las fisuras: El mecanismo de movilidad superficial propone la propagación continua de las fisuras. El mecanismo de clivaje inducido por una película postula la necesidad de una contribución mecánica para el avance de las

fisuras, siendo el que tiene más seguidores entre los mecanismos de propagación discontinua.

4.8.1– Mecanismo de fractura frágil. Propagación discontinua de fisuras

La propuesta de este modelo [30, 59 y 60], desarrollado en principio para explicar exclusivamente la fisuración por corrosión bajo tensión transgranular, es que las fisuras se inician por la ruptura de una delgada película formada sobre la superficie metálica por reacción anódica entre el material y el medio corrosivo. La propagación de la fisura es discontinua por ser el resultado de la sucesiva ruptura y reformación de dicha película. La evidencia experimental más fuerte a favor de la propagación discontinua de fisuras es la existencia en la superficie de fracturas de estrías perpendiculares al frente de la fisura (“*crack arrest marks*”). Otro argumento frecuentemente esgrimido en apoyo de este mecanismo es la coincidencia en el tiempo entre los picos de amplitud de los eventos de emisión acústica y los picos de corriente durante el crecimiento de fisuras transgranulares en latón y cobre puro expuestos a una solución de NaNO_2 1M [60, 61 y 132].

Asimismo, los eventos de menor energía fueron asociados con fluctuaciones menores de la corriente. Esto podría ser el resultado de pequeñas áreas de corrosión bajo tensión transgranular que no están sincronizadas con el avance de la fisura más importante, o podría ser debido a la rotura de ligamentos dejados atrás por el crecimiento simultáneo de fisuras.

Experimentalmente se encuentra que, a velocidad de deformación constante, cuanto mayor es velocidad de propagación de fisura por corrosión bajo tensión, transgranular o intergranular, mayor es el área de superficie frágil expuesta. En la **figura 202**, se muestra, como ejemplo, la relación entre el área de fractura frágil por corrosión bajo tensión y la velocidad de propagación de la fisura, para latón- α en solución de NaNO_2 1 M.

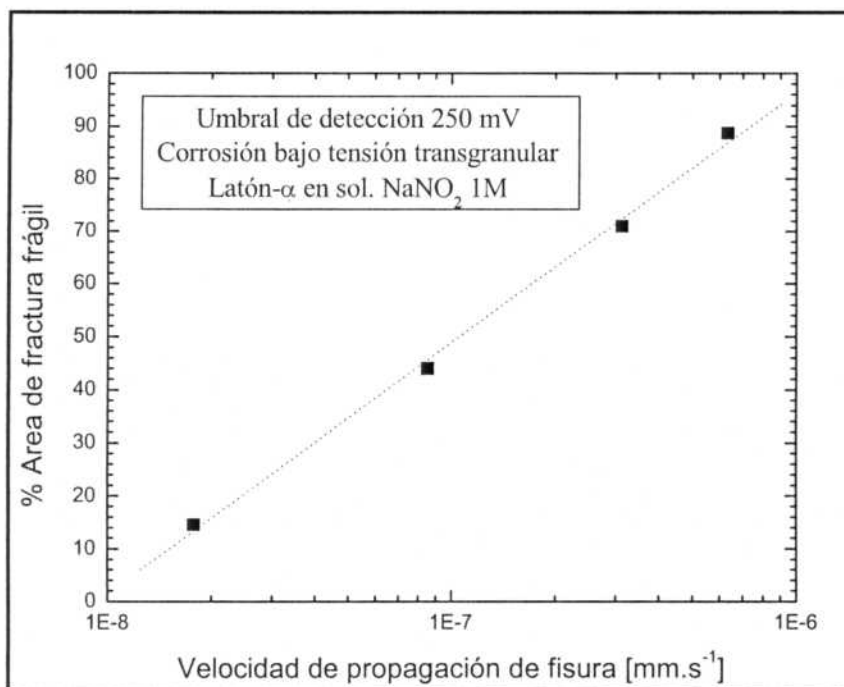


Figura 202 – Porcentaje del área de fractura frágil en función de la velocidad de propagación de fisura para el latón-α, Vel. de deformación $2,34 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Si aumenta el área de superficie de fractura frágil, deberá aumentar el número de las supuestas marcas de arresto de fisura en la superficie de fractura y, por lo tanto debería aumentar la cantidad de eventos totales de emisión acústica registrados.

Sin embargo, los resultados obtenidos en el presente trabajo (**tabla XVIII** y **figuras 97** y **109**) indican que para el latón-α en solución de NaNO₂ 1M se verifica una relación inversamente proporcional entre la velocidad de avance de fisura y el número de eventos totales.

Como ejemplo se puede mencionar que en la **figura 203**, correspondiente a la zona frágil de la superficie de fractura de un alambre de latón-α traccionado en NaNO₂ 1M a un potencial de $0,13 V_{\text{enh}}$, se observan 24 marcas de arrestos de fisuras siendo la velocidad de propagación de la fisura $1,8 \cdot 10^{-7} \text{ m.s}^{-1}$ y habiéndose registrado 4567 eventos de emisión acústica. Por otra parte, en la fotomicrografía de la **figura 204**, correspondiente a un alambre de latón traccionado en el mismo medio a un potencial de $0,15 V_{\text{enh}}$, cuya velocidad de propagación de fisura es $7,8 \cdot 10^{-7} \text{ m.s}^{-1}$, se observan 34

marcas de arrestos de fisuras pero el números de eventos de emisión acústica registrados (4407) es más bajo que en el caso anterior.

Se llega a una conclusión similar analizando la relación entre los eventos de emisión acústica y el porcentaje de fractura frágil (figura 205).

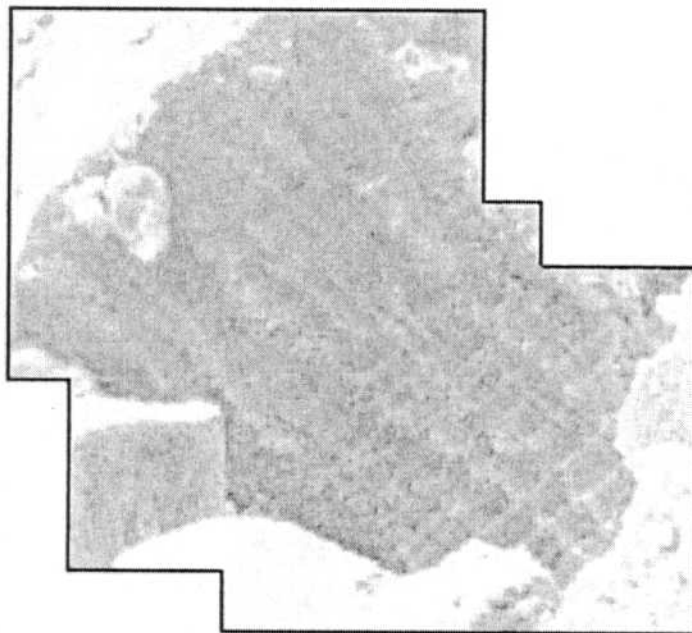


Figura 203 – Superficie de fractura de un alambre de latón- α en solución de NaNO_2 1M, Eapl. 0,13 V_{enh} . Vel. de def. $2,35 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. 4480x.

La figura 205 muestra para todos los sistemas estudiados (tablas XXII a XXVI y figuras 132, 133, 139 y 140) el efecto de la velocidad de propagación de fisuras sobre el % de área de fractura frágil y el número de eventos de emisión acústica registrados durante la fisuración. Se observa que existe una relación inversamente proporcional entre los eventos registrados de emisión acústica y la velocidad de propagación de las fisuras en escala logarítmica. Se observa asimismo que el aumento en la velocidad de propagación de las fisuras conduce a un aumento en el % de área de fractura frágil y por consiguiente, a un aumento de las marcas de arrestos de fisuras.



Figura 204 – Superficie de fractura de un alambre de latón- α en solución de NaNO_2 1M, Eapl. 0,15 V_{enh} . Vel. de def. $2,35 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. 4480x

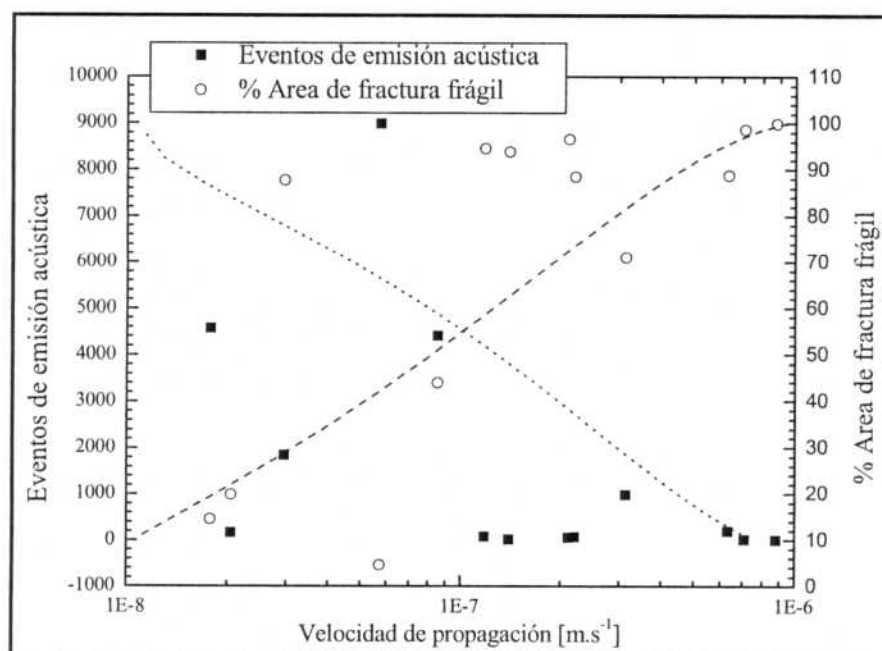


Figura 205 – Emisión acústica vs. velocidad de propagación de fisura para todos los materiales con distintas morfologías de fisuración por corrosión bajo tensión.

En conclusión, los resultados encontrados en este trabajo no permiten establecer una relación directa entre los eventos de emisión acústica registrados durante la propagación de fisuras por corrosión bajo tensión transgranular y las estrías presentes en la superficie de fractura, tal como fue propuesto por los autores del modelo de propagación discontinua de fisura.

4.7.2 Mecanismo de movilidad superficial – Propagación continua de fisuras.

El mecanismo de movilidad superficial (Capítulo 1) plantea bajo un único mecanismo la propagación de fisuras por corrosión bajo tensión, fragilización por metal líquido y la fragilización por hidrógeno de metales no formadores de hidruros. Para correlacionar este mecanismo con la respuesta en emisión acústica, se debe plantear la mecánica del mismo. En base a los postulados de este mecanismo (Capítulo 1), para que una fisura avance es necesario que se produzca la captura de vacancias en la punta de la fisura (zona tensionada). Cada vez que esto ocurra la fisura avanzará un espaciado atómico y se producirá una relajación parcial de las tensiones en dicha zona.

En el Capítulo 1 se señaló que la mínima amplitud que se puede observar de un evento de emisión acústica dependerá de la sensibilidad de la instrumentación de detección y del nivel del ruido ambiente. Sin embargo, a partir de la correlación entre la tensión y los eventos de emisión acústica, Williams y Lee [134] encontraron que el menor evento detectable por emisión acústica está relacionado con el movimiento colectivo de 5 a 150 dislocaciones. Por lo tanto, el paso fundamental que plantea el mecanismo de movilidad superficial para el avance de una fisura de corrosión bajo tensión, que es la migración de vacancias hacia la punta de la fisura, es un proceso que no puede ser registrado por la técnica de emisión acústica.

En diversos trabajos [122, 124, 125 y 133] desarrollados para sustentar experimentalmente el mecanismo de movilidad superficial, se estudió el efecto de diversas variables sobre la velocidad de propagación de fisuras, comparando sistemas en los que un material presenta corrosión bajo tensión intergranular con sistemas en los que para el mismo material la corrosión bajo tensión es transgranular. Se encontró que la

velocidad de propagación de fisuras intergranulares responde a variaciones del potencial de electrodo y de la temperatura de la misma forma que la velocidad de propagación de fisuras transgranulares. En base a estas observaciones se propuso que, cualquiera sea el mecanismo actuante, ambos procesos tendrían un mecanismo común y que la propagación de las fisuras debería tener las mismas características. Los resultados del presente trabajo apoyan esta propuesta, pues se ha encontrado que los valores medios de los parámetros de las señales de emisión acústica registradas durante la propagación de una fisura de corrosión bajo tensión transgranular no tienen diferencias significativas con los correspondientes a las señales registradas durante la propagación de una fisura de corrosión bajo tensión intergranular. Asimismo, la comprobación de la igualdad en la distribución de amplitudes de las señales de emisión acústica generadas en ambos procesos indica que dichas señales tienen el mismo origen.

Respecto a las estrías observadas en las superficies de fractura transgranulares, fundamento del mecanismo de propagación discontinua, Galvele y col [34] las han atribuido a la deformación plástica en la superficie de fractura, pues su distribución y espaciado es similar a la de las bandas de deslizamiento presentes sobre la superficie metálica. Estos autores sustentaron, además, esta conclusión en resultados experimentales en los que observaban que la presencia de estas estrías era favorecida trabajando a velocidades altas de deformación pero que no se evidenciaban cuando se usaban velocidades lentas de deformación y/o altas velocidades de propagación de fisuras.

La emergencia de dislocaciones en la superficie de fractura deberá dar origen a señales de emisión acústica con características similares a las registradas durante la deformación plástica del metal en un medio inerte (bajo número de eventos con una amplitud media superior a 0,7 V). Por consiguiente, no es posible asignar la emisión acústica registrada durante el avance de las fisuras de corrosión bajo tensión a la formación de estrías originadas por deformación plástica en la superficie de fractura. Una posible explicación de las señales de emisión acústica registradas durante la propagación de las fisuras de corrosión bajo tensión, es adjudicar dichas señales a la ruptura de ligamentos dejados atrás durante el crecimiento de las fisuras. La relación

entre las señales de emisión acústica y la ruptura de ligamentos también fue propuesta por Fujimoto y col. [133], quienes analizando la dinámica de la fractura por corrosión bajo tensión del acero inoxidable AISI 304 en solución de $MgCl_2$ detectaron señales de emisión acústica cuando las fisuras se conectaban unas con otras. Asimismo, Gerberich y col [92] trabajando con acero inoxidable AISI 304 con diferentes grados de sensitización en $Na_2S_2O_3$ concluyen que la fuente de las señales de emisión acústica es la ruptura transgranular de ligamentos dejados atrás por el avance de la punta de la fisura intergranular

4.8.3 Ruptura de ligamentos.

Cuando la fisura se propaga en forma continua en un frente estrecho, deja atrás ligamentos cuya existencia fue demostrada por Pugh y col. [62] y observada por Silcock y Swann [135] en acero inoxidable.

Cuando la fisura alcanza una cierta profundidad, la concentración de tensiones en la punta de la fisura es lo suficientemente alta como para causar la ruptura mecánica de los ligamentos. Durante el crecimiento de la fisura (**figura 206a**), la ruptura de los ligamentos podría ocurrir de dos maneras distintas:

- 1) En forma continua, dejando atrás filamentos separados sobre la superficie de fractura, tal como lo observaron Silcock y col. [135], **figura 206b**, ó
- 2) Por desgarro mecánico, siendo esta ruptura la que daría origen a las señales de emisión acústica, **figura 206c**.

La propuesta de adjudicar el origen de las señales de emisión acústica a la ruptura de ligamentos permite explicar muchas de las observaciones experimentales efectuadas en el presente trabajo. Así, si la única fuente de señales de emisión acústica durante la propagación de fisuras de corrosión bajo tensión es la ruptura de ligamentos, es razonable encontrar que el mecanismo que origina las señales sea el mismo para todas los sistemas estudiadas como así también la similitud de los valores medios de los parámetros amplitud, duración y tiempo de subida.

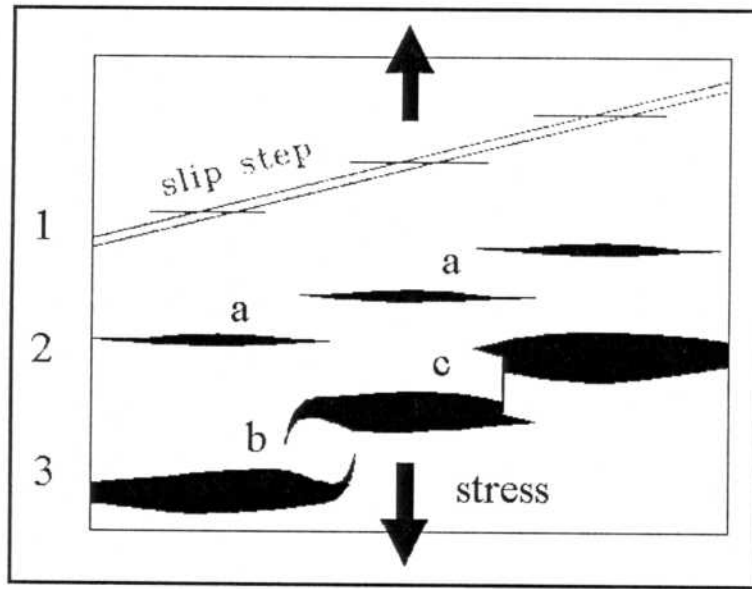


Figura 206 – Representación esquemática de la fisura de los ligamentos durante el proceso de propagación de fisura (*J. R. Galvele [33]*).

Por otra parte, como la ruptura de los ligamentos es un proceso mecánico que no depende del potencial aplicado al material, ni de la velocidad de deformación, los valores medios de los parámetros de las señales de emisión acústica registradas durante la propagación de las fisuras deberán ser independientes de dichas variables, tal como fue observado experimentalmente.

Respecto a la diferencia en la actividad acústica registrada durante la propagación de fisuras transgranulares e intergranulares, la comparación de las **figuras 207 y 208** muestra claramente que cuando el material es sometido a un ensayo de corrosión bajo tensión transgranular, el número de fisuras secundarias que se propagan sin alcanzar a provocar la ruptura del material es más grande y por consiguiente, la cantidad de ligamentos que pueden desgarrarse mecánicamente es mayor que para los materiales que rompieron por corrosión bajo tensión intergranular.

Análogamente, durante un ensayo de corrosión bajo tensión transgranular en un material policristalino el número de fisuras secundarias iniciadas y la cantidad de ligamentos cuya rotura puede dar origen a señales de emisión acústica es mucho más alto que cuando se utiliza un monocristal, en el cual la rotura es, en general,

consecuencia de la propagación de una única fisura y las pocas fisuras secundarias que se inician penetran muy poco en el interior del material (**figura 151**).

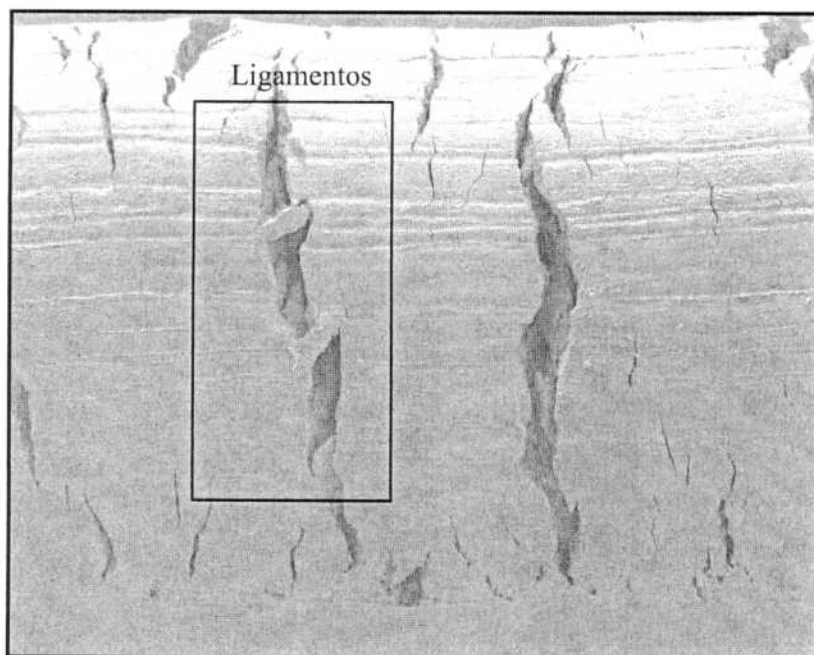


Figura 207 – Superficie lateral de una probeta de alambre de latón- α traccionada en NaNO_2 1M a $0,20 V_{\text{enh}}$. Velocidad de def. $2,35 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Aumento:

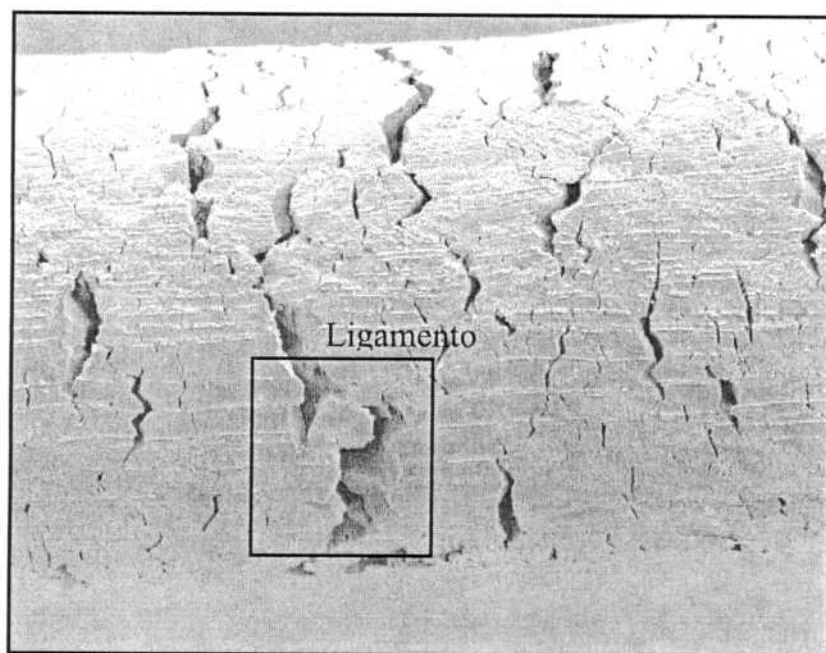


Figura 208 – Superficie lateral de una probeta de alambre de latón- α traccionada en sol. de Mattsson a $0 V_{\text{Cu/Cu}^{2+}}$. Velocidad de def. $2,35 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Aumento: 140X.

Finalmente, se ha encontrado que para todos los sistemas con distintas morfologías de fisuración por corrosión bajo tensión el aumento en la velocidad de propagación de fisuras produce una disminución en el registro de eventos de emisión acústica (**figura 205**). Las **figuras 101, 104 y 106**, correspondientes a las superficies laterales de alambres de latón- α traccionado en NaNO_2 1M a distintos potenciales, muestran que el aumento en la velocidad de propagación de fisuras resultante del aumento de potencial [34, 35 y 122] conduce a una disminución en la cantidad de fisuras secundarias y en el número de ligamentos que pueden sufrir desgarro mecánico en el transcurso del ensayo. Por consiguiente, a mayor velocidad de propagación de fisura, menor registro de eventos de emisión acústica.

4.9 Conclusiones parciales

- 1) No fue posible establecer una relación directa entre los eventos de emisión acústica registrados durante la propagación de fisuras por corrosión bajo tensión transgranular y las estrías presentes en la superficie de fractura, tal como fue propuesto por los autores del modelo de propagación discontinua de fisura.
- 2) El paso fundamental que plantea el mecanismo de movilidad superficial para el avance de una fisura de corrosión bajo tensión, que es la migración de vacancias hacia la punta de la fisura, es un proceso que no puede ser registrado por la técnica de emisión acústica.
- 3) Se concluye que el proceso que genera la emisión acústica estaría relacionado con la ruptura mecánica de los ligamentos que quedan detrás del avance de la fisura por corrosión bajo tensión.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos en el presente trabajo se pueden extraer las siguientes conclusiones:

1) La respuesta en emisión acústica obtenida cuando los materiales utilizados en el presente trabajo rompen en forma dúctil (tracción en medio inerte), se puede caracterizar como una respuesta poco emisora, siendo la velocidad de eventos de emisión acústica inferior a $0,01 \text{ evento.s}^{-1}$ y el valor del parámetro amplitud superior a $0,7 \text{ V}$.

2) En las condiciones experimentales utilizadas en el presente trabajo fue posible separar las señales de emisión acústica provenientes de los ensayos de corrosión bajo tensión de las señales de emisión acústica generadas por otros procesos que pueden ocurrir simultáneamente (corrosión localizada, disolución del metal, desarrollo de picaduras, ruptura de películas superficiales, evolución de burbujas) a través de la selección del umbral de detección de la misma ($> 175 \text{ V}$).

3) Para los sistemas medio/aleación estudiados, no se registraron señales de emisión acústica durante la medición del potencial a circuito abierto utilizando un umbral de detección de 250 mV .

4) En las condiciones experimentales utilizadas en el presente trabajo, el valor medio del parámetro amplitud de las señales de emisión acústica registradas durante la propagación de una fisura de corrosión bajo tensión transgranular en una aleación policristalina es inferior al de las señales registradas en ensayos en medio inerte. Por el contrario, los valores medios de los parámetros duración y tiempo de subida de la señales son más altos que los de las señales registradas en ensayos en medio inerte.

5) En las condiciones experimentales utilizadas en el presente trabajo, la actividad acústica registrada durante la propagación de una fisura de corrosión bajo tensión intergranular es del mismo orden de magnitud que la actividad acústica registrada durante un ensayo de tracción en medio inerte.

6) En las condiciones experimentales utilizadas en el presente trabajo, el valor medio del parámetro amplitud de las señales de emisión acústica registradas durante la propagación de una fisura de corrosión bajo tensión intergranular es inferior al de las señales registradas en ensayos en medio inerte. Por el contrario, el valor medio de los parámetros duración y tiempo de subida de la señales son más altos que los de las señales registradas en ensayos en medio inerte.

7) En las condiciones experimentales utilizadas en el presente trabajo, la actividad acústica registrada durante la propagación de una fisura de corrosión bajo tensión transgranular en una aleación policristalina es varios órdenes de magnitud más alta que la actividad acústica registrada durante la propagación de una fisura de corrosión bajo tensión transgranular en una aleación monocristalina.

8) Los valores medios de los parámetro amplitud, duración y tiempo de subida de las señales de emisión acústica registradas durante la propagación de una fisura de corrosión bajo tensión transgranular en una aleación policristalina son comparables a los de las señales registradas durante la propagación de una fisura de corrosión bajo tensión transgranular en una aleación monocristalina.

9) Los valores medios de los parámetros de las señales de emisión acústica registradas durante la propagación de una fisura de corrosión bajo tensión transgranular no tienen diferencias significativas con los correspondientes a las señales registradas durante la propagación de una fisura de corrosión bajo tensión intergranular.

10) Los valores medios de los parámetros amplitud, duración y tiempo de subida de las señales de emisión acústica registradas durante la propagación de fisuras de corrosión bajo tensión, intergranulares o transgranulares, no están condicionados por

las distintas velocidades de deformación aplicadas, por el potencial de trabajo y por lo tanto, por la velocidad de propagación de las fisuras.

11) Los procesos químicos y electroquímicos (corrosión generalizada, la disolución del metal, el desarrollo de picaduras, formación y ruptura de películas superficiales, evolución de burbujas) que se desarrollan sobre el latón cuando es expuesto bajo control potencioestático en las soluciones ensayadas en el presente trabajo tienen una respuesta similar en emisión acústica.

12) El análisis estadístico del parámetro amplitud de la respuesta en emisión acústica durante la ruptura dúctil de los distintos materiales a diferente velocidad de tracción, indica que dicha respuesta es semejante para todos los material y velocidades de deformación.

13) Las señales de emisión acústica generadas durante la ruptura dúctil (ensayos en medio inerte) a diferentes velocidades de deformación de todos los materiales ensayados tienen una distribución de amplitudes de emisión acústica similar con un valor de pendiente b entre 0,12 - 0,15.

14) La pendiente b , que caracteriza la distribución de la amplitud de la señal de emisión acústica durante la propagación de fisuras de corrosión bajo tensión, tiene un valor comprendido entre 0,22 y 0,45.

15) Las pendientes de la distribución de la amplitud para todos los ensayos de corrosión bajo tensión pertenecen a la misma población, indicando que sería el mismo proceso el que genera emisión acústica en el transcurso del avance de fisuras con distinta morfología de fisuración.

16) No fue posible establecer una relación directa entre los eventos de emisión acústica registrados durante la propagación de fisuras por corrosión bajo tensión transgranular y las estrías presentes en la superficie de fractura, tal como fue propuesto por los autores del modelo de propagación discontinua de fisura.

17) El paso fundamental que plantea el mecanismo de movilidad superficial para el avance de una fisura de corrosión bajo tensión, que es la migración de vacancias hacia la punta de la fisura, es un proceso que no puede ser registrado por la técnica de emisión acústica.

18) Se concluye que el proceso que genera la emisión acústica estaría relacionado con la ruptura mecánica de los ligamentos que quedan detrás del avance de la fisura por corrosión bajo tensión.

CAPÍTULO VI – REFERENCIAS

- [1] J. R. Galvele, "Past, present, and future of stress corrosion cracking", *Corrosion*, 55, 8, 723-731, (1999).
- [2] E. Huerta, "Corrosión y degradación de materiales". Eds. Síntesis, España, (1997).
- [3] E. I. Meletis, R.F. Hochman, "A review of the cristallography of stress corrosion cracking", *Corros. Sci.* 26, 1, pág. 63-90, (1986).
- [4] F. H. Keating, "Symposium on internal stress in metals and alloys", The Institute of Metals, Londres, Gran Bretania, pág. 311, (1947).
- [5] G. P. Acock, T. Dennisson, P. T. Gilbert and R. S. Thornill, "Corrosion of iron and steel by industrial waters and its prevention", The Iron and Steel Institute", Londres, Inglaterra, (1949).
- [6] H. Leidheiser, Jr., "The corrosion of copper, tin and their alloys", John Wiley & Sons, Nueva York, Estados Unidos, pág. 147, (1971).
- [7] O. B. Ellis, "Some examples of stress-corrosion cracking of austenitic stainless steels", Symposium on stress corrosion cracking, ASTM-AIME, Filadelfia, Estados Unidos, pág.421-424, (1945).
- [8] J. C. Hodge, J. L. Miller, "Stress corrosion cracking of austenitic chromium-nickel steels and its industrial limitations", *Trans. ASM* 28, pág 25, (1940).
- [9] M. J. Blackburn, W. H. Smyrl and J. A. Feeney, "Titanium alloys", Stress-corrosion cracking in high strength steels and in titanium and aluminium alloys, ed. B. F. Brown, National Reserch Laboratories, Washington, Estados Unidos, pág. 245-363, (1972).
- [10] R. E. Johnson. "Titanium alloys pressure vessels in the manned space program", The science, technology and application if titanium, eds. R.I. Jaffee, N.E. Promisel, Reino Unido, Pergamon Press, Oxford, Gran Bretania, pág. 1175-1186, (1970).

- [11] G. Herten, Status of the MDT and CSC Chambers, LHCC Report, 25, nov (2002).
- [12] J. R. Galvele, "Stress corrosion cracking, a 150 year-old problem", NACE Latinoamericana 2003, Santiago de Chile, Chile, (2003).
- [13] Environment-sensitive fracture - Evaluation and comparison of test methods (ASTM STP821), eds. S.W.Dean, E.N.Pugh, G.M.Ugiansky, ASTM, Estados Unidos, (1984)
- [14] R. N. Parkins, "Development of strain-rate technique (ASTM STP 665), eds. G.M. Ugiansky, J.H. Payer, ASTM, Estados Unidos, pág.5-24, (1979).
- [15] H. L. Craig, Jr. D. O. Sprowls, D. E. Piper, "Stress-corrosion cracking", Handbook on corrosion testing and evaluation, ed. W.H. Ailor, John Wiley & Sons, Nueva York, Estados Unidos, pág. 231-290, (1971).
- [16] J. D. Fritz, B. W. Parks, H. W. Pickering, "Stress corrosion cracking of Cu-18%Au in Na_2SO_4 - 0.01N H_2SO_4 ", Scripta Met. 22, 7, pág. 1063-1068, (1988).
- [17] E. G. Coleman, D. Weinstein, W. Rostoker, "On a surface energy mechanism for stress-corrosion cracking", Acta Metall. 9, 5, pág. 491-496, (1961).
- [18] M. Henthorne, R. N. Parkins, "Some aspects of stress-corrosion cracking crack propagation in mild steel", Corros, Sci. 6, pág.357-369, (1966).
- [19] J. T. Evans, R. N. Parkins, "Creep induced by load cycling in a C-Mn steel", Acta Metall. 24, pág. 511-515, (1976).
- [20] R. N. Parkins, B. S. Greenwell, "The influence between corrosion fatigue and stress-corrosion cracking", Metal Science 11, 8-9, pág. 405-413, (1977).
- [21] J. Congleton, T. Shoji, R. N. Parkins, "The stress corrosion cracking of reactor pressure vessel steel in high temperature water", Corros. Sci. 25, 8-9, pág. 633-650, (1985).
- [22] J. R. Rice, W. J. Drugen, T. L. Sham, Elastic-plastic analysis of growing cracks", ASTM STP 700, Philadelphia, Estados Unidos, pág. 189-221, (1980).

- [23] F. P. Ford, "The crack-tip system and its relevance to the prediction of cracking in aqueous environments", NACE, Texas, Estados Unidos, pág. 139-162, (1990).
- [24] R. N. Parkins, "Stress corrosion cracking", NACE, Texas, Estados Unidos, pág. 1-17, (1990).
- [25] G. R. Irwin, A.A. Wells, *Met. Rev.* **10**, pág. 223, (1965).
- [26] B. F. Brown, "The application of fracture mechanics to stress-corrosion cracking", *Met. Rev.*, **13**, pág. 171-183, (1968).
- [27] J. Yu, N.J.H. Holroyd, R.N. Parkins, "Application of slow-strain-rate test to defining the stress for stress corrosion crack initiation in 70-30 brass", ASTM STP 821, Philadelphia, Estados Unidos, pág. 288-309, (1984).
- [28] J. Yu, L.J. Yue, Z.J. Zhao, G.X. Chi, R.N. Parkins, "Determination of stress corrosion cracking initiation stress and crack velocities using slowly strained tapered specimens", *Fatigue Fract. Engng. Mater. Struct.* **12**, **6**, pág.481-493, (1989).
- [29] W. Yang, J. Congleton, O. Kohnen-Chari, P. Sajdl, "The strain for stress corrosion crack initiation in type 316 stainless steel in high temperature water", *Corros. Sci.* **33**, **5**, pág. 735-750, (1992).
- [30] J.A. Beavers, E.N. Pugh, "The propagation of transgranular stress-corrosion cracks in admiralty metal", *Metall. Trans. A* **11A**, **5**, pág. 809-820, (1980).
- [31] H.J. Bhatt, E.H. Phelps, "Effect of solution pH on the mechanism of stress corrosion cracking of a martensitic stainless steel", *Corrosion* **17**, **9**, pág. 430-434, (1961).
- [32] H.L. Logan, "The stress corrosion of metals", John Wiley & Sons, Nueva York, Estados Unidos, pág. 270-271, (1995).
- [33] J. R. Galvele, "Electrochemical aspects of stress corrosion cracking", *Modern Aspect of Electrochemistry*, **27**, ed. R.E. White, Plenum Press, Nueva York, Estados Unidos, pág. 270-271, (1995).

- [34] R.B. Rebak, R.M. Carranza, J.R. Galvele, "The stress corrosion cracking mechanism of α -brass in NaNO_2 solutions", *Corr. Sci.* 28, **11**, pág. 1089-1106, (1988).
- [35] P.A. Lapitz, M.G. Alvarez, S. Fernandez, J.R. Galvele, "Passivity breakdown and stress corrosion cracking of α -brass in sodium nitrite solution", *Corr. Sci.*, *en prensa*.
- [36] J.R. Galvele, S.M. De Micheli, I. Muller, S. Wexler, I. Alanis, "Critical potentials for localized corrosion of aluminum alloys", *Localized corrosion*, ed. R.W. Staehle, B.F. Brown, J. Kruger, A. Agrawal, NACE Houston, Estados Unidos, pág. 580-599, (1974).
- [37] G.S. Duffó, J.R. Galvele, "Experimental confirmation of the surface mobility-stress corrosion cracking mechanism: Ag-15Pd, Ag-15Au and Ag-30Cd alloys in halide and sulphate containing solutions" *Corros. Sci.* 30, **2-3**, pág. 249-265, (1990).
- [38] J.R. Galvele, I.A. Maier, S.A. Fernandez, "Stress corrosion cracking of silver-gold alloys in 1M potassium chloride, potassium bromide and potassium iodide", *Corrosion* 52, **5**, pág. 326-330, (1996).
- [39] M.L. Montoto, G.S. Duffó, J.R. Galvele, "Stress corrosion cracking of Ag-30Cd in silver nitrate solutions" *Corros. Sci.* 36, **10**, pág. 1805-1808, (1994).
- [40] M.L. Montoto, "Mecanismo de corrosión bajo tensión por movilidad superficial", Tesis de doctorado en Ingeniería Química, Universidad Nacional de La Plata, (1997).
- [41] M.L. Montoto, G.S. Duffó, J.R. Galvele, "Effect of Ag^+ ion concentration on the stress corrosion cracking susceptibility of Ag-Cd alloys in AgNO_3 and in AgClO_4 aqueous solutions", *Corros. Sci.* 43, **5**, 755-764, (2001).
- [42] H. Uhlig, K. Gupta, W. Liang, "Critical potentials for stress corrosion cracking of 73-37 brass in ammoniacal and tartrate solutions", *J. Electrochem. Soc.* 122, **3**, pág. 343-350, (1975).
- [43] H.J. Bhatt, E.H. Phelps, "Effect of solution pH on the mechanism of stress corrosion cracking of a martensitic stainless steel", *Corrosion* 17, **9**, pág. 430-434, (1961).

- [44] H.R. Copson, "Physical metallurgy of stress corrosion fracture", Interscience, Nueva York, Estados Unidos (1959).
- [45] S.P. Pednekar, A.K. Agrawal, H.E. Chaung and R.W. Staehle, "Transgranular cracking of copper in 1M NaNO₂ solution", J. Electrochem. Soc., **4**, pág. 701-702, (1979).
- [46] G.L. Bianchi, J.R. Galvele, "Embrittlement of copper by the surface mobility mechanism", Corros. Sci. **27**, **6**, pág. 631-635, (1987).
- [47] J.R. Galvele, G.S. Duffó, "Procesos de corrosión", Instituto de Tecnología, PMM/A171/95 – Comisión Nacional de Energía Atómica.
- [48] M.G. Fontana, "Corrosion Engineering", 3rd ed. McGraw-Hill, Nueva York, Estados Unidos, (1986).
- [49] T.P. Hoar, J.G. Hines, "The stress-corrosion cracking of austenitic stainless steel. Part I- Mechanism of the process in hot magnesium-chloride solutions" JISI **182**, **2**, pág. 124-143, (1956).
- [50] W. Rosenhain, S. Archbutt, Proc. Roy. Soc. (London), **A96**, pág 55, (1919).
- [51] H.K. Birnbaum, "Mechanisms of hydrogen-related fracture of metals", en Environment-induced cracking of metals", NACE, Texas, Estados Unidos, pág. 21-27, (1990).
- [52] C. Edeleanu, "Stress corrosion cracking and embitterment", ed. Robertson, John Wiley & Sons, Estados Unidos pág 1717-1725, (1971).
- [53] R.B. Mears, R.H. Brown y E.H. Dix, "Symposium on stress corrosion cracking of metals" (ASTM and AIME, Philadelphia), pág. 323, (1944).
- [54] R.W. Staehle, "Proc. Environment-induced cracking of metals", R. Gangloff and M. Ives. Eds. (NACE-Texas), pág. 561, (1990).
- [55] R.M. Carranza, J.R. Galvele, "Repassivation kinetics in stress corrosion cracking – I. Type AISI 304 SS in chloride solutions", Corros. Sci. **28**, **3**, pág. 233-249, (1988).

- [56] R.M. Carranza, J.R. Galvele, "Repasivation kinetics in stress corrosion cracking – II. α -brass in non ammoniacal solutions", Corros. Sci. 28, **9**, pág. 851-865, (1988).
- [57] C. Edeleanu, A.J. Forty, "Some observations on the stress- corrosion cracking of α -brass and similar alloys", Phil. Mag. 5, pág. 1029-1040, (1960).
- [58] A.R.C. Westwood, "Effects of environment on fracture behavior", Fracture of solids, vol. 20, pág. 553-605, (1963).
- [59] W.M. Pardue, F.H. Beck, M.G. Fontana, Trans. Amer. Soc. Metals 54, pág. 539, (1961).
- [60] R.C. Newman, K. Sieradzki, "Correlation of acoustic and electrochemical noise in the stress-corrosion cracking of α -brass", Scripta Met. 17, **5**, pág. 621-624, (1983).
- [61] K. Sieradzki, R.C. Newman, "Brittle behaviour of ductil metals during stress corrosion cracking", Philosophical Mag. A 52, **1**, pág. 95-132, (1985).
- [62] E.N. Pugh, I.V. Craig, A.J. Sedriks, "Proc. Conf. Fundamental aspects of stress corrosion cracking", R.W. Staehle and A. Forty eds. (NACE-Houston), (1969).
- [63] R.G. Kelly, A.J. Frost, T. Shahrabi, R.C. Newman, "Brittle fracture of an Au/Ag alloy induced by a surface film", Metalurgical Trans. A, **22A**, pág. 531-541, (1991).
- [64] U. Bertocci, E.N. Pugh, R.E. Ricker, "Proc. Environment-induced cracking of metals, R. Gangloff and. M. Ives eds. (NACE-Texas) pág 273, (1990).
- [65] M.G. Alvarez, C. Manfredi, M.Giordano, J.R. Galvele, "Anodic rate-controlling steps in TGSCC of α -brass in NaNO_2 solutions", Corros. Sci. 24, **9**, pág. 769-780, (1984).
- [66] J.R. Galvele, "A stress corrosion cracking mechanism based on surface mobility", Corros. Sci. 27, **1**, pág. 1-33, (1987).
- [67] J.R. Galvele, "Enhanced surface mobility as the cause of stress corrosion cracking", J. Electrochem. Soc. 133, **5**, pág. 953-954, (1986).
- [68] A. Troiano, "The role of hydrogen and other interstitials in the mechanical behavior of metal", Transaction of the Asm, **52**, pág. 54-80, (1960)

- [69] H.H. Uhlig, "Physical metallurgy of stress corrosion failure", Rhodin ed. Interscience, Nueva York, (1959).
- [70] J.R. Galvele, "Vacancies in stress corrosion cracking mechanisms", Chemistry and electrochemistry of stress corrosion cracking, pág. 24-43, (2001).
- [71] N.A. Gjostein "Surface and interfaces-I", Burke, Reed. Weiss eds. Pág. 271, (1967).
- [72] G.E. Rhead, "Reply to comment of H.P. Bonzel and N.A. Gjostein: On surface diffusion and the existence of two dimensional liquids", Surface Sci. 22, pág. 223-228, (1970).
- [73] I.G. Scott, "Basic acoustic emission", Nondestructive testing monographs and tracts, Edited by W. McGonagle, 6 (1991).
- [74] Instituto Argentino de Normalización –Norma IRAM 779, Ensayos no destructivos – Inspección por emisión acústica, Abril 2001
- [75] Normas ASTM E
- [76] A.A. Bazhenov, V.I. Yarovikov, "Development of acoustic emission sensors with required characteristics", 15th WCNDT, Roma 2000, Italia, N° 633.
- [77] S.W. Or, H.L.W. Chan, C.L. Choy, "P(VDF-TrFE) copolymer acoustic emission sensors", Sensors and Actuators 80, pág. 237-241, (2000).
- [78] V.M. Belov and M.N. Podlevskikh, "Modern acoustic emission monitoring systems", Roma 2000, 15th WCNDT, <http://www.ndt.net/article/wcndt00/papers/idn660/idn660.htm>, 07/Noviembre/2001, pág. 1-4, (2000).
- [79] J. Ruzzante, "Ondas elásticas, sensores y emisión acústica", Instituto de Tecnología, IT/A 69/98, Comisión Nacional de Energía Atómica.
- [80] A.A. Pollock, "Acoustic emission amplitud distributions", International Advances in Nondestructive Testing, 7, pág. 215-239, (1981).
- [81] T.W. Retting and M.J. Felsen, "Acoustic emission method for monitoring corrosion reactions", Corrosion-NACE 32, 4, pág.121-125, (1976).

- [82] S. Yuyama, T. Kishi and Y. Hisamatsu, "AE analysis during corrosion, stress corrosion cracking and corrosion fatigue processes". J. Acoustic Emission, 2, **1-2**, pág.71-93 (1983).
- [83] F. Mansfeld, P.J. Stocker, "Acoustic emission from corroding electrodes", Corrosion 35, **12**, 1979.
- [84] E.A. Culpan, A.G. Foley, "The detection of selective phase corrosion in cast nickel aluminium bronze", J. Mat. Sci. 17, pág. 953-964, (1982).
- [85] G.B. Muravin, L.M. Lezvinskaya, N.O. Makarova, G.S. Pavlovskaya, "Problems in the acoustic emission diagnosis of the corrosion process (review)", Defektoskopia, **2**, pág. 18-28, (1990).
- [86] K.H. Saeh, K.B. Lim, C.H. Chew, S.H. Teoh, "The correlation of acoustic emission with rate of corrosion", Corros. Sci. 34, **10**, pág. 1707-1713, (1993).
- [87] A. Arora, "Acoustic emission characterization of corrosion reactions in Al alloys", Corrosion-NACE 40, **9**, pág. 459-465, (1984).
- [88] J.R. Cahoon, M.N. Bassim, E. Genelle Oman, "Acoustic emission during corrosion", Canadian Metall. Quartely 25, **1**, pág. 73-77, (1986).
- [89] V.A. Druchenko, V.M. Novakovskii, A.K. Chiva, G.I. Khanukov, A.M. Berdnikov, "Microacoustic corrosion process", Prot. of Metals, **13**, pág. 236-240, (1977).
- [90] S. Yuyama, "Fundamental aspects of acoustic emission applications to the problems caused by corrosion", ASTM-STP 908-Corrosion monitoring in industrial plants using NDT and electrochemical methods, pág. 43-74, (1986).
- [91] H. Okada, K. Yukawa and R. Tamura, Corrosion 32, pág. 201, (1976).
- [92] W.W. Gerberich, R.H. Jones, M.A. Friesel, A. Nozue, "Acoustic emission monitoring of stress corrosion cracking", Materials Sci. And Eng., **A103**, pág 185-191, (1988).

- [93] W.J. Pollock, D. Hardie, N.J.H. Holroyd, "Monitoring sub-critical crack growth due to stress corrosion or hydrogen embrittlement by acoustic emission", Br. Corrosion J. 17, **3**, pág. 103-111, (1982).
- [94] R.H. Jones, M.A. Friesel, "Acoustic emission during pitting and transgranular crack initiation in type 304 ss", Corrosion 48, **9**, pág. 751-758,(1992).
- [95] B. Cox, "A correlation between acoustic emission during stress corrosion cracking and fractography of cracking of the zircalloys", Corrosion-NACE 30, **6**, pág. 191-202, (1974).
- [96] D.G. Chakrapani, E.N. Pugh. "The transgranular stress corrosion cracking of a Mg-Al Alloy: Crystallographic, fractographi and acoustic emission studies", Metall. Trans. A, **6A**, pág. 1155-1163, (1975).
- [97] Z. Hougtian, C. Shan, Z. Baiwei, L. Shuwang, "Study on stress corrosion cracking by acoustic emission", NDT (Proc 12th world conference, pág. 435-440, (1989).
- [98] E. Naval Ramos, J. García Lobón, "Seguimiento por emisión acústica de agrietamientos intergranulares por corrosión tensión en probetas sencillas", ITN/ME-13/SP-92, mayo, (1992).
- [99] R.H. Jones, M.A. Friesel, R. Pathania, "Evaluation of stress corrosion cracking initiation using acoustic emission", Corrosion, **4**, n°499, (1990).
- [100] K.Y. Sung, I.S. Kim and Y.K. Yoon, "Characteristics of acoustic emission during stress corrosion cracking of Inconel 600 alloy". Scripta materialia, 37, **8**, p. 1255 (1997).
- [101] A. Cakir, S. Tuncell and A. Aydin, "Acoustic emission of 316L SS during SSRT test under potentiostatic control". Corrosion Science 41, p.1175 (1999).
- [102] C. Kato and K. Kiuchi, "SCC monitoring of zirconium in boiling nitric acid by acoustic emission method". Journal acoustic emission, 19, p. 51 (2001).

- [103] A.Proust, H. Mazille, P. Fleischmann and R. Rothea, "Characterization by AE technique of emissive phenomena during stress corrosion cracking oh stainless steels". Journal acoustic emission, 19, p. 229 (2001).
- [104] U. Bertocci, E.N. Pugh, "Environment-induced cracking of copper alloys", EICM Proceedings, pág. 273-283.
- [105] J.A. Beavers, "Stress corrosion cracking", Materials performance and evaluation, Russell Jones ASM 1992, Cap. 7, pág. 210-231, (1992).
- [106] R.B. Rebak, J.R. Galvele, "Stress corrosion cracking of α -brass in phosphate, triphosphate and pyrophosphate solutions", Corros. Sci. 29, 8, pág. 1003-1018, (1989).
- [107] C.M. Giordano, G.S. Duffó, J.R. Galvele, "The efect of Cu^{2+} concentration on the stress corrosion cracking susceptibility of α -brass in cupric nitrate solutions", Corros. Sci. 39, 10-11, pág. 1915-1923, (1997).
- [108] A. Kawashima, A.K. Agrawal, R.W. Staehle, "Stress corrosion cracking og admiralty brass in nonammoniacal sulfate solutions", J. Electrochem. Soc. 124, 11, pág. 1822-1823, (1977).
- [109] M.G. A.varez, M. Giordano, C. Manfredi, J.R. Galvele, "Evaluation of stress corrosion cracking of α -brass in nonammoniacal environments", Corros. Sci. 46, 9, pág. 717-726, (1990).
- [110] E. Mattsson, "Stress corrosion in brass considered against the background of Potential/pH Diagrams", Electrochim. Acta, 3, pág. 279-285, (1961).
- [111] T.P. Hoar and G.P. Rothwell, "The Potential/pH diagram for a copper-water-ammonia system", Electrochim. Acta, 5, pág. 1037-1045, (1970).
- [112] H.E. Johnson and J. Leja, "Surface chemical-factors in the stress corrosion cracking of α -brass", Corrosion 22, 6, pág. 178-189, (1966).
- [113] J. Yu, R.N. Parkins, Y. Xu, G. Thompson and G.C. Wood, "Stress corrosion crack initiation in α -brass exposed to sodium nitrite solutions", Corros, Sci. 27, 2, pág. 141-157, (1987).

- [114] V. Gentil, en Corrosao. Guanabara Dois, 2ª Ed., Rio de Janeiro, Brasil, (1987).
- [115] A.J. Sedriks, "Stress-corrosion cracking of stainless steels", Stress-corrosion cracking – Materials performance and evaluation, ed. R.H. Jones, ASM International, Materials Park, estados Unidos, pág. 91-130, (1992).
- [116] G. Bianchi, F. Mazza and S. Torchio, "Stress corrosion cracking of austenitic SS in hydrochloric acid media at room temperature", Corros. Sci., **13**, pág. 165-173, (1973).
- [117] J.R. Galvele, S. Wexler, I. Gardiazabal, "Film rupture mechanism for stress corrosion cracking of AISI 304 in HCl solution", Corrosion, **31**, pág. 352-373, (1975).
- [118] I.A. Maier, C. Manfredi, J.R. Galvele, "The stress corrosion cracking of an austenitic ss in HCl + NaCl sol. at room temperature", Corros. Sci. 25, **1**, pág. 15-34, (1985).
- [119] I.A. Maier and J.R. Galvele, "Straining metal electrode technique as a stress corrosion cracking test type 304 ss in NaCl + H₂SO₄ sol", Corrosion 36, **2**, pág. 60-66, (1980).
- [120] V.I. Birss and C.K. Smith, "The anodic behaviour of silver in chloride solutions-I", Electrochim. Acta 32, **2**, pág. 259-268, (1987).
- [121] G.S. Duffó, J.R. Galvele, "Experimental confirmation of the surface mobility-stress corrosion cracking mechanism: Ag-15Pd, Ag-15Au and Ag-30Cd alloys in halide and sulphate containing solutions", Corros. Sci. 30, **2-3**, pág. 249-265, (1990).
- [122] M.G. Alvarez, S. Fernandez, J.R. Galvele, "Stress corrosion cracking in single crystals of Ag-Au alloys", Corros. Sci., **42**, pág. 739-752, (2000).
- [123] G.S. Duffó, J.R. Galvele, "Stress corrosion cracking of Ag-20Au in HClO₄, AgClO₄, and KCl solutions by surface mobility", Met. Trans. A 24A, **2**, pág. 425-433, (1993).
- [124] I.A. Maier, S. Fernandez, J.R. Galvele, "The stress corrosion cracking of Ag-Au alloys-I. 1M perchloric acid solutions", Corros. Sci. 37, **1**, pág. 1-16, (1995).

- [125] S.A. Serebrinsky, J.R. Galvele, "Effect of the strain rate on stress corrosion crack velocities in face-centred cubic alloys. A mechanistic interpretation", *Corrosion Science* **46**, pág. 591-612, (2004).
- [126] L.H. Jenkins and R.B. Duham, "Film formation on copper and alpha brass in aqueous cupric-ammonia systems", *J. Electrochem. Soc.* **117**, **6**, pág. 768-774, (1970).
- [127] G.B. Muravin, L.M. Lezvinskaya, N.O. Makarova and G.S. Pavlovskaya, "Problems in the acoustic-emission diagnosis of the corrosion process (review)", *Defektoskopiya*, n° 2 pág. 18-28, (1990).
- [128] M.I. Lopez Pumarega, R. Pitrkowski and J. Ruzzante; *J. of Acoustic Emission*, 1-2, **17**, pp. 61-67.
- [129] B. Assouli, A. Srhili, H. Idrissi, "Characterization and control of selective corrosion of α , β '-brass by acoustic emission", *NDT&E International* **36**, pág. 117-126, (2003).
- [130] R.G. Liptai, D.O. Harris, R.B. Engle and C.A. Tatro, "Acoustic emission techniques in materials research", *International Journal of Nondestructive Testing*, **3**, pág. 215-275, (1971).
- [131] A.M. Lazarev and V.D. Rubinshtein, "Examination of acoustic emission in fracture toughness testing of specimens", *Defektoskopiya*, **12**, pág. 42-47, (1988).
- [132] K. Sieradzki, S. Sabatini, R.C. Newman, "Stress corrosion cracking of copper single crystals", *Metallurgical Transactions A*, **15A**, 10, pág. 1941-1946, (1984).
- [133] S.A.Serebrinsky, G.S. Duffó, J.R. Galvele, "Effect of strain rate on stress corrosion cracking velocity, difference between intergranular and transgranular cracking", *Corrosion Science*, **41**, pág. 191-195, (1999).
- [134] J.H. Williams and S.S. Lee, "Monitoring of elastic stresses by AE", pág. 266-273
- [135] J.M. Silcock, "Orientations of transgranular stress corrosion cracks in austenitic steels tested in $MgCl_2$ solutions", *Br. Corr. J.*, **16** pág. 78- 93 (1981).

APENDICE

A1. Análisis de Varianza (ANOVA)

Algunas de las hipótesis a considerar es plantear la comparación de parámetros estadísticos, como por ejemplo la media ó la varianza de dos o más muestras. Para esto utilizamos el Análisis de Varianza (ANOVA), que surge de la necesidad de hacer comparaciones múltiples. Su nombre es debido a que el método utilizado consiste en estudiar la variación total que hay presente en toda muestra de observaciones. Esta variación se descompone en varios sumandos, cada uno de ellos asociado a una fuente de variación determinada.

Se usa cuando se tienen dos o más muestras independientes y se necesita su comparación. El término “comparar” tiene el significado de “contrastar los tratamientos”, a su vez, “tratamiento” es la definición para cada una de las poblaciones de donde se obtiene las muestras.

A1.1 ANOVA de 1 Factor

El ANOVA de 1 factor se utiliza en la comparación de más de dos medias poblacionales o tratamientos.

Sea:

I = número de poblaciones o tratamientos que se comparan,

μ_i = media de la población i para $i = 1, 2, \dots, I$,

H_0 tal que $\mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_I$,

H_a tal que al menos dos de las μ_i son diferentes.

Consideremos:

Y_i = variable aleatoria de tamaño n_i , para $i = 1, 2, \dots, I$ independientes entre sí,

Y_{ij} = variable aleatoria que denota la observación j del grupo i = respuesta del individuo j al tratamiento i ,

y_{ij} = valor observado de Y_{ij} cuando se realiza el ensayo.

Para cada i fijo es $\{y_{ij}\}$ una muestra aleatoria de la variable Y_i $i = 1, 2, \dots, I$. Luego son independientes y tienen la misma distribución de probabilidad que Y_i .

$$Y_{ij} \approx N(\mu_i, \sigma) \quad \text{para } i = 1, 2, \dots, I \text{ y } j = 1, 2, \dots, n_i$$

Los métodos de ANOVA de un factor se desarrollan más fácilmente para casos de muestras iguales, por lo que consideraremos que todas constan de J unidades experimentales.

Notación

El número total de observaciones es

$$N = J * I$$

Las medias muestrales individuales

$$\bar{Y}_1, \bar{Y}_2, \dots, \bar{Y}_I$$

Donde

$$\bar{Y}_{i.} = \frac{\sum_{j=1}^J y_{ij}}{J}$$

El “.” en el lugar del segundo subíndice quiere decir que sumamos todos los valores sobre dicho subíndice, mientras se mantiene fijo el valor del otro subíndice.

La Gran Media, el promedio de todas las observaciones es:

$$\bar{Y}_{..} = \frac{\sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J y_{ij}}{I * J}$$

Además de las medias muestrales, se necesitan las varianzas S_i que deben ser lo más semejantes posibles:

$$S_i = \frac{\sum_{j=1}^J (Y_{ij} - \bar{Y}_i)^2}{J - 1}$$

Suposiciones del ANOVA

Las distribuciones poblacionales I o de tratamiento son:

- 1) Normales $E(Y_{ij}) = \mu_i$
- 2) Las varianzas iguales $V(Y_{ij}) = \sigma^2$

Las suposiciones del ANOVA de un solo factor se pueden describir brevemente por el siguiente modelo:

$$Y_{ij} = \mu_i + \varepsilon_{ij} = \mu + \alpha_i + \varepsilon_{ij} \quad \text{para } i = 1, 2, \dots, I \text{ y } j = 1, 2, \dots, J$$

donde:

- μ_i = media del tratamiento i μ = media general
- α_i = efecto del tratamiento i $i = 1, 2, \dots, I$
- ε_{ij} = error asociado a cada observación

El objetivo de la experiencia es determinar similitudes y/o diferencias entre los tratamientos. Para hacer un Análisis de Varianza, la variación total del sistema se compone de la variación debida a los tratamientos y la variación correspondiente al error experimental.

Definiciones

Suma de cuadrados totales (SC_T):

$$SC_T = \sum_{i,j} (Y_{ij} - \bar{Y}_{..})^2$$

se descompone en dos sumandos:

$$SC_T = \sum_{i,j} (Y_{ij} - \bar{Y}_{i.})^2 + J * \sum_{i=1}^I (\bar{Y}_{i.} - \bar{Y}_{..})^2$$

$$SC_T = SC_D + SC_E$$

donde:

SC_D es la suma de cuadrados dentro de los grupos o tratamientos

SC_E es la suma de cuadrados entre grupos o tratamientos

Tomando SC_D , resulta que:

$$SC_D = SC_{error} = \sum_{ij} (\varepsilon_{ij} - \bar{\varepsilon}_i)^2$$

el término SC_D , que también se llama SC_{error} , no depende del efecto de los tratamientos siendo, por lo tanto, independiente de la verdad o falsedad de la H_0 .

Asimismo, SC_D tiene $N-I$ grados de libertad.

A partir de las dos últimas ecuaciones, resulta que:

$$SC_E = \sum J * (\alpha_i - (\varepsilon_{ij} - \bar{\varepsilon}_i))^2$$

Además, SC_E depende del efecto de los tratamientos, es decir, de la validez o falsedad de la H_0 . La SC_E tiene $I-1$ grados de libertad. Por lo tanto, como $SC_T = SC_D + SC_E$ resulta que SC_T tiene $N-1$ grados de libertad.

Luego, se define:

$$CM_D = \frac{SC_D}{N-I} = \frac{1}{N-I} * \sum_{i,j} (Y_{ij} - \bar{Y}_{i.})^2$$

$$CM_E = \frac{SC_E}{I-1} = \frac{J}{I-1} * \sum_{i=1}^I (\bar{Y}_{i.} - \bar{Y}_{..})^2$$

Se demuestra que si se cumplen las hipótesis del modelo, es:

$$E(CM_E) = \sigma^2 + \frac{1}{I-1} \sum_{i=1}^I J * \alpha_i^2$$

entonces, CM_E depende del efecto de los tratamiento. Si H_0 es verdadera, es $\alpha_i = 0$ para

$$\sum_{i=1}^I J \alpha_i^2 = 0$$

todo i entonces y es CME un estimador de σ^2

Teorema

Sea $F_{ANOVA} = \frac{CM_E}{CM_D}$ es estadístico de prueba de un problema ANOVA de un solo factor, con I poblaciones o tratamientos de una muestra aleatoria de J observaciones cada uno. Cuando H_0 es verdadero y se verifican las suposiciones de normalidad e igualdad de las varianzas, entonces si f es el valor calculado de F_{ANOVA} , la región de riesgo es tal que $f \geq F_{\alpha, I-1, N-I}$ entonces f especifica una prueba con nivel de significación α .

A1.2 ANOVA Kurskal-Wallis – Test de Medianas

En el caso de que las hipótesis del ANOVA no se cumplan, se utiliza el método no paramétrico de KURSKAL-WALLIS basado en el cálculo de rangos que puede ser aplicado en el caso general en que se desconozcan las distribuciones. Esta prueba se suma que la variable considerada es continua y evalúa la hipótesis que las diferentes muestras son tomadas de la misma distribución o de distribuciones con iguales medianas. La interpretación del test de Kruskal-Wallis es básicamente la misma que la del test paramétrico ANOVA, excepto que está basado en rangos y no en las medias.

Las herramientas matemáticas que se utilizan en los casos analizados, son técnicas de Estadística Paramétrica y No Paramétrica. En todos los casos para el análisis estadístico se utiliza el programa STATISTICA 5.0. Los resultados de los diferentes test estadísticos, como las decisiones que de ellos se deducen, están determinados por los valores obtenidos de los P-value correspondientes, tomándose como nivel de significación $\alpha = 0,05$.

A2. Test de Bondad de ajuste

Son procedimientos para probar el ajuste de una curva teórica sobre la base de una muestra de datos experimentales. La aceptación o rechazo se basa en la comparación entre el P-value obtenido con el test y el nivel de significación elegido (α).

A2.1 Test de Pearson Chi-cuadrado

La expresión matemática del valor χ^2 es:

$$\chi^2 = \sum \frac{(\text{frecuencia observada} - \text{frecuencia esperada})^2}{\text{frecuencia esperada}}$$

Este test es más apropiado para variables discretas ya que es sensible al número de intervalos en que se divide el rango de valores de la variable, siendo menos potente para el caso de variables continuas.

A2.2 Test de Kolmogorov-Smirnov

Mide la máxima desviación (D) entre la función teórica y la experimental [A1]. Para variables continuas es más potente que el Test de Pearson Chi-cuadrado, debido a que no es sensible al número de celdas o intervalos en que se divide el rango de valores obtenidos.

La expresión matemática es:

$$D = \max_{-\infty < x < \infty} |F_{\text{teórico}}(x_i) - F_{\text{experimental}}(x_i)|$$

donde:

$F_{\text{teórico}}(x_i)$ es la función de Distribución Acumulada Teórica

$F_{\text{experimental}}(x_i)$ es la función de Distribución Acumulada de los datos experimentales.

Si el P-value calculado para el test, es mayor que el α elegido, entonces no debería rechazarse el ajuste con la curva teórica propuesta.

A3.Ley Potencial-Test de Distribución de Amplitud

La amplitud V de una señal de emisión acústica es el mayor voltaje logrado por la onda de la señal. Es un parámetro que se obtiene a partir del evento de emisión acústica. Bajo esta definición, se asume que se trabaja con señales tipo burst [A2-A3].

Dentro de un conjunto de datos de emisión acústica, la función distribución describe la tendencia estadística de las amplitudes. La función de “*distribución acumulada*” $F(V)$ está definida como el número de eventos cuya amplitud excede V . por lo tanto, $F(V)$ es una función monotónicamente decreciente. La función “*distribución diferencial*” $f(V)$ es proporcional al número de eventos cuya amplitud está dentro de una estrecha ventana centrada alrededor de V . Así:

$$f(V) = \left| \frac{\partial F}{\partial V} \right|$$

donde ∂V es el ancho de la ventana.

Aquí es necesario prestar atención. Algunos sistemas de instrumentación utilizan una electrónica totalmente lineal, otros, los diseñados especialmente para emisión acústica, utilizan amplificadores logarítmicos. Además, con el fin de monitorear los datos experimentales sobre el amplio rango dinámico (por ejemplo, desde 1 mV hasta 10V), utilizan un ancho de ventana en escala logarítmica. La función “*distribución acumulada logarítmica*” es:

$$g(V) = \left| \frac{\partial F}{\partial (\ln V)} \right|$$

Para el desarrollo del modelo matemático es conveniente definir las “*funciones normalizadas*” $\Phi(V)$, $\phi(V)$ y $\Psi(V)$ las cuales son proporcionales a las funciones de datos medidos $F(V)$, $f(V)$ y $g(V)$ respectivamente. La función distribución acumulada $\Phi(V)$ representa la probabilidad de que la amplitud de la emisión acústica

exceda V , por lo tanto $\Phi(V_t) = 1$ cuando V_t es la menor amplitud que se considera en el modelo.

Bibliografía

- [A1] L.D. Hall, D. Mba and R.H. Bannister, "Acoustic emission signal classification in condition monitoring using the Kolmogorov-Smirnov statistic", *J. Acoustic Emission*, **19**, pág. 209-228, (2001).
- [A2] A.A. Pollock, "Acoustic emission amplitude distributions", *International advances in nondestructive testing*, **7**, pág. 215-239, (1981).
- [A3] E.A. Culpan, A.G. Foley, "The detection of selective phase corrosion in cast nickel aluminium bronze by acoustic emission techniques", *J. of Materials Science*, **17**, pág. 953-964, (1982).