

UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTIN
COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
"Prof. Jorge A. Sabato"

**Mecanismos de corrosión bajo tensión de circonio y
aleaciones en presencia de yodo ^(*)**

por Mag. Silvia Beatriz Farina

Directores

Dr. José R. Galvele
Dr. Gustavo S. Duffo

^(*) Tesis para optar al título de Doctor en Ciencia y Tecnología de Materiales
Mención Materiales

República Argentina
2002

A Lulí y Agus

AGRADECIMIENTOS

Deseo agradecer a las personas e instituciones que posibilitaron este trabajo de tesis:

- Al Dr. José Galvele, quien es un verdadero maestro para mí y por quien siento un gran afecto.
- A Gustavo por su permanente guía, incondicional ayuda y constante compañía.
- A mis compañeras de laboratorio, Mabel y Patricia, a las que quiero mucho y que me escucharon y ayudaron en innumerables ocasiones.
- A Santiago, porque nuestra amistad sigue vigente a pesar de la distancia.
- A Sara y Adriana, del área de Microscopía Electrónica, a Ricardo y Ramón de Metalografía, a Julio del Taller de Vidrio y a Daniel de Tratamientos Térmicos.
- A todos los demás integrantes de la Unidad de Actividad Materiales y en especial a los compañeros del grupo de Corrosión por la colaboración brindada permanentemente.
- A los integrantes del CAC quienes de una u otra manera colaboraron en la realización del presente trabajo.
- A la Comisión Nacional de Energía Atómica, donde se realizó este trabajo y a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica por haberlo financiado parcialmente.
- A mi familia, que siempre está a mi lado.

*One thing I have learned in a long life:
that all our science, measured against reality,
is primitive and childlike and yet
it is the most precious thing we have.*

*Albert Einstein
(1879-1955)*

RESUMEN

En los reactores nucleares de potencia, las vainas de elementos combustibles (fabricadas de aleaciones de circonio) sufren corrosión bajo tensión (CBT) debido a la presencia de yodo gaseoso y a la acción de tensiones mecánicas producidas por la expansión térmica de las pastillas de combustible. El mecanismo operante durante este fenómeno aún no ha sido esclarecido. Numerosos autores han estudiado la CBT de aleaciones de circonio en vapor de yodo a 300°C simulando las condiciones existentes en un reactor nuclear. Sin embargo algunos autores han demostrado que este fenómeno puede ser reproducido en el laboratorio a temperatura ambiente utilizando soluciones de yodo en metanol.

En el presente trabajo se estudió la susceptibilidad a la CBT del circonio, Zircaloy-4 y titanio en soluciones de yodo disuelto en varios alcoholes, a efectos de determinar el mecanismo operante. Se encontró CBT en todos los sistemas estudiados y que la velocidad global de propagación de fisuras depende del tamaño de la molécula de solvente: a medida que la masa molecular del solvente se incrementa, la velocidad de propagación disminuye. Previo a la propagación de las fisuras, se encontró ataque intergranular, cuya velocidad también depende del tamaño de la molécula del solvente. Puesto que la velocidad de corrosión de monocristales de circonio fue similar en todas las soluciones ensayadas, se concluye que la disminución en la velocidad del ataque intergranular y en la velocidad de propagación de fisuras es debida a un fenómeno de impedimento estérico que dificulta el acceso de la especie agresiva a la punta de la fisura.

El paso controlante en la propagación intergranular es la difusión del yodo, aunque no se ha podido establecer si este ataque es debido a la disolución química de la estructura desordenada de los límites de grano o de alguna especie segregada en ellos. Luego de que la penetración intergranular alcanza cierto valor, se produce una transición al modo de fisuración transgranular, que es el verdadero proceso de CBT.

Cuando se analiza esta parte del proceso se encuentra que la velocidad de propagación de fisuras medida está en concordancia con las predicciones del mecanismo de CBT basado en la movilidad superficial.

ABSTRACT

Iodine stress corrosion cracking (SCC) is usually accepted as the cause of pellet-cladding interaction (PCI) failures of unlined Zircaloy cladding containing UO_2 reactor fuel pellets. Mechanical/chemical pellet-clad interaction is at present the most extensively studied effect of fuel performance, however the mechanism involved during the PCI failure is still unknown. Numerous authors have studied the SCC of Zircaloy-4 in iodine vapor at 300°C simulating the conditions existing in nuclear reactor fuel assemblies but some authors have shown that this phenomenon can be simulated in the laboratory at low temperatures using solutions of iodine in methanol.

In the present work, the SCC susceptibility of zirconium, one of its alloys, Zircaloy-4, and another hcp metal (titanium) was studied in iodine dissolved in various alcohols in order to determine the operating mechanism. SCC was observed in all the systems studied and the overall crack propagation rate was found to vary depending on the size of the solvent molecule. As the solvent molecular weight increased, the overall crack propagation rate decreased. Preceding crack propagation, intergranular attack was found in all the solutions tested. The intergranular corrosion rate also varied with the size of the solvent molecule. Since the corrosion rate of Zr single crystals was similar in all the solutions tested, it was concluded that the decrease in both the intergranular attack rate and the crack propagation rate was due to a steric effect, that hindered the access of the corrosive species to the tip of the crack.

It was found that the rate-controlling step of the intergranular propagation was the diffusion of iodine to the tip of the crack. It is not clear if the mechanism of the intergranular attack is due to some sort of chemical attack of the disrupted atomic structure along the grain boundaries, or to the anodic dissolution of an unidentified species segregated along the grain boundaries. After the intergranular penetration reached a certain value, a transition to transgranular cracking mode took place.

It was concluded that the transgranular part of the cracking was the real SCC process. When analyzed this part of the process, it was found that the crack velocities measured agreed with the predictions of the surface mobility-SCC mechanism.

INDICE

	página
CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN	1
1.1- PRESENTACIÓN DEL TRABAJO	1
1.2- ALEACIONES DE CIRCONIO EN REACTORES NUCLEARES DE POTENCIA	2
1.3- FENÓMENO DE <i>PELLET-CLADDING INTERACTIONS</i>	3
1.4- FACTORES QUE INFLUENCIAN EL FENÓMENO DE PCI	9
<u>1.4.1. Factores no mecánicos</u>	9
<i>1.4.1.1. Concentración de yodo</i>	10
<i>1.4.1.2. Temperatura</i>	13
<i>1.4.1.3. Influencia de elementos presentes como aleantes o impurezas</i>	14
<i>1.4.1.4. Estado de oxidación superficial</i>	15
<u>1.4.2. Factores mecánicos</u>	16
<i>1.4.2.1. Tensiones aplicadas. Efecto del trabajado mecánico y de las tensiones residuales</i>	16
<i>1.4.2.2. Deformaciones y velocidad de deformación</i>	19
<i>1.4.2.3. Concentración de tensiones</i>	19
<u>1.4.3. Características fractográficas</u>	21
<u>1.4.4. Efecto de la irradiación</u>	22
1.5- MECANISMOS DE CORROSIÓN BAJO TENSIÓN	22
1.6- OBJETIVOS DEL PRESENTE TRABAJO	28
 CAPITULO 2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES	 30
2.1- INTRODUCCIÓN	30
2.2- PREPARACIÓN DE LAS PROBETAS	30
<u>2.2.1. Materiales</u>	30
<u>2.2.2. Tratamientos térmicos</u>	30
<u>2.2.3. Propiedades Mecánicas</u>	31
2.3- SOLUCIONES EMPLEADAS	35
2.4- MEDICIÓN DEL POTENCIAL DE CORROSIÓN	35
2.5- ENSAYOS ESTÁTICOS	36
2.6- ENSAYOS EN MONOCRISTALES DE CIRCONIO	36
2.7- ENSAYOS DE TRACCIÓN	37
2.8- ENSAYOS DE TRACCIÓN INTERRUMPIDOS	39

CAPITULO 3. RESULTADOS EXPERIMENTALES	40
3.1- MEDICIÓN DEL POTENCIAL DE CORROSIÓN	40
3.2- ATAQUE INTERGRANULAR	43
3.3- VELOCIDAD DE CORROSIÓN DE MONOCRISTALES DE CIRCONIO	48
3.4- SUSCEPTIBILIDAD A LA CORROSIÓN BAJO TENSIÓN	49
<u>3.4.1. Ensayos de tracción lenta</u>	49
<i>3.4.1.1. Ensayos de tracción lenta en circonio</i>	49
<i>3.4.1.2. Ensayos de tracción lenta en Zircaloy-4</i>	61
<i>3.4.1.3. Ensayos de tracción lenta en titanio</i>	70
<u>3.4.2. Efecto de la concentración de yodo sobre la corrosión bajo tensión de Zircaloy-4 en soluciones de yodo en metanol</u>	82
<u>3.4.3. Efecto de la velocidad de deformación sobre la corrosión bajo tensión de Zircaloy-4</u>	85
<i>3.4.3.1. Ensayos de tracción en soluciones de metanol</i>	85
<i>3.4.3.2. Efecto de la presencia de entallas</i>	91
<u>3.4.4. Ensayos de tracción interrumpidos</u>	100
<u>3.4.5. Efecto de la presencia de hidruros</u>	105
 CAPITULO 4. DISCUSIÓN	 110
4.1- ATAQUE INTERGRANULAR	110
<u>4.1.1. Análisis de los potenciales de corrosión y velocidad de corrosión</u>	110
<u>4.1.2. Complejos de transferencia de carga o donador-aceptor</u>	117
4.2- CORROSIÓN BAJO TENSIÓN	127
4.3- MECANISMOS DE CORROSIÓN BAJO TENSIÓN	141
 CAPITULO 5. CONCLUSIONES	 148
 REFERENCIAS	 150

CAPITULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1- PRESENTACIÓN DEL TRABAJO

La corrosión bajo tensión es el fenómeno que sufren los materiales cuando son sometidos a la acción simultánea de un medio agresivo y a tensiones mecánicas de tracción, y por el cual sufren fisuras y roturas a niveles de tensión inferiores a los de diseño. Un ejemplo de este tipo de falla lo encontramos en los reactores nucleares de potencia, donde las vainas de elementos combustibles (fabricadas de aleaciones de circonio) sufren corrosión bajo tensión debido a la presencia de yodo gaseoso y a la acción de tensiones mecánicas producidas por la expansión térmica de las pastillas de combustible.

El mecanismo operante durante dicho proceso aún no ha sido identificado. En el presente trabajo se estudia la corrosión bajo tensión del circonio, de una de sus aleaciones y de titanio en medios conteniendo yodo, con el objetivo de determinar dicho mecanismo. En particular se investiga la aplicabilidad del mecanismo de movilidad superficial, el cual ha dado explicación satisfactoria a numerosos casos de corrosión bajo tensión de aleaciones de estructura fcc en diversos medios.

En el presente capítulo se hará una breve descripción del origen de las aleaciones de circonio en relación a su utilización en los reactores nucleares. Luego se describirá el fenómeno de *pellet-cladding interactions* que sufren las vainas de elementos combustibles y que corresponde al fenómeno de corrosión bajo tensión arriba mencionado, así como los principales factores que influyen dicho fenómeno. Posteriormente se introduce el tema de los mecanismos de corrosión bajo tensión actualmente vigentes y finalmente se describen los objetivos del presente trabajo. En el capítulo 2 se describen las técnicas experimentales utilizadas, así como el tipo y características de los materiales empleados. El capítulo 3 está dedicado a la descripción de los resultados y en el capítulo 4 se realiza el análisis de los mismos. Las conclusiones de este trabajo se detallan en el capítulo 5.

1.2- ALEACIONES DE CIRCONIO EN REACTORES NUCLEARES DE POTENCIA

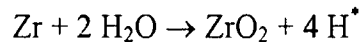
El único elemento altamente fisiónable que se da en la naturaleza, y que hace viable su utilización como elemento combustible en centrales nucleares es el uranio. El uranio natural es una mezcla de tres isótopos: ^{234}U , ^{235}U y ^{238}U , de los que sólo el ^{235}U es fácilmente fisiónable, estando presente en la mezcla en sólo 0,7%. El principal problema del uranio desde el punto de vista del diseño del reactor es su alta reactividad que conduce a su rápida oxidación y desintegración en aire o en agua, aún cuando se encuentre como UO_2 en las pastillas (*pellets*) de combustibles (Rescalvo, 1991). Por esta razón deben ser encapsuladas en tubos de pared delgada de materiales que, debiendo ser relativamente transparentes a los neutrones térmicos, sean resistentes a la corrosión en agua a elevada temperatura (300°C, aproximadamente) y conteniendo oxígeno (como es el caso de los *Boiling Water Reactors*) o hidrógeno (como en los *Pressurised Water Reactors*). Tales materiales constituían una de las dificultades más serias en el desarrollo de los reactores nucleares, hasta que en forma más bien accidental se dio con las aleaciones de circonio conocidas como Zircaloy-2 y Zircaloy-4. El circonio, al igual que el aluminio, berilio, magnesio y niobio exhiben una baja sección eficaz de absorción de neutrones térmicos, pero todos ellos presentaban problemas de corrosión en el agua de refrigeración a las condiciones de operación de los reactores.

A finales de los años 40, se conocía que el circonio era resistente a la corrosión en agua de alta pureza a 300°C, gracias a la formación de una película negra altamente adherente de óxido subestequiométrico de naturaleza semiconductor. Sin embargo, estudios realizados habían demostrado que su soldadura en aire tenía efectos nocivos sobre su resistencia a la corrosión, como consecuencia de la adsorción de nitrógeno por parte del metal fundido. Por lo tanto, fue necesario fabricar, fundir y soldar al circonio en vacío o en presencia de un gas inerte para preservar su resistencia a la corrosión, lo que entrañaba una altísima dificultad. Por ese motivo, se inició la búsqueda de aleaciones que mejorasen la resistencia a la corrosión del circonio, hasta que se encontró que el agregado de 5% en peso de Sn, mostraba una marcada ventaja respecto a la resistencia a la corrosión del circonio puro. Además, estudios posteriores demostraron que las aleaciones Zr-Sn pueden ser fabricadas en caliente al aire y soldadas por arco sin perjuicio de su resistencia a la corrosión. Allí nacen las aleaciones Zircaloy-2 y Zircaloy-4 desarrolladas por Thomas y col. en el Westinghouse Bettis Laboratory, y que actualmente se emplean como material de construcción de las vainas de elementos combustibles en los reactores nucleares de potencia.

Ambas aleaciones contienen 1,5% en peso de Sn como elemento aleante principal, difiriendo fundamentalmente en sus contenidos de níquel (0,05% en el Zircaloy-2 y <0,005% en el Zircaloy-4) y en el de hierro (0,12% en el Zircaloy-2 y 0,2% en el Zircaloy-4).

Tras los citados descubrimientos, el Zircaloy-2 fue profusamente utilizado para las vainas de los elementos combustibles, aun cuando este material acaba experimentando una transición en su cinética de oxidación para tiempos prolongados, y termina desarrollando óxidos no protectores cuando la capa de tales productos alcanza un espesor crítico.

Otro problema detectado en forma temprana, fue su tendencia a absorber hidrógeno de la reacción de corrosión:



lo que eventualmente podría conducir a su fragilización por la formación de agujas intermetálicas de $\text{ZrH}_{1,5}$.

Con el desarrollo de estas aleaciones, aparentemente quedaba resuelto el problema de materiales más crítico en el desarrollo de la industria nuclear de generación eléctrica de potencia. Sin embargo, otros inconvenientes causados por la corrosión irrumpieron sobre las aleaciones de circonio en su contacto con el líquido refrigerante; y también en su contacto con las pastillas de combustibles de UO_2 que se albergaban en el interior de los tubos (vainas) fabricados con estas aleaciones.

1.3- FENÓMENO DE *PELLET-CLADDING INTERACTIONS* (PCI)

La larga experiencia recogida sobre el comportamiento de los elementos combustibles de los reactores nucleares de potencia refrigerados con agua permite clasificar las fallas de los mismos en grupos según el mecanismo involucrado (Haddad, 1980): hidruración, corrosión externa, densificación del *pellet* y colapso de la vaina, dilatación y pandeo de barras y elementos debido al crecimiento por irradiación, *creep* u otras interacciones mecánicas, *fretting*, abrasión, etc., y también se reconoce que uno de los modos más frecuentes de falla de los elementos combustibles de un reactor nuclear de potencia es debido a las fallas que

ocurren en las vainas de Zircaloy debido a un fenómeno denominado *pellet-cladding-interactions* (PCI), el cual resulta de una interacción mecánica entre el combustible y la vaina en un medio agresivo. La expansión térmica produce un desajuste entre las pastillas (*pellets*) del combustible (UO_2) y la vaina (*cladding*), que resulta en un incremento en el volumen del *pellet* que excede el del *cladding*, produciéndose un contacto íntimo entre ambos. Las tensiones internas dentro de la vaina son contrapuestas a las tensiones externas correspondientes al sistema presurizado de enfriamiento, de forma tal que se mantiene una pequeña interfase entre ambos elementos. La presencia de productos de fisión volátiles (yodo y cesio) en el espacio comprendido entre las pastillas y las vainas, contribuye a generar el ambiente agresivo en la interfase, que producirá la corrosión bajo tensión en la superficie interior de las vainas. El golpe térmico inducido sobre las vainas por la rampa de potencia, establece un gradiente de tensiones sobre la vaina, y la tensión posterior generada por el contacto pastilla-vaina (debido a la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica), producen el avance de fisuras sobre la vaina hasta que eventualmente ésta es quebrada. Si esto ocurre, los productos de fisión gaseosos son inmediatamente liberados del elemento combustible hacia el refrigerante primario, donde se detecta un aumento de la radiación y rápidamente se identifica el problema. La variación en la posición de las varillas de control permite alterar la producción energética del combustible, de forma tal que es factible identificar la zona afectada a través de la variación del nivel de radiación en el refrigerante.

Las fallas por PCI pueden ser minimizadas limitando las velocidades del transiente de potencia para minimizar las tensiones térmicas o minimizando la diferencia de presión a través de la vaina. La forma geométrica del combustible también produce cambios en la velocidad de quemado del mismo. También pueden producirse fisuras en la matriz de UO_2 que llevan a la formación de puntas agudas o bordes sobre la superficie exterior de la pastilla y pueden interactuar en forma deletérea sobre la vaina. Los nuevos diseños de elementos combustibles emplean un *liner* de circonio puro en la superficie interna de las vainas, ya que siendo el circonio más blando que el Zircaloy, se puede acomodar más fácilmente a los cambios térmicos para minimizar las fallas prematuras. También se ha recurrido a la lubricación de la interfase *pellet-cladding* ya sea con grafito o con siloxano para reducir la severidad de las condiciones en cuanto a las tolerancias dimensionales de las pastillas de combustibles.

El primer ejemplo publicado de lo que luego se denominó PCI, ocurrió el 17 de junio de 1963 durante el arranque del tercer ciclo de exposición del reactor GETR (General Electric Test Reactor), en Vallecitos (EEUU). Es probable que haya habido previamente otros ejemplos de fallas del mismo tipo a la informada, pero ellas no han sido debidamente documentadas (Cox, 1990b).

Los estudios llevados a cabo en Vallecitos, identificaron al yodo como causa potencial de la falla del combustible, y en ese entonces comenzaron los estudios sistemáticos sobre la corrosión bajo tensión de Zircaloy-2 en presencia de yodo.

En los años posteriores a las fallas en el GETR, problemas similares fueron publicados en la literatura. Elementos combustibles irradiados en el Halden Boiling Water Reactor (HBWR) en el Reino Unido sufrieron fallas similares a las encontradas en el reactor de la General Electric Co. causadas por la presencia de yodo. También las fallas encontradas en los *loops* U-1, U-2 y X-2 en Chalk River parecen tener un origen similar. Otras fallas similares fueron encontradas en el reactor de Rolphton, Ontario (Canadá), pero no fue hasta fines de 1968 en que estas fallas comenzaron a ser epidémicas. Por ejemplo, se encontró una alta frecuencia de fallas debida a procesos de recambio de combustibles en el reactor 1 de Pickering Generating Station. A partir de esa fecha, la cantidad de casos informados excede el interés de esta revisión, pero para citar solamente algunos, se mencionarán los de SGHWR en Winfrith (Reino Unido) y de Dodewaard BWR en Holanda. En forma paralela, también se produce un incremento en el número de publicaciones anuales referidas a este tema, y que tiene un máximo en los años 1978/79, donde se efectuaron 25 publicaciones al respecto (Cox, 1990b).

Hasta la década del 90 se acumuló una enorme cantidad de información procedente de laboratorios de todo el mundo, la cual ha sido volcada en sinnúmero de publicaciones y en conferencias organizadas por la American Nuclear Society (ANS), lo cual habla a las claras de la importancia atribuida a este tipo de falla, y actualmente, ya es un hecho totalmente aceptado que la causa del fenómeno de PCI es la corrosión bajo tensión inducida por yodo, y no la fisuración por vapores metálicos o la fisuración por hidruros. Sin embargo, a pesar de la existencia de más de 400 reactores nucleares de todos los tipos, aún subsiste interés por determinar el mecanismo actuante durante la fisuración inducida por yodo. Los trabajos más

completos al efecto fueron llevados a cabo por Garzaroli *et al.* (1979), Cox (1990 a y b) y Sidky (1998), y un esquema general del proceso puede ser observado en la figura 1.1.

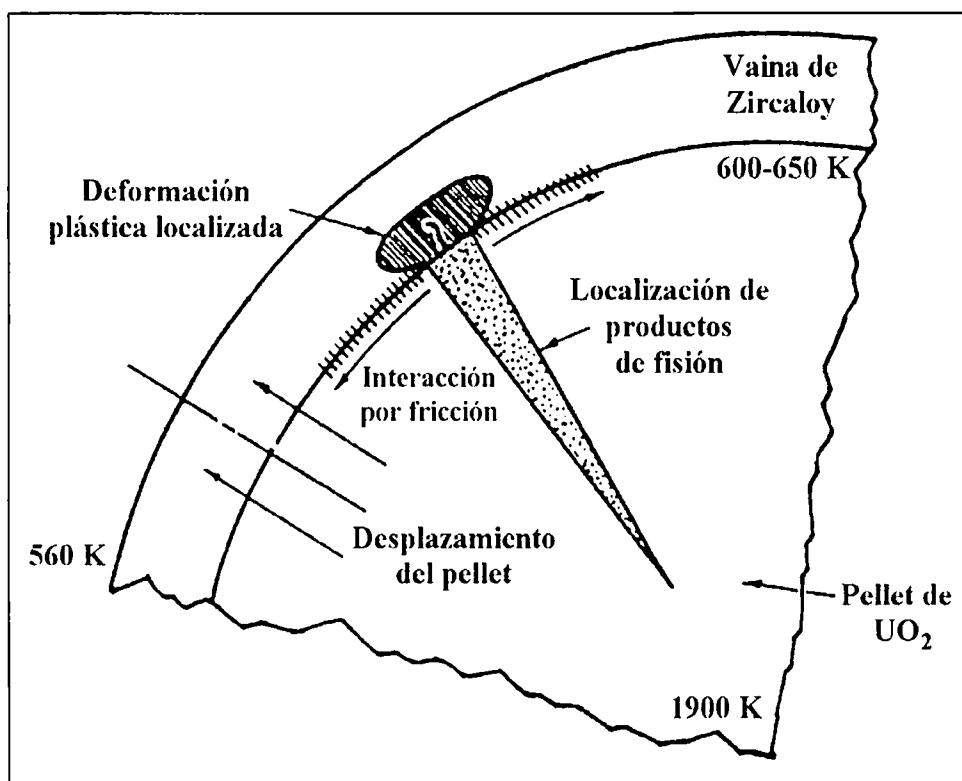


Figura 1.1. Representación esquemática del modelo de PCI (*pellet-cladding interactions*).

Durante la rampa de potencia en los reactores nucleares, el UO₂ se calienta rápidamente, el cual deforma a la vaina y produce corrosión bajo tensión con bajos indicios de ductilidad. Esta fractura ocurre cuando la rampa de calentamiento supera el 3%/hora. Cuando se introducen nuevas pastillas de UO₂ en un tubo ya irradiado, y se lo somete a una rampa, no se producen defectos, pero una segunda rampa sí produce fisuración, indicando la necesidad de que se acumule una necesaria cantidad de productos de fisión.

El criterio esencial para las roturas por PCI es un mínimo cambio en la potencia, y está generalmente aceptado que los productos de fisión deben estar presentes y estar localmente por sobre una concentración umbral para producir PCI. Por otra parte, la irradiación incrementa la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión inducida por yodo.

Una vez que se ha puesto de manifiesto que el fenómeno de PCI es un proceso de corrosión bajo tensión, se ha evidenciado que son necesarios cuatro factores para que la falla ocurra: (a) tensiones (o deformaciones) suficientes; (b) tiempo suficiente; (c) material susceptible y (d) el medio corrosivo adecuado.

La presencia de tensiones por sobre un valor crítico estará determinadas por la geometría del combustible, la máxima potencia del reactor (y sus gradientes), el coeficiente de fricción entre las pastillas y la vaina y la presencia de concentradores de tensiones sobre las vainas. Respecto del tiempo necesario para que se produzca el fenómeno, este es el que debe transcurrir para que se establezcan determinadas condiciones químicas. La presencia de material susceptible al PCI estará condicionado a propiedades metalúrgicas (propiedades mecánicas, de textura y distribución de precipitados), efectos de la presencia de determinados aleantes, efectos de la irradiación sobre el material, y la efectividad de determinados recubrimientos protectores (o lubricantes) tales como grafito, siloxano, cobre o circonio.

Finalmente, la presencia de un adecuado medio agresivo estará determinado por la presencia de ciertos productos de fisión (yodo, en este caso), la presencia de inhibidores (oxígeno, hierro, yoduro de metilo, etc.), el estado químico del yodo, la termodinámica de los productos de fisión, la disponibilidad de los productos de fisión, la química de la irradiación y la correspondiente a la punta de la fisura en propagación.

El fenómeno de PCI se caracteriza por un fuerte contacto mecánico entre las pastillas de elementos combustibles y la vaina que las contiene, bajo condiciones de irradiación intensa, altas temperaturas, localización de tensiones debida a fractura general de los pellets y presencia de gran número de elementos químicos producidos por la fisión nuclear; por lo tanto -y como resultado de esta interacción- se podría producir tanto fractura dúctil de los tubos, como fragilización por metales líquidos (LME), fragilización por hidrógeno (DHC) o corrosión bajo tensión inducida por productos de fisión.

A partir del momento en que Rosenbaum (1966) publica los resultados sobre el tema *The interaction of iodine with Zircaloy-2*, toda la evidencia disponible tiende a confirmar la sospecha de que muchas de las fallas que presentan los elementos combustibles nucleares englobadas dentro de la PCI, se originan en el último de los procesos nombrados (corrosión bajo tensión). En efecto, se ha comprobado que muchos de los productos generados por la fisión del combustible son agentes agresivos para el circonio, Zircaloy-2 y Zircaloy-4 de modo que se encuentran presentes los factores necesarios para que se produzca corrosión bajo tensión: un material susceptible, el medio corrosivo y tensiones mecánicas, provenientes estas últimas de la dilatación térmica de los pellets. Las deformaciones resultantes de las vainas están, en general, en el rango plástico y a veces se superan los límites de resistencia del

material, produciéndose en tales circunstancias fractura dúctil; sin embargo, no es necesario llegar a tal extremo, ya que la corrosión bajo tensión reduce las tensiones necesarias para provocar una falla a valores cercanos al punto de fluencia del metal. No sólo se ha podido demostrar que puede haber corrosión bajo tensión, sino que se ha llegado a probar que sin duda es un proceso de este tipo el que tiene la mayor parte de la responsabilidad de los fenómenos de PCI observados. Para llegar a esta conclusión es factible basarse en los siguientes hechos (Haddad, 1980):

- 1) Las fisuras siempre nacen en el interior de los tubos, aún en aquellas circunstancias en que las tensiones tensiles máximas se produzcan en la superficie externa.
- 2) Se ha observado que las fallas debidas a PCI comienzan a niveles de potencia caracterizados por un incremento notable de la liberación de productos de fisión, permitiéndose de esta forma obtener las concentraciones necesarias para que se produzca corrosión bajo tensión; más aún, las fallas ocurren en determinados sitios del reactor, no coincidentes con los lugares donde se desarrolla la máxima potencia, en los cuales se pudo detectar, en cambio, máxima concentración de determinados elementos tales como yodo y teluro.
- 3) Mientras que los elementos que estuvieron en funcionamiento a baja potencia fallan cuando se eleva la misma sobre determinado valor en un tiempo dado, se comprobó que elementos igualmente irradiados no defecionan si se los carga con combustible fresco (sin productos de fisión) antes de someterlos al incremento de potencia.
- 4) Se observa similitud en la morfología de falla de las probetas de laboratorio con respecto a las vainas de los elementos combustibles, así como también en la magnitud de las variables (mecánicas o no) involucradas en el proceso; por ejemplo, se ha podido distinguir claramente en muchos casos -en base a las observaciones de las características fractográficas- la no ocurrencia de un mecanismo de fragilización por hidrógeno.

Con respecto a este último hecho, es importante hacer notar que la corrosión bajo tensión es distinguible fractográficamente de otros mecanismos, tales como DHC, si bien no siempre se puede establecer fehacientemente cuál es el agente corrosivo. Sin embargo, la mayor parte de los investigadores coinciden en responsabilizar al yodo como el principal

elemento inductor, basándose en la detección de compuestos de yodo en la superficie de fractura (Busby *et al.*, 1975; Robert *et al.*, 1977), como así también en el marcado aumento en la concentración de ^{131}I en las regiones adyacentes a las fallas y, fundamentalmente, la presencia de profusos depósitos de CsI en la cara interna de los tubos pertenecientes a elementos irradiados. El CsI de por sí no es un compuesto agresivo para el Zircaloy pero, en las condiciones de intensa irradiación imperantes en un reactor en operación, se descompone radiolíticamente liberando yodo, elemento de comprobada acción agresiva. El Cs puede, en forma líquida, fragilizar el Zircaloy si se dan ciertas condiciones, pero dicha sustancia no está presente en las barras. De los otros depósitos detectados en la cara interna de los tubos, el Cd y el Fe son peligrosos, pero del Fe se encuentran sólo trazas como impurezas dentro del *pellet* y el Cd no ha sido detectado entre los elementos presentes en las barras ó solo lo ha sido en muy pequeñas cantidades, aún en elementos altamente quemados (Garzarolli *et al.*, 1979).

A continuación se realizará un resumen del efecto que las distintas variables tienen sobre el fenómeno de PCI. Finalmente, es importante remarcar que tanto los elementos combustibles de los reactores tipo Atucha I, como los Candu son susceptibles al tipo de fenómeno aquí discutido.

1.4- FACTORES QUE INFLUENCIAN EL FENÓMENO DE PCI

1.4.1. Factores no mecánicos

Los principales factores no mecánicos en relación con la corrosión bajo tensión de Zircaloy por yodo son: concentración de halógeno, temperatura y presencia de catalizadores o inhibidores, siendo estos los elementos aleantes las impurezas presentes en la aleación en estudio; elementos provenientes de materiales usados en las técnicas experimentales; elementos provenientes de las sustancias constitutivas de las pastillas de elementos combustibles o que se producen como productos de fisión ó elementos provenientes de los recubrimientos usados para prevenir el fenómeno de PCI. A continuación se hará una reseña acerca del efecto de cada uno de estos factores (Haddad, 1980).

1.4.1.1. Concentración de yodo

En la mayoría de las experiencias realizadas con el objeto de estudiar la corrosión bajo tensión de Zircaloy por yodo, la atmósfera corrosiva contiene vapores de esa sustancia. La cantidad de agente agresivo que estará en contacto con la probeta depende de la cantidad presente del citado vapor; y ésta se puede medir tanto en unidades de masa por unidad de volumen (concentración volumétrica) como en unidades de presión parcial. Está muy generalizado el uso de unidades de concentración superficial, o sea, masa por unidad de superficie de la muestra, siendo esta cuantificación de escasa validez, ya que supone que toda la masa de reactante está depositada sobre la superficie de la muestra, hecho poco probable que ocurra en la realidad. De las dos posibilidades de cuantificar volumétricamente la cantidad de halógeno se prefiere la concentración volumétrica, ya que la presión parcial depende de la temperatura.

No se ha determinado en forma concluyente que exista una concentración límite de yodo por encima de la cual se produce corrosión bajo tensión. Los valores existentes en la literatura como concentraciones mínimas necesarias de yodo varían en la medida en que los distintos investigadores realicen experiencias con distintos tiempos de espera para que se produzca la falla. En efecto, en la Tabla 1.1 se puede apreciar que los valores más bajos de concentraciones límite de yodo medidos corresponden a experiencias en las que el tiempo de rotura es el más elevado (1.000 horas, por ejemplo). Por lo tanto, no queda claro que a mayores tiempos de espera para que se produzca la falla no se detecte corrosión bajo tensión con menores concentraciones de yodo. Además, los valores también varían con la temperatura de trabajo, las condiciones termomecánicas (tensiones aplicadas, tratamiento térmico), el estado de oxidación superficial y la presencia de otros elementos, en el caso de que éstos produzcan inhibición de la reacción.

Con respecto a la influencia del yodo en los tiempos de falla hay coincidencias en que estos siguen una ley del tipo (Haddad, 1980):

$$t_f = k \cdot [I_2]^n$$

donde t_f es el tiempo de falla, k una constante, $[I_2]$ la concentración de yodo y n otra constante.

Tabla 1.1. Umbrales de concentración de yodo necesarias para producir corrosión bajo tensión sobre Zircaloy.

Autor	Concentración de yodo (mg/cm ³)	Tiempo de rotura (horas)	Temp. (°C)
Garlick y Wolfenden (1971)	0,12	0,1-60	340
Wood (1972/3)	0,003	200-1000	300
Wood (1972/3)	0.5	0,1-3	300
Van der Schaaf (Haddad, 1980)	0,4	0,14	300
Busby <i>et al.</i> (1975)	< 0,015 (estimado)	40-100	360
Une (1977)	0,15	7	300
Une (1977)	1,14	2	350
Yaggee <i>et al.</i> (1978)	10 (estimado)	1	344
Peehs <i>et al.</i> (Haddad, 1980)	0,0043	50	400
Peehs <i>et al.</i> (Haddad, 1980)	0,15	7	300
Hofmann (1979)	0,1-1	1	800

Ambas constantes, k y n , dependen de la temperatura y de variables mecánicas tales como tensiones aplicadas, tratamientos térmicos, etc. Sin embargo, algunos investigadores obtienen resultados experimentales distintos a pesar de haber trabajado con materiales con similares tratamientos, parecidas tensiones aplicadas e idénticas temperaturas. Algunos determinaron un valor experimental de la constante $n = -0,75$, mientras que otros dan un valor $n = -1,15$ (Haddad, 1980).

Resulta difícil, a causa de la cantidad de variables presentes establecer una relación comparativa que permita determinar el origen de un presunto límite para la concentración de yodo. Yaggee y col. (1978), trabajando con altas concentraciones de yodo (10 a 100 mg/cm³) encontraron que el límite de tensiones para que ocurra corrosión bajo tensión era independiente de la cantidad de yodo presente. Este resultado podría explicarse teniendo en cuenta que en el ámbito de trabajo, el gas de presurizado está siempre saturado con yodo, habiendo, por lo tanto, siempre la misma cantidad de yodo en la fase vapor. Otros autores sugieren que la concentración mínima de yodo necesaria para que se produzca corrosión bajo tensión, está dada por la cantidad mínima de yodo necesaria en equilibrio con ZrI_4 para que los vapores de esta última sustancia condensen sobre la superficie del Zircaloy a la

temperatura de trabajo. En apoyo a esta teoría mencionan que, mientras trabajan con concentraciones de yodo mucho mayores a las mínimas, la aparición de microfisuras asociadas al proceso de corrosión bajo tensión se da en forma generalizada, mientras que al aproximarse a las concentraciones de yodo límite, las microfisuras aparecen formando "islas", lo que les hace suponer que es en esos lugares donde se produce la condensación aislada de ZrI_4 . En la figura 1.2 se aprecia el diagrama de equilibrio de la reacción $Zr + 2 I_2 \leftrightarrow ZrI_4$ en función de la temperatura, habiéndose ubicado en el mismo las experiencias realizadas por distintos autores. Obsérvese que la gran mayoría de las mismas se encuentran en la zona correspondiente a ZrI_4 condensado. Sin embargo, algunos investigadores han encontrado valores mínimos de concentración de yodo que no se pueden explicar de esta forma por ser más bajos que los mínimos requeridos por el diagrama.

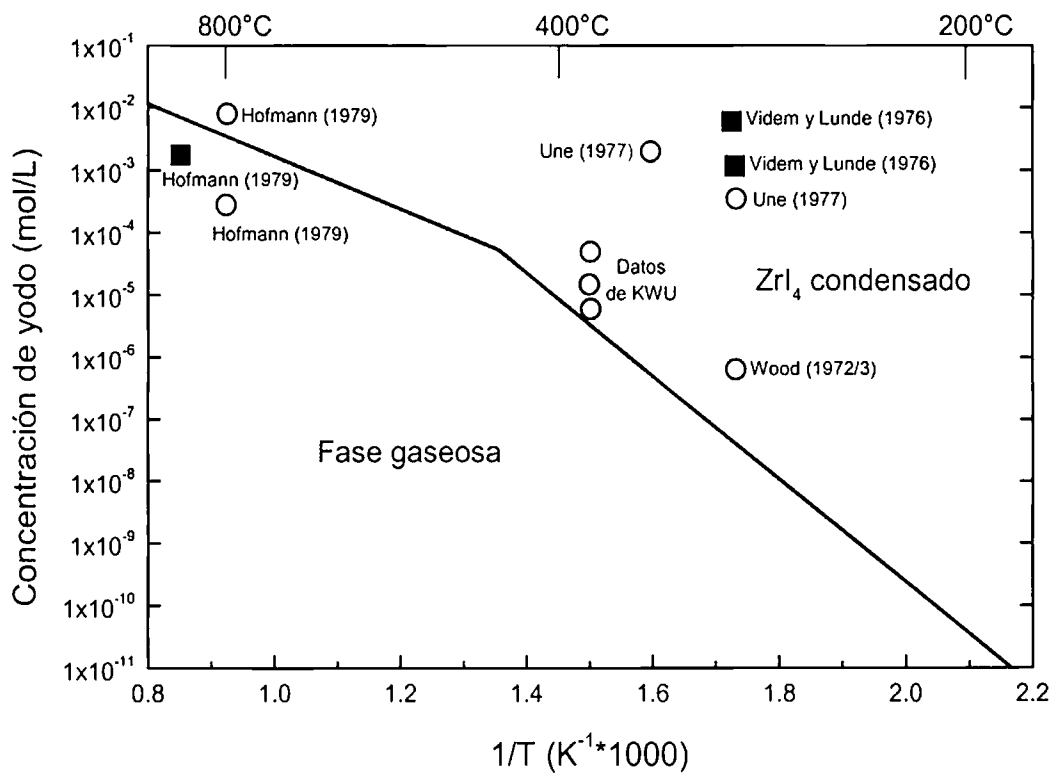


Figura 1.2. Diagrama de equilibrio de la reacción $Zr + 2 I_2 \leftrightarrow ZrI_4$ en función de la temperatura. Obsérvese que la gran mayoría de las experiencias realizadas por distintos autores se encuentran en la zona correspondiente a ZrI_4 condensado.

Gangloff y col. (1979) establecieron, además, que la presencia en el ambiente de elementos que puedan reaccionar con el yodo o con el circonio alteran la cantidad necesaria

de agente corrosivo para provocar corrosión bajo tensión, de acuerdo al equilibrio químico de las distintas reacciones. Por ejemplo, a 350 °C adicionando 6 kPa de oxígeno (36,4 mg/L) a una atmósfera de argón que contiene 40 Pa de yodo (1,9 mg/L), se inhibe la formación de ZrI_4 por la formación de ZrO_2 , más estable. En este caso, para que el yodo remanente pueda atacar al metal es necesaria la ruptura del óxido. Une (1977) encuentra que para inhibir la corrosión bajo tensión hace falta como mínimo concentraciones de oxígeno de 52 mg/L a 300 °C y 17 mg/L a 350 °C. El mismo Une (1979) estableció que mezclando yodo con Cs se produce corrosión bajo tensión sólo si hay más yodo del necesario para agotar el Cs en la producción de CsI, que es el yoduro más estable de todos los conocidos. Cubicciotti y Jones (Haddad, 1980) encontraron que la corrosión bajo tensión por yodo no es afectada por la presencia de oxígeno, pero no aclaran la cantidad de este gas usado, por lo que pueden estar trabajando con cantidades menores de las necesarias, de acuerdo al equilibrio químico, para que se produzca la mencionada inhibición. Otros investigadores también encuentran inhibición de la corrosión bajo tensión por la presencia de oxígeno y por la humedad (Videm y Lunde, 1976). Todo esto indica que si se pretende encontrar un límite de concentración de yodo para la ocurrencia de corrosión bajo tensión, hay que tener en cuenta que el mismo puede estar enmascarado por la acción de elementos presentes simultáneamente en la experiencia, como así también por las variables naturales del proceso (Haddad, 1980).

1.4.1.2. Temperatura

En probetas sin una prefisura inicial se ha observado corrosión bajo tensión en un rango de temperaturas aproximado entre 250°C y 510°C (Garlick y Wolfenden, 1971), variable de acuerdo a factores químicos o metalúrgicos. Videm y Lunde (1976) encuentran un valor inferior similar, 240°C, mientras que para otros autores (Wood, 1972/3) es de alrededor de 210°C. Quizá el dato de Garlick y Wolfenden (1971) se vea influenciado por la técnica usada, ya que la expansión térmica de un mandril no permite realizar determinaciones precisas a bajas temperaturas porque el mandril no dilata suficientemente.

Mientras el límite inferior de temperaturas pareciera estar relacionado al proceso químico involucrado en la corrosión bajo tensión de Zircaloy por yodo, el límite superior parece tener que ver más bien con la variación de las propiedades mecánicas. Hofmann (1979) estableció que a 950°C la presencia del yodo no ejerce influencia en las propiedades

mecánicas del Zircaloy, y sí lo hace en cambio por debajo de 850°C. A esas temperaturas el material es sumamente dúctil y se posibilita el relajamiento de tensiones.

A temperaturas entre el límite inferior y 400°C se verifica una intensificación de la corrosión bajo tensión con la temperatura. En este rango, la dependencia de la reacción con la temperatura se puede describir mediante una ley tipo Arrhenius (Kreyns *et al.*, 1976) con energía de activación dependiente de los tratamientos térmicos previos: 42,9 Kcal/mol para material recristalizado y 35,9 Kcal/mol para material trabajado en frío. Peehs y colaboradores (Haddad, 1980) midieron un aumento de un orden de magnitud en el tiempo de falla por disminución de la temperatura de 400°C a 350°C, similar al resultado publicado por Busby *et al.* (1975) quienes encuentran un aumento de la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión por un aumento de temperatura en el mismo rango.

En especímenes con una prefisura inicial, la propagación de la fisura por un mecanismo asistido ambientalmente es factible a temperaturas muy inferiores a las habituales para probetas sin prefisuras; por ejemplo, a temperatura ambiente (Wood, 1972/73). En estos casos la energía de activación es mayor. Videm y Lunde (1976) midiendo a 80°C y 340°C determinaron una energía de activación de 87 Kcal/mol.

La temperatura influye también en las variables mecánicas involucradas en el proceso de corrosión bajo tensión; a saber: tensiones límites, intensidad de tensiones, punto de fluencia, etc., pero a ello se referirá la sección de factores mecánicos.

1.4.1.3. Influencia de elementos presentes como aleantes o impurezas

Cubiccioti y Jones (Haddad, 1980) observaron que en experiencias de corrosión bajo tensión sólo se produce fisuración total de las probetas si las fisuras se inician en determinados sitios en la superficie del metal, ricos en elementos aleantes o impurezas. Anteriormente, Wood (1972/3) ya había sido el primero en alertar acerca de la acción de catalizadores de la corrosión bajo tensión de Zircaloy por yodo, y había mencionado principalmente al Fe. También Coffin y Gangloff indican que en experiencias del tipo SIMFEX (en las cuales se expande un mandril de aluminio), compuestos de este metal provocan una aceleración atípica de la corrosión bajo tensión (Haddad, 1980). Videm y Lunde (1976) encontraron que no hace falta yodo molecular o atómico para producir corrosión bajo

tensión, sino que ésta se puede producir por la acción agresiva de yoduro de Zr, Fe y Al. En el otro extremo, Gangloff y colaboradores (1979) demostraron que no es imprescindible la presencia de contaminantes o elementos aleantes para producir corrosión bajo tensión, ya que ellos lograron observarla en experiencias realizadas con materiales de alta pureza (99,999%) y ambiente controlado, en el cual el único agente corrosivo era el yodo. Sin embargo, estos investigadores, al usar una técnica de velocidad de deformación constante, no miden la tensión umbral, por lo que no se puede efectuar una comparación precisa de la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión en distintos medios.

1.4.1.4. Estado de oxidación superficial

Como se ha dicho, el ZrO_2 es termodinámicamente más estable que el ZrI_4 . Sin embargo, se sabe que el yodo puede alterar el crecimiento del óxido por la formación de una película porosa. Videm y Lunde (1976) encontraron que el Zircaloy con una gruesa película de óxido es inmune a la corrosión bajo tensión mientras no se la deforme. En general, las probetas cubiertas con una película de óxido son siempre más resistentes a la corrosión bajo tensión que aquellas que no lo están; por ejemplo, Wiemberg encuentra que la tensión umbral para producir corrosión bajo tensión es mayor para muestras oxidadas que para decapadas en igualdad de condiciones, como así también que las películas de óxido minimizan la corrosión bajo tensión en materiales trabajados en frío con $0,52 \text{ mg/cm}^3$ de yodo, no teniendo efecto a mayores concentraciones de yodo (Haddad, 1980). Videm y Lunde (1976), por su parte, midieron un notable aumento en el tiempo de falla de probetas autoclaveadas con respecto a otras decapadas. Cubicciotti y Jones, por el contrario, no miden diferencias entre las tensiones umbrales de probetas con una película de $1,5 \text{ }\mu\text{m}$ de espesor y otras decapadas (Haddad, 1980). Hofmann (1979) a su vez, indicó la existencia de una reducción en la ductilidad de probetas cubiertas con una película de 20 a $30 \text{ }\mu\text{m}$ a 850°C ; más aún, en materiales preoxidados encontró a esa temperatura que el límite de concentración de yodo es un orden de magnitud menor que en los tubos sin oxidar.

Las experiencias en las que la superficie metálica es pulida mecánicamente dan resultados similares a aquellas en que las probetas son decapadas. Sin embargo, la presencia de rayas de pulido profundas o de pozos hechos durante el ataque químico puede provocar un aumento en la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión, como se verá en la sección correspondiente a factores mecánicos.

1.4.2. Factores mecánicos

Las tensiones mecánicas, las deformaciones, la respuesta a la velocidad de deformación, la concentración de tensiones, etc., son variables importantes para caracterizar el proceso de corrosión bajo tensión, ya que permiten realizar evaluaciones comparativas en distintos sistemas, como entre experiencias de laboratorio y tubos de elementos combustibles en operación.

1.4.2.1. Tensiones aplicadas. Efecto del trabajado mecánico y de las tensiones residuales

La corrosión bajo tensión de Zircaloy por yodo en probetas sin una prefisura inicial sólo ocurre cuando se aplican tensiones superiores a cierto umbral (en general un poco menor, pero del orden del punto de fluencia del material), que depende de las condiciones metalúrgicas del material, la concentración de yodo, la temperatura, etc. En tales casos se observa una disparidad de resultados que no permite hacer comparaciones entre los distintos valores debido a la diversidad de condiciones que se dan en cada experiencia. Varios factores convergen para que esto ocurra: distintas concentraciones de yodo en atmósferas que contienen distintos elementos, materiales con diferentes historias de fabricación, tratamientos térmicos y características superficiales, etc.

Smith y Ranjan dedujeron que el umbral de tensiones, σ_{lim} , debe ser un poco menor que el límite de fluencia (Haddad, 1980). Es sabido, además, que este valor (el punto de fluencia) es mayor para materiales endurecidos por trabajado que para materiales con tensiones relevadas por recocidos o llevados hasta recristalización; debido a que en aquellos se introducen defectos que provocan el anclaje de las dislocaciones generadas al efectuar esfuerzos mecánicos sobre los mismos. También se observa en la literatura una fuerte dispersión en los valores encontrados de la variación del límite de fluencia del Zircaloy con la temperatura, debida probablemente a la diferencia en los tratamientos termomecánicos usados. Si el σ_{lim} es una fracción del $\sigma_{0.2}$ debe esperarse un aumento del σ_{lim} con el endurecimiento, pero esto no se cumple en todos los casos. Además, se ha medido un aumento de la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión con el endurecimiento. En este punto son relevantes las tensiones residuales (Wood, 1974).

Wood (1972/3) demostró que las tensiones residuales protagonizan un papel fundamental en la resistencia a la corrosión bajo tensión de los tubos de Zircaloy; ya que midió la variación de la tensión residual a lo largo del espesor de los tubos con distintos tratamientos, estableciendo de esa forma que aquellas muestras que poseen tensiones residuales tensiles en la cara interna del tubo son susceptibles a la corrosión bajo tensión, mientras que otras con tensiones residuales de compresión en la cara interna son inmunes a la corrosión bajo tensión. Como en general los tubos tienen tensiones residuales tensiles en la cara interna, cualquier método de eliminación de las tensiones residuales aumenta la resistencia de los mismos a la corrosión bajo tensión. Por eso, los tratamientos térmicos hechos sobre las probetas afectan su comportamiento en los ensayos de corrosión bajo tensión, de forma tal que aquellas muestras que han sido sometidas a recocidos hasta recristalización -por tener menores tensiones residuales- son más resistentes que otras que han sido recocidas a temperaturas menores, y éstas a su vez son menos susceptibles que materiales trabajados en frío (Wood, 1972/3, 1974; Videm y Lunde, 1976).

Otra forma de reducir las tensiones residuales es mediante trabajado mecánico que produzca deformación axial. Este es un caso de trabajado que no aumenta las tensiones residuales sino que, por el contrario, las disminuye en la zona adyacente a la superficie interna de los tubos. Wood (1972/3) quien determinó la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión en función de las tensiones residuales circunferenciales y tensiles, para probetas con distintas tensiones residuales obtenidas mediante distintos tratamientos de relajación de las mismas, ya sea térmicos o mecánicos, encontró que las muestras traccionadas hasta el punto de fluencia a 300°C en atmósfera yodada presentan un límite de aproximadamente 9 Kg/mm² para las tensiones tensiles circunferenciales residuales por debajo de la cual no se produce corrosión bajo tensión. Se deduce también que materiales trabajados en frío no necesariamente deben ser más susceptibles a la corrosión bajo tensión ya que con tratamientos mecánicos adecuados (enderezamiento por laminación, forjado, irradiación con un bajo flujo de neutrones rápidos, etc.) pueden ser inmunizados. Esta respuesta de los materiales al trabajado mecánico puede deberse a que las tensiones tensiles residuales actúan superpuestas a la tracción circunferencial aplicada. Sin embargo, Une (1977) encontró que, por el contrario, las tensiones residuales casi no tienen influencia en el comportamiento a la corrosión bajo tensión del Zircaloy, siendo en cambio el trabajado mecánico una variable fundamental. En cuanto a la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión en función de la dureza para Zircaloy-2 con distintos recocidos, se encuentra la existencia de un umbral aparente de 203 Kg/mm² para la

dureza Vickers por debajo del cual no se produce corrosión bajo tensión, que es independiente de los tratamientos termomecánicos previos a que hayan sido sometidas las probetas. Por otra parte, cuando se comparan las deformaciones de falla para probetas con distintos tratamientos térmicos, lo cual es otra forma de medir la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión, no se aprecian diferencias entre el comportamiento de probetas recocidas dos horas a 480°C y otras trabajadas en frío. Como se encuentra que las tensiones residuales de ambas clases de muestras son muy distintas, se concluye que las tensiones residuales no juegan un papel relevante en la corrosión bajo tensión de Zircaloy por yodo, siendo en cambio el trabajo mecánico una variable fundamental.

Existe un factor que puede dar cuenta de las diferencias observadas por Wood (1972/3) y Une (1977), que está relacionado con el método de ensayo. Wood (1972/3), usando anillos ranurados y tensionados, trabajó con probetas en las cuales la corrosión bajo tensión se originaba en las zonas de la superficie interna de los tubos sometidas a las máximas tensiones tensiles, que siempre se encuentran en oposición a la ranura de la probeta. En el caso de las experiencias realizadas por Une (1977), en las que utilizó el método de expansión térmica de un mandril, se observó que las fisuras se iniciaron en la superficie externa de los tubos; por lo tanto, no cabe esperar diferencias en probetas con diferentes tratamientos termomecánicos, ya que se supone que en la cara externa de los tubos las tensiones residuales derivadas del trabajado mecánico son nulas o a lo sumo son de compresión, si bien en este punto también existen diferencias.

Por lo expuesto, se concluye que la diferencia estriba en el método de medida. Efectivamente, el mismo Une (1977) utilizando la expansión mecánica de un mandril, obtuvo corrosión bajo tensión con fisuras iniciadas en la superficie interna de las muestras. En estas experiencias el autor sí pudo observar que tensiones residuales compresivas derivadas del trabajado en frío provocan una disminución en la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión. Todo lo expuesto explica el porqué se ha observado que el umbral de tensiones para corrosión bajo tensión es afectado por la microestructura cristalina, el mayor tiempo de falla observado en materiales recristalizados con respecto a relevados de tensiones y de éstos con respecto a tubos no recocidos con tensiones residuales tensiles en la cara interna (Busby *et al.*, 1975; Wood, 1972/3), y la necesidad de aplicar mayores tensiones para provocar falla en materiales más duros (Wood, 1972/3).

1.4.2.2. Deformaciones y velocidad de deformación

Cuando se produce corrosión bajo tensión los tubos se rompen con deformaciones menores a las que se producen si se los tensiona a rotura en ausencia de medio agresivo. Esta reducción en la ductilidad o fragilización es usada por muchos científicos para medir la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión a través de la reducción de la deformación de falla por la presencia de agentes corrosivos, ya que a agentes más agresivos corresponden mayores reducciones en la deformación de falla con respecto a experiencias de *creep* (sin agente químico inductor). Lógicamente, las deformaciones que sufren las probetas de corrosión bajo tensión van a depender de la dureza del material, la cantidad de yodo presente, la velocidad de deformación, etc., por lo cual al efectuar comparaciones deben tenerse en cuenta estos factores.

Cuando se deforma circonio o Zircaloy en presencia de yodo, la acción de este agente va a estar condicionada por la velocidad de deformación, ya que si la velocidad de deformación es muy alta no va a haber tiempo para que ocurran reacciones químicas; por lo tanto, a medida que se trabaje con mayores velocidades de deformación los resultados se aproximarán a los obtenidos en ensayos sin yodo, o sea, a mayor velocidad de deformación se mide menor reducción en la deformación de ruptura. Por otro lado, cuando las velocidades de deformación son muy bajas, el Zircaloy sufre *creep* por debajo de las tensiones necesarias para que se produzca corrosión bajo tensión, por lo que en este caso también se obtienen deformaciones semejantes a las resultantes de los ensayos sin yodo. En el rango intermedio, puede detectarse la influencia del yodo en la deformación de falla, sobre todo en un punto en el cual la influencia es máxima. Este punto crítico corresponde a una cierta velocidad de deformación para la cual la influencia del yodo es máxima. Videm y Lunde (1976) determinaron la velocidad de deformación crítica (del orden de 10^{-7} s^{-1}), quienes la midieron con el método de tubos presurizados. Cabe acotar que esta respuesta de la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión con la velocidad de deformación no depende del método usado, ya que es idéntica en SIMFEX y en tubos presurizados (Wood *et al*, 1975).

1.4.2.3. Concentración de tensiones

La corrosión bajo tensión de Zircaloy por yodo de probetas con una prefisura inicial ocurre a tensiones menores que los umbrales para corrosión bajo tensión de probetas sin

defectos superficiales. Esto indica que los umbrales de tensión están relacionados con la formación de fisuras. Videm y Lunde (1976) informan que para tensiones superiores a las umbrales, la velocidad de formación de defectos es proporcional aproximadamente a la tensión aplicada elevada a la potencia 10. La existencia de una fisura reduce la sección del material traccionado, por lo cual la tensión neta aplicada aumenta; además, de acuerdo a la geometría de la fisura y a la profundidad de la misma se produce un efecto concentrador de tensiones que es descripto en fractomecánica por el parámetro K_I . El fenómeno de corrosión bajo tensión ocurre cuando se supera un valor crítico de K_I denominado K_{ISCC} . Los valores de K_{ISCC} obtenidos de la literatura muestran, al igual que en otras recopilaciones, una gran dispersión en los resultados, aunque en este caso muchas de las diferencias se pueden explicar a partir de la diferencia en los métodos de medida usados (Haddad, 1980).

Tucker y colaboradores, basándose en los resultados obtenidos por Busby *et al.* (1975) con tubos presurizados sin prefisuras iniciales, calcularon teóricamente el K_{ISCC} suponiendo que las tensiones umbrales para corrosión bajo tensión se originan en la necesidad de llegar a K_{ISCC} en el vértice de los defectos naturalmente existentes en la superficie interna de los tubos usados. Esta evaluación ignora la formación de fisuras por mecanismos asistidos químicamente. Los defectos naturales dentro de los tubos de Zircaloy son evaluados por los autores en alrededor de 5 μm de profundidad, mientras que es sabido que las fisuras formadas por corrosión bajo tensión pueden llegar a tener 100 μm antes de que se llegue en ellas al valor de K_{ISCC} . Por lo tanto, es de esperarse que estos investigadores encuentren valores de K_{ISCC} bajos, ya que este parámetro es proporcional a la raíz cuadrada de la profundidad de la fisura (Haddad, 1980).

Varios autores determinaron K_{ISCC} en distintos tipos de experiencias realizadas con tubos, secciones de tubos o muestras de reducido espesor. Las fórmulas deducidas de la mecánica de fractura lineal elástica para calcular K_I en distintos sistemas tienen validez sólo cuando la fisura inicial es mucho menor que el espesor de pared a atravesar; como esta condición no se cumple en estos casos, los valores obtenidos mediante la aplicación de las fórmulas de la fractomecánica lineal no son los reales, sino que tienden a ser inferiores. Esto explicaría por qué los valores publicados por Wood (1972/3) y Cubicciotti y Jones (Haddad, 1980) son mayores, ya que estos investigadores trabajaron con especímenes *double cantilever beam* (DCB) en los cuales sí se satisfacen los requerimientos para aplicar las fórmulas de la mecánica de fractura lineal elástica.

El valor de K_{ISCC} parece estar afectado por la temperatura, ya que Videm y Lunde (1976) midieron un valor 3 veces mayor a 80°C que a 340°C. También la historia termomecánica previa tiene influencia, ya que se miden valores aproximadamente 25 a 100% mayores para materiales relevados de tensiones que para recristalizados en condiciones de igual velocidad de propagación.

1.4.3. Características fractográficas

El estudio de la superficie de fractura en experiencias de corrosión bajo tensión muestra la existencia de características fractográficas múltiples y dependientes de las condiciones de trabajo. En general, existen cuatro zonas típicas que responden a cuatro modos distintos de propagación, que son (Haddad, 1980):

- a) Zona de iniciación de la fisura, adyacente a la superficie interna del tubo, de morfología no definida, a veces con apariencia de ataque químico localizado, otras veces originadas en defectos generados por diversos mecanismos. En general se encuentra que las fisuras se originan en inhomogeneidades microestructurales tales como bordes de grano o en lugares donde existen inhomogeneidades químicas tales como concentración anormal de elementos aleantes o impurezas.
- b) Zona de propagación intergranular. De acuerdo a las condiciones de ensayo puede abarcar parte o toda la fractura, o incluso puede no existir.
- c) Zona de propagación transgranular. Modo rápido de propagación, caracterizado por la presencia de formaciones particulares llamadas generalmente *river patterns* y *fluting* que son características del proceso de corrosión bajo tensión.
- d) Zona de ruptura dúctil. Parte final de la fractura, adyacente a la cara externa de los tubos, y que guarda similitud con la morfología de fractura de probetas sometidas a ensayos de *creep* sin yodo.

Cuando se encuentran presentes los cuatro modos de propagación, la secuencia es la indicada anteriormente. Dependiendo de las velocidades de deformación (Wood, 1974) pueden predominar uno u otro modo; a bajas velocidades de deformación predomina el modo

intergranular, a altas el transgranular y a muy altas la ruptura dúctil (Busby *et al.*, 1975), aunque Wood (1974) encuentra lo contrario, o sea que a velocidades bajas predomina la propagación transgranular y a altas la intergranular. En general, estos cuadros se pueden visualizar claramente en materiales recristalizados, mientras que en otros trabajados en frío o relevados de tensiones el aspecto suele estar enmascarado por la deformación que han sufrido los granos.

1.4.4. Efecto de la irradiación

Los defectos introducidos por irradiado en el Zircaloy dan como resultado un endurecimiento del material, caracterizado por un aumento del punto de fluencia. Se determinó que existe un umbral para el flujo de neutrones por encima del cual se produce el mencionado efecto de la irradiación sobre las propiedades mecánicas. Muestras que en experiencias de laboratorio no sufrieron corrosión bajo tensión por yodo antes de irradiar (Wood, 1974), fallaron después de recibir un flujo neutrónico de $2,1 \times 10^{24}$ n/m². Si se las irradia con una dosis de 8×10^{23} n/m² no fallan. El límite es del orden de 2×10^{24} n/m² (para neutrones rápidos con energías mayores a 1 Mev); los materiales irradiados por sobre este valor sufren tales alteraciones que sus propiedades mecánicas se asemejan a las de las aleaciones endurecidas por trabajado en frío. Consecuentemente, las tensiones umbrales para corrosión bajo tensión de materiales irradiados por encima del flujo umbral son similares a las correspondientes a materiales trabajados en frío. Se verifica que el Zircaloy irradiado por encima del umbral es más susceptible que el Zircaloy no irradiado y relevado de tensiones (Wool, 1972/73, 1974) mientras que no se observan diferencias apreciables cuando el nivel de irradiación es inferior al umbral. En el comportamiento de los materiales irradiados no se han observado diferencias que no sean atribuibles a la variación de sus propiedades mecánicas (Haddad, 1980).

1.5 MECANISMOS DE CORROSIÓN BAJO TENSIÓN

El fenómeno de corrosión bajo tensión de metales es conocido desde hace más de 150 años y a pesar de haber sido objeto de numerosas investigaciones a lo largo de todos estos años, dicho fenómeno aún no ha sido satisfactoriamente aclarado. El problema es relativamente complejo y fundamentalmente interdisciplinario. Una de las dificultades radica

en que no se sabe qué es lo que está ocurriendo a nivel atómico en el fondo de la fisura. Se espera, por lo tanto, que aparezca una técnica experimental que responda a esta pregunta, o el modelo computacional lo suficientemente sofisticado como para proveer esta información (Galvele, 2001).

La susceptibilidad a la corrosión bajo tensión depende de *variables fisicoquímicas*, tales como el potencial electroquímico (E), la naturaleza y la concentración de las especies químicas presentes en el medio (Med) y la temperatura (T); de *variables metalúrgicas* como ser la composición de la aleación (C_A), el punto de fluencia (YS) y la concentración y movilidad de las vacancias (vac); y de *variables mecánicas* tales como la tensión aplicada (σ), la concentración y movilidad de las dislocaciones (disl) y la intensidad de tensiones (K_I). Un modelo que describa el fenómeno de corrosión bajo tensión debe dar cuenta del efecto de todas estas variables sobre la iniciación y la propagación de fisuras. Se advierte inmediatamente que una de las razones por las cuales la investigación en este campo es ardua es debido a la cantidad de variables que intervienen y a la naturaleza interdisciplinaria de las mismas. En principio, el objetivo final de cualquier modelo mecanístico de corrosión bajo tensión debe ser desarrollar una expresión (susceptible de verificación cuantitativa) para la velocidad de propagación de fisuras (V_p) como función de todas las variables ya mencionadas:

$$V_p = f(E, Med, T, vac, C_A, disl, \sigma, \dots) \quad (1.1)$$

De los mecanismos actualmente vigentes de corrosión bajo tensión (disolución anódica, adsorción, fractura frágil inducida por una película, movilidad superficial) el único que a partir de principios termodinámicos y metalúrgicos permite obtener una expresión, susceptible de verificación cuantitativa, para la velocidad de propagación de fisuras como función de las características del metal o aleación y del medio circundante, es el mecanismo de movilidad superficial (Galvele, 1987, 1993, 1996 y 2000).

Este modelo se aplica tanto a casos de corrosión bajo tensión, como fragilización por metal líquido y fragilización por hidrógeno en el caso de sistemas que no forman hidruros, dado que se trata de fenómenos similares a nivel atómico. Se postula que el avance de las fisuras ocurre por la captura de vacancias en el vértice de la fisura en tensión. La presencia de

una fisura en una red tensionada en tracción hace que la misma actúe como concentrador de tensiones, incrementando localmente el valor de equilibrio de la concentración de vacancias. Se produce así un gradiente de concentración de vacancias entre la zona tensionada, que tiene un déficit de vacancias y la zona no tensionada, donde la concentración de vacancias es la del equilibrio. Este gradiente de concentración de vacancias hace que las mismas migren hacia el fondo de la fisura (o que los ad-átomos se muevan en la dirección contraria) y permite el avance a nivel atómico de la misma (figura 1.3).

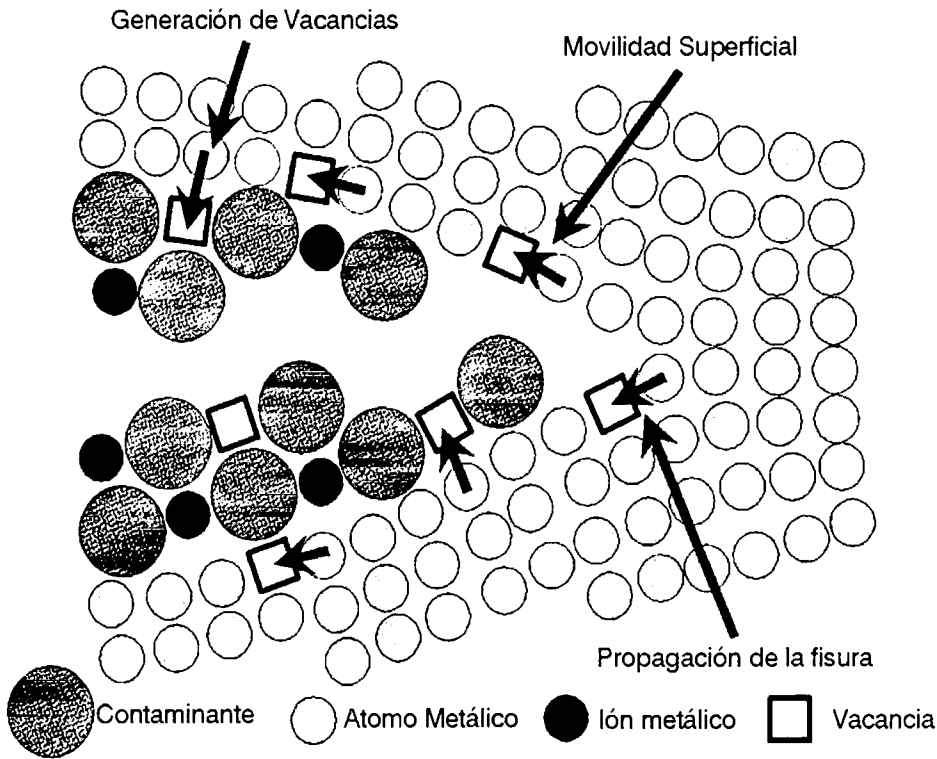


Figura 1.3. Esquema del mecanismo de movilidad superficial (Galvele, 2001).

El paso controlante en este mecanismo es la movilidad de las vacancias a lo largo de la superficie de la fisura y esto será función del coeficiente de autodifusión superficial del metal o la aleación. El papel del medio circundante es modificar, ya sea favoreciendo o frenando, la movilidad superficial de las vacancias, que se verá reflejado a través del coeficiente de autodifusión superficial de la aleación. Dos de los postulados en los que se basa este modelo son que el fenómeno de corrosión bajo tensión ocurre únicamente a temperaturas menores a $0,5T_m$, siendo T_m el punto de fusión del metal en K y que las tensiones involucradas son del tipo elástico (éste es un hecho experimental, dada la apariencia frágil de las fracturas y la poca reducción de área que sufren los materiales que fallan por corrosión bajo tensión).

A partir de principios termodinámicos y metalúrgicos se llega a una expresión para la velocidad de propagación de fisuras (V_p) que está dada por:

$$V_p = \frac{D_s}{L} \left(\exp \left(\frac{\sigma a^3}{kT} \right) - 1 \right) \quad (1.2)$$

donde D_s es el coeficiente de autodifusión superficial, L es el camino de difusión de un adátomo o vacancia (cuyo valor conservativo es 10^{-8} m), σ es la máxima tensión en el fondo de la fisura (habida cuenta de la poca deformación plástica que se encuentra en los procesos de corrosión bajo tensión, se la aproxima por el límite de fluencia del material), a es el diámetro atómico, k la constante de Boltzmann y T la temperatura en K.

En aquellos casos donde se forma un compuesto superficial sobre la aleación, se utiliza una ecuación empírica para determinar el valor de D_s . En la literatura se encuentra que existe una relación entre el coeficiente de autodifusión superficial y el cociente T_m/T , donde T_m es el punto de fusión del metal y T la temperatura de trabajo en K (Gjostein, 1967). Esta función obtenida puede ser interpretada como la suma de dos términos de Arrhenius:

$$D_s = 740 \times 10^{-4} \exp \left(- \frac{30 T_m}{RT} \right) + 0,014 \times 10^{-4} \exp \left(- \frac{13 T_m}{RT} \right) \quad (1.3)$$

donde R es la constante de los gases, T la temperatura en K y T_m el punto de fusión del metal en K. Se han encontrado fuertes desviaciones de este comportamiento en presencia de contaminantes; sin embargo, Rhead (1970) quien estudió sistemáticamente este fenómeno encontró que la ecuación (1.3) sigue siendo válida si T_m es el punto de fusión del compuesto superficial (contaminante).

Se han observado casos de corrosión bajo tensión en sistemas donde no se forman compuestos superficiales por la acción del medio. Por ejemplo, se puede citar el caso de las aleaciones de Ag-Cd en soluciones de nitrato de plata y de perclorato de plata (Montoto *et al.*, 1994 y 2001) y en aleaciones de Cu-Zn en soluciones de nitrato cúprico (Giordano *et al.*, 1997). En estos casos se encontró que la velocidad de propagación de fisuras se incrementa con el aumento de la concentración del catión del metal más noble en la solución y del

contenido del metal menos noble en la aleación. Se concluye que la densidad de corriente de intercambio (i_o) juega un papel preponderante. Galvele y Duffo (1997) desarrollaron una expresión que correlaciona D_s con i_o :

$$D_s = \frac{i_o \cdot N_A \cdot AF \cdot n^2 \cdot a^4}{6 \cdot F} \quad (1.4)$$

donde i_o es la densidad de corriente de intercambio, en A/m^2 ; N_A la constante de Avogadro ($6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$); a el diámetro atómico, en m; n es el número de vacancias del conglomerado, F es la constante de Faraday y AF la fracción atómica del metal menos noble en la aleación.

De esta manera es posible conocer el valor de D_s para cada caso particular. Una vez hallado el valor de D_s se puede calcular la velocidad de propagación de fisuras a través de la ecuación (1.2). Tal como se mencionó anteriormente, en los casos en los que se forma un compuesto superficial, el valor de D_s estará dado por la expresión (1.3) y de la misma se desprende que compuestos de bajo punto de fusión inducirán un alto coeficiente de autodifusión superficial, favoreciendo así la movilidad de las vacancias e induciendo a la corrosión bajo tensión. Por otra parte, compuestos con alto punto de fusión inhibirán la corrosión bajo tensión. La gran ventaja de este modelo es que permite predecir en qué sistema existirá corrosión bajo tensión. Para un dado metal o aleación, con el valor del punto de fusión de los contaminantes que pueden formarse sobre ellos en presencia de determinados medios y tomando como límite de seguridad una velocidad de propagación de fisuras del orden de 10^{-11} m/s , se podrá conocer cuales son los compuestos peligrosos para la corrosión bajo tensión (Galvele, 1987).

Desde que se postuló este modelo en 1987, los resultados de una gran cantidad de trabajo experimental realizado en el laboratorio de corrosión de la CNEA, así como datos tomados de la bibliografía, coinciden con las predicciones del modelo de movilidad superficial. Por ejemplo Bianchi y Galvele (1987 y 1994) hallaron que el cobre de alta pureza se fisura en argón contaminado con CuCl a 200°C , donde previamente se había medido una alta movilidad superficial. Duffo y Galvele (1988, 1990a, 1990b, 1993a y 1993b) y Duffo (1990) hallaron que las aleaciones de plata sufren corrosión bajo tensión en una gran variedad de medios únicamente cuando se forman sobre su superficie compuestos de bajo punto de

fusión. Además, las velocidades de propagación medidas son similares a las predichas por el modelo. El acero inoxidable AISI 304 en soluciones de cloruro de magnesio sufre una transición de fisuración intergranular a transgranular dependiendo del potencial. Dicho fenómeno fue explicado por Manfredi *et al.* (1987) utilizando este mecanismo. Duffo *et al.* (1988) encontraron que la dependencia con la temperatura de la velocidad de propagación de fisuras para el acero inoxidable AISI 304 en soluciones de cloruro de litio era similar a la predicha por el mecanismo. Mediante este modelo también fue posible interpretar la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión del α -latón en soluciones de fosfato, trifosfato y pirofosfato (Rebak y Galvele, 1989). Datos de propagación de fisuras en aceros para álabes de turbinas tomados de la bibliografía fueron analizados por Galvele (1990), quien encontró que dichos datos pueden ser interpretados en base al mecanismo de movilidad superficial.

Más recientemente, Giordano *et al.* (1997) y Montoto *et al.* (2001) encontraron que en sistemas que sufren corrosión bajo tensión y donde no se forma un compuesto superficial, la velocidad de propagación de fisuras es proporcional a la corriente de intercambio tal como lo predicen las ecuaciones (1.2) y (1.4). Serebrinsky *et al.* (1999) y Serebrinsky (2000) estudiaron el efecto de la velocidad de deformación sobre la velocidad de propagación de fisuras en numerosos sistemas y los resultados fueron explicados a través de este mecanismo. Alvarez *et al.* (2000) estudiaron la corrosión bajo tensión de monocristales de Ag-Au en diversos medios y hallaron que la variación de la velocidad de propagación de fisuras con el potencial es una consecuencia de cambios en la movilidad superficial de la Ag inducida por el medio; mientras que la variación de la velocidad de propagación de fisuras con la velocidad de deformación está relacionada con cambios en la tensión alcanzada en la punta de la fisura, ambas conclusiones en concordancia con las predicciones del mecanismo de movilidad superficial.

Recientemente se ha investigado el fenómeno de corrosión bajo tensión de circonio y Zircaloy-4 en soluciones acuosas de halogenuros (Farina, 2001; Farina *et al.*, 2002a y Farina *et al.*, 2002b), en las cuales se encuentra corrosión bajo tensión a potenciales electroquímicos superiores al de picado. En dicho trabajo se evaluó la aplicabilidad de diversos mecanismos de corrosión bajo tensión, llegándose a la conclusión que el mecanismo de movilidad superficial es el único que da cuenta de los resultados obtenidos.

1.6 OBJETIVOS DEL PRESENTE TRABAJO

Con el objeto de entender el fenómeno de PCI, se encuentra en la literatura que la corrosión bajo tensión del Zircaloy-4 en vapores de yodo ha sido ampliamente estudiada a 300°C simulando las condiciones existentes en un reactor, y los resultados fueron objeto de una revisión por parte de Cox (1990a). Sin embargo, algunos autores han demostrado que este fenómeno puede ser simulado en el laboratorio a bajas temperaturas empleando para ello soluciones de yodo en metanol (Cox, 1977 y Schuster y Lemaignan, 1989). Elayaperumal *et al.* (1972/3) estudiaron la corrosión bajo tensión del Zircaloy-2 en soluciones metanólicas de yodo a ebullición y encontraron que la susceptibilidad al fenómeno aumenta con la concentración de yodo pero que es independiente del potencial electroquímico aplicado. A su vez, Cox (1975), quien estudió la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión de las aleaciones de circonio en soluciones de yodo en diversos solventes orgánicos, determinó que se pueden distinguir dos grupos de solventes: aquellos en los que la fisuración sólo se produce sobre especímenes prefisurados y aquellos en los que la corrosión bajo tensión se produce sobre cualquier tipo de espécimen. Estos dos grupos se diferencian entre sí por el grado de estabilidad del complejo formado entre el yodo y dichos solventes. A su vez, Mori *et al.* (1966) estudiando la corrosión bajo tensión del circonio y del titanio en HCl disuelto en tres alcoholes diferentes, determinaron que el tiempo de fractura de los especímenes aumenta conforme se incrementa la masa molecular del alcohol empleado. De este trabajo surge la posibilidad de que la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión del circonio y sus aleaciones en presencia de yodo dependa del tamaño de la molécula de solvente empleado.

El presente trabajo está orientado hacia la determinación del mecanismo operante en la corrosión bajo tensión de circonio y sus aleaciones en presencia de yodo (en particular el Zircaloy-4, debido a su importancia tecnológica), tema que ha sido objeto de diversas investigaciones pero que aún no ha sido esclarecido. Se han propuesto numerosos mecanismos de corrosión bajo tensión, entre ellos el mecanismo de disolución anódica, de fragilización por hidrógeno y de adsorción, pero no existe acuerdo generalizado sobre este punto. En el presente trabajo se aplicará el mecanismo de movilidad superficial (Galvele, 1987), que ha mostrado ser el más promisorio en la interpretación y predicción de casos de corrosión bajo tensión. Dicho mecanismo ha sido aplicado satisfactoriamente a numerosas aleaciones de estructura fcc en diversos medios como ya ha sido mencionado anteriormente, y promete dar una explicación del fenómeno.

Teniendo en cuenta los antecedentes encontrados en la literatura, se decidió incluir dentro de la línea de trabajo un estudio sistemático de la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión del circonio y Zircaloy-4 en soluciones de yodo en diversos alcoholes a temperatura ambiente, analizando también la posible existencia de algún otro tipo de ataque localizado que pudieran sufrir estos materiales. Por otra parte es bien conocido el hecho de que el circonio es ávido de hidrógeno y forma hidruros frágiles que también podrían ser causantes de la fragilización que sufre el material en dichos medios, razón por la cual también se evaluó esta posibilidad. Como consecuencia de todo lo antedicho y con el objeto de dilucidar el mecanismo operante en la corrosión bajo tensión de estos materiales, resulta interesante ampliar el estudio de la corrosión bajo tensión de circonio y Zircaloy-4 incluyendo el estudio del fenómeno de corrosión bajo tensión de otro metal de estructura hcp como lo es el titanio, debido a las similitudes que guarda el mismo con el circonio, tanto desde el punto de vista de la estructura cristalina como del comportamiento electroquímico. La importancia tecnológica del titanio es indiscutible y este hecho queda demostrado por la cantidad de literatura existente relacionada con el tema (Hardie, 1988; Lynch, 1988; Hollis y Scully, 1993a; Simbi, 1996). Sin embargo, es menester aclarar que el comportamiento del titanio suele variar mucho cuando este elemento se encuentra aleado aun en pequeñas proporciones, y que la literatura existente sobre susceptibilidad a la corrosión bajo tensión de titanio puro o comercialmente puro es escasa.

CAPITULO 2

TÉCNICAS EXPERIMENTALES**2.1- INTRODUCCIÓN**

La técnica experimental utilizada para determinar la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión fue la de tracción a velocidad de deformación constante y a potencial libre, hasta la rotura del espécimen. Las variables a determinar son el tiempo de fractura, el porcentaje de deformación a la ruptura y la velocidad de propagación de las fisuras. También se realizaron ensayos de tracción interrumpidos, ensayos estáticos con el objeto de evaluar la existencia de ataque intergranular y la medición de la velocidad de corrosión en monocristales de circonio.

2.2- PREPARACIÓN DE LAS PROBETAS2.2.1. Materiales

Se utilizaron alambres de circonio 99,5% (Johnson-Matthey), Zircaloy-4 (Teledyne Wah Chang) y titanio 99,7% (Metals Research Limited) de aproximadamente 1 mm de diámetro. Se cortaron trozos de 18 cm de largo para realizar los ensayos de tracción y de aproximadamente 2 cm de largo para realizar los ensayos estáticos. Las composiciones químicas (%m/m) de los materiales utilizados se muestran en la Tabla 2.1.

2.2.2. Tratamientos térmicos

Los especímenes fueron desengrasados en éter etílico a ebullición y posteriormente secados con aire caliente. Luego fueron recocidos en fase α en atmósfera de argón (240 mm Hg) durante 2 h a 750°C en el caso de Zircaloy-4 y titanio, y durante 48 h a 800°C en el caso de circonio. El recocido se efectuó en tubos de cuarzo envolviendo las muestras con láminas de tantalio para evitar la contaminación con silicio. Luego del recocido las muestras se dejaron enfriar en el horno durante 24 horas. El recocido prolongado en el caso del circonio tuvo por objeto aumentar el tamaño de grano, que resultó ser de 80 μm aproximadamente.

Previo a la realización de los ensayos, los alambres fueron nuevamente desengrasados con acetona y secados con aire caliente.

Tabla 2.1. Composición química (% m/m) de las aleaciones utilizadas en el presente trabajo.

(ND= no detectado, D=detectado)

<i>Elemento</i>	<i>Circonio</i>	<i>Zircaloy-4</i>	<i>Titanio</i>
Fe	0,06	0,25±0,01	0,080
Cr	0,01	0,13±0,01	
Al		55ppm	
Sn	<0,01	1,74±0,01	
Si	<0,0025	<0,002D	92ppm
B	<0,00004	<0,002ND	0,3ppm
Bi		<0,002ND	
Co	<0,0015	<0,02ND	<10ppm
Cu	0,0025	≈0,05	<25ppm
Mg	<0,001	<0,0005D	<10ppm
Ni	<0,004	<0,0005ND	<35ppm
Mo	<0,0025	<0,0005ND	<10ppm
Ti	0,0025	<0,0005ND	balance
V	<0,003	<0,02ND	
O	0,1	0,13	0,110
H	0,0052±0,0011	0,0012±0,0008	0,003
C			0,022
N		0,0027	0,011
Al		0,0055	
Zr	balance	Balance	

2.2.3. Propiedades Mecánicas

A partir del trazado de curvas carga-deformación a distintas velocidades de deformación ($\dot{\epsilon}$), se determinaron las siguientes propiedades mecánicas de los materiales utilizados: tensión de fluencia ($\sigma_{0,2}$), porcentaje de deformación a la ruptura (ϵ) y tensión de ruptura (σ_{UTS}). Las curvas tensión-deformación para Zircaloy-4 a distintas velocidades de

deformación se muestran en la figura 2.1 y la curva de tracción de titanio a velocidad lenta de deformación ($8 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$) se observa en la figura 2.2. Los resultados de los parámetros mecánicos determinados se encuentran en la Tabla 2.2.

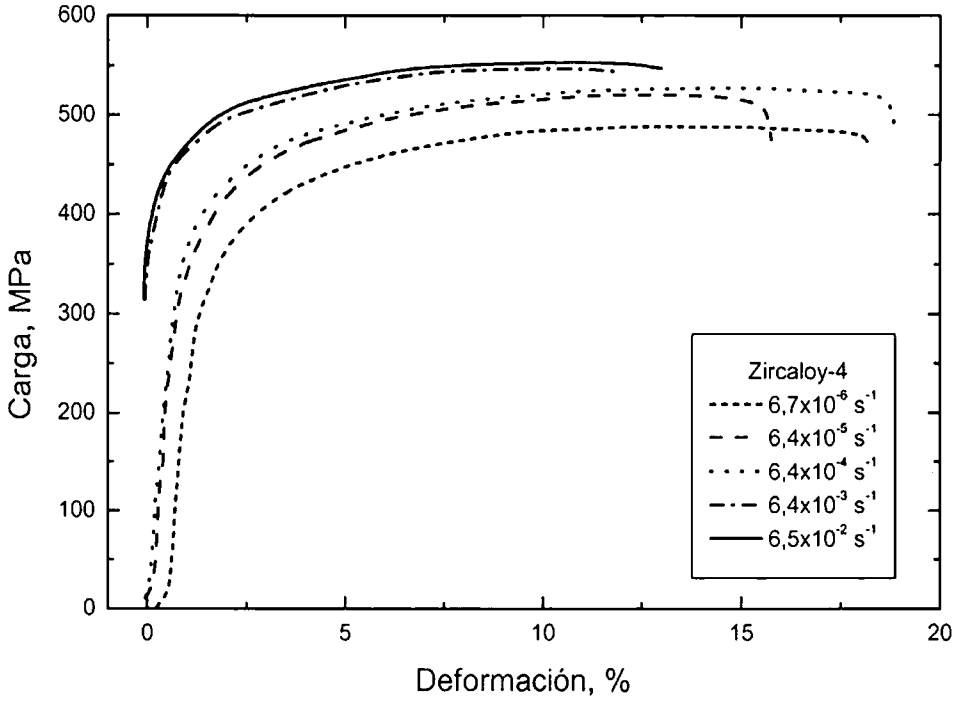


Figura 2.1. Curvas de tracción de Zircaloy-4 a distintas velocidades de deformación.

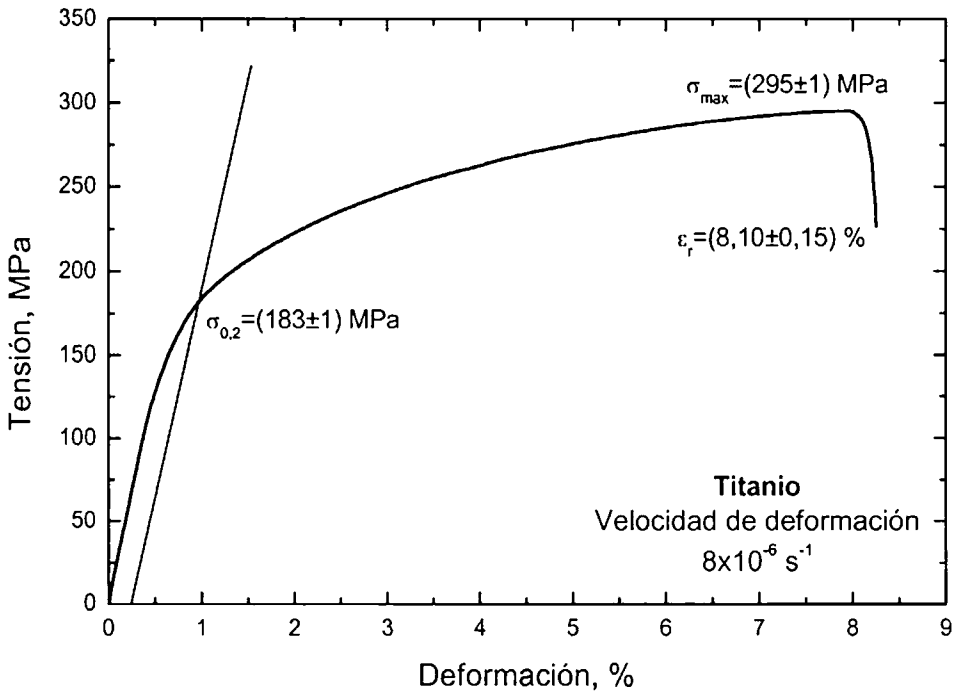


Figura 2.2. Curva de tracción de titanio a velocidad lenta de deformación.

Tabla 2.2. Propiedades mecánicas de los materiales utilizados.

	$\dot{\epsilon}$ (s ⁻¹)	ϵ (%)	$\sigma_{0,2}$ (MPa)	σ_{UTS} (MPa)
Zircaloy-4	$6,7 \times 10^{-6}$	$17,5 \pm 2,5$	280 ± 10	460 ± 10
	$6,4 \times 10^{-5}$	$18,0 \pm 2,5$	290 ± 10	480 ± 10
	$6,4 \times 10^{-4}$	$19,0 \pm 2,5$	340 ± 10	520 ± 10
	$6,4 \times 10^{-3}$	$16,0 \pm 2,2$	370 ± 10	510 ± 10
	$6,5 \times 10^{-2}$	$12,0 \pm 1,7$	460 ± 10	545 ± 10
circonio	3×10^{-6}	$16,5 \pm 2,5$	316 ± 10	445 ± 10
titanio	8×10^{-6}	$8,10 \pm 0,15$	183 ± 1	295 ± 1

En la figura 2.3 se muestra el aspecto dúctil de la superficie de fractura de una probeta de Zircaloy-4 traccionada al aire a una velocidad de deformación de $4,7 \times 10^{-6}$ s⁻¹. En la figura 2.4 se muestra la superficie de fractura al aire de circonio deformado a la misma velocidad de deformación y en la figura 2.5 se muestra la superficie de fractura al aire de titanio. En todos los casos se observó la deformación a la ruptura sufrida por el material y la presencia de hoyuelos o *dimples* que caracterizan la fractura dúctil.

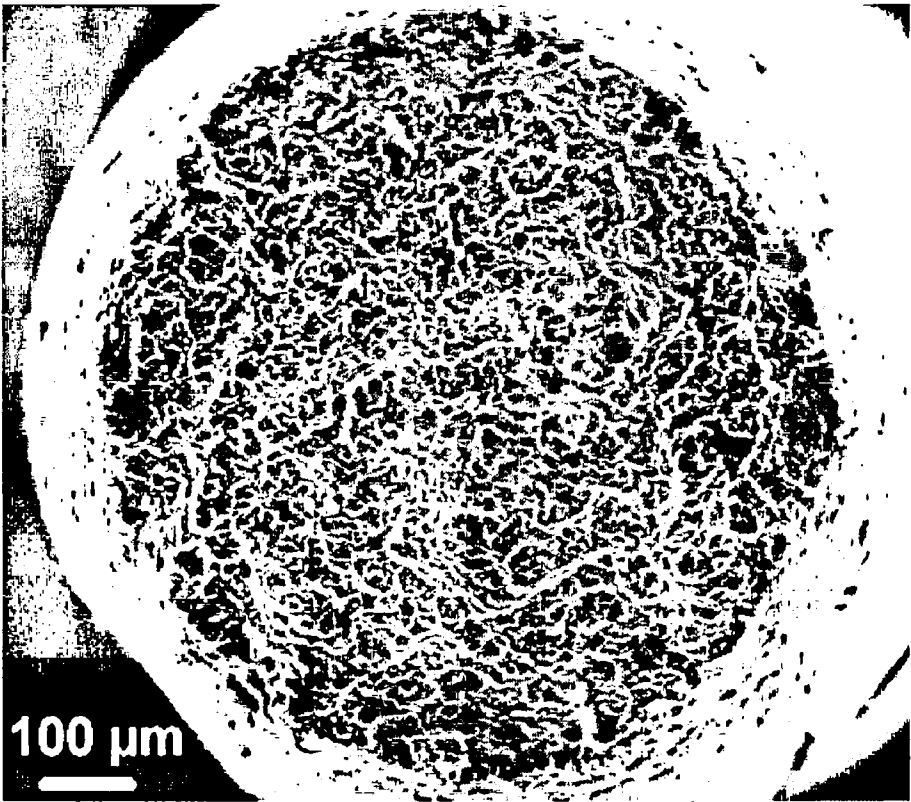


Figura 2.3. Superficie de fractura de un alambre de Zircaloy-4 traccionado al aire.
Velocidad de deformación $4,7 \times 10^{-6}$ s⁻¹.

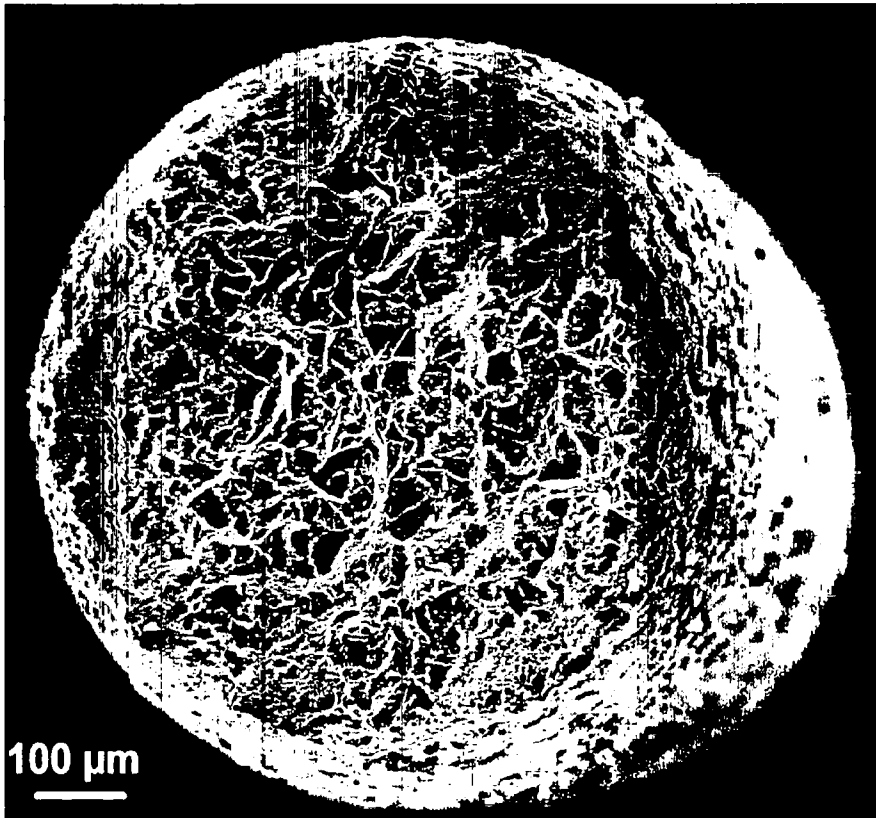


Figura 2.4. Superficie de fractura de un alambre de circonio traccionado al aire.

Velocidad de deformación $4,7 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

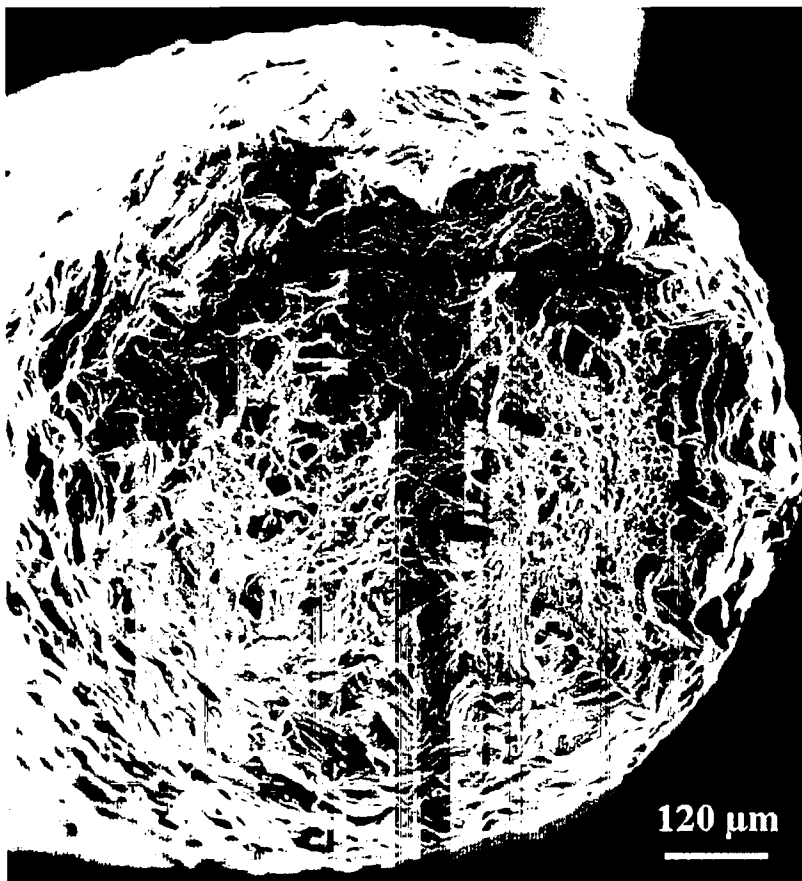


Figura 2.5. Superficie de fractura de un alambre de titanio traccionado al aire.

Velocidad de deformación $4,7 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

2.3- SOLUCIONES EMPLEADAS

Los ensayos se llevaron a cabo en soluciones de yodo en distintos alcoholes: metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol, 1-pentanol y 1-octanol. En la mayoría de los casos la concentración de yodo utilizada fue de 10 g/L y para la preparación de las soluciones se emplearon reactivos de pureza analítica. Algunas experiencias se llevaron a cabo a menores concentraciones de yodo, tal como será indicado oportunamente. Todas las experiencias se efectuaron a temperatura ambiente.

En la Tabla 2.3 se detallan las conductividades de todas las soluciones empleadas (para una concentración de yodo de 10g/L). A modo de comparación, se menciona que la conductividad de una solución de KCl 10^{-4} molal (0,0075 g de KCl por kg de H₂O) es aproximadamente 14 $\mu\text{S/cm}$ y la del agua de mar es $5,3 \times 10^4 \mu\text{S/cm}$.

Tabla 2.3. Conductividad eléctrica de las soluciones empleadas.

<i>Solución</i>	<i>Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)</i>
metanol+I ₂	45,0
etanol+I ₂	33,5
1-propanol+I ₂	23,0
1-butanol+I ₂	16,0
1-pentanol+I ₂	28,0
1-octanol+I ₂	5,1

2.4- MEDICIÓN DEL POTENCIAL DE CORROSIÓN

Se midió la evolución del potencial de corrosión con el tiempo durante 3 horas, de alambres de circonio y Zircaloy-4 en las soluciones alcohólicas de yodo mencionadas más arriba. Las probetas empleadas fueron desengrasadas con acetona y a efectos de obtener superficies libres de imperfecciones y asegurar una buena observación en el microscopio electrónico de barrido (Philips SEM 500), se las sometió a un pulido químico durante 30 s en una solución 10% HF + 40% HNO₃ + 50% agua; luego se las enjuagó con agua, posteriormente con etanol y por último se las secó con aire caliente.

Los potenciales de corrosión fueron medidos frente a un electrodo de Ag/AgI preparado en el laboratorio, según el siguiente procedimiento (Janz, 1961): un alambre de Ag pura, previamente inmerso unos instantes en amoníaco concentrado y luego desengrasado con acetona, se introduce en una solución de KI 0,1M y se le hace circular una corriente anódica de $0,25 \text{ mA/cm}^2$ durante 40 minutos. Luego, el electrodo se enjuaga y se lo deja estabilizar durante al menos 24 hs. en solución de KI. El electrodo de Ag/AgI obtenido de esta forma es estable y permite realizar mediciones en medios no acuosos conteniendo yodo, donde la utilización de los tradicionales electrodos de calomel o de sulfato mercurioso no es recomendable dado que pueden contaminar las soluciones con otros iones y por el hecho de que la presencia de agua tiene gran influencia sobre la pasividad de los materiales en estudio, modificando el potencial de corrosión del sistema a medir.

2.5- ENSAYOS ESTÁTICOS

A fin de determinar la existencia y velocidad del ataque intergranular, se expusieron alambres de circonio, Zircaloy-4 y titanio de aproximadamente 2 cm de longitud en las soluciones antes citadas. Los tiempos de exposición variaron entre menos de 1 hs y 1 semana. Luego, los alambres fueron incluidos metalográficamente y se midió, en caso de existir, la penetración del ataque intergranular. En particular, en el caso de titanio se evaluó el efecto de la concentración de yodo, utilizándose soluciones de yodo en metanol de 0,1, 1 y 10 g/L.

2.6- ENSAYOS EN MONOCRISTALES DE CIRCONIO

Monocristales cilíndricos de circonio de 99,7% de pureza (crecidos en el grupo Daño por Radiación de la Unidad Actividad Materiales de la CNEA) de aproximadamente 6 mm de diámetro y 9 mm de largo fueron expuestos durante 11 días a soluciones de yodo en metanol, 1-propanol y 1-pentanol con el objeto de determinar la velocidad de corrosión generalizada. Previo a la realización de las experiencias, los monocristales fueron pulidos hasta papel de carburo de silicio malla 1000, decapados en solución 40% HNO_3 + 10% HF + 50% H_2O durante 30 s, desengrasados con acetona y secados con aire caliente. El contenido de circonio en solución fue determinado por medio de la técnica de fluorescencia de Rayos X por reflexión total y se calculó la velocidad de corrosión a partir de dicho valor, el tiempo de

exposición y el área de los monocristales empleados. El equipo utilizado para la determinación del contenido de circonio en solución es un espectrómetro dispersivo en energías, con un módulo de dispersión total con doble deflector y colimador, un detector de Si (Li) CANBERRA modelo SL30175, con ventana de Berilio de 8 μm , un amplificador ORTEC modelo 672 y tarjeta multicanal NUCLEUS PCAII. Como fuente de excitación se utilizó un tubo de rayos X con ánodo de molibdeno. El análisis espectral se realizó con el programa AXIL y las curvas de calibración con el método de regresión de cuentas vs. concentración del programa QXAS.

2.7- ENSAYOS DE TRACCIÓN

Los ensayos de tracción se efectuaron empleando una celda de vidrio convencional, al potencial libre y velocidades de deformación inicial comprendidas entre $4,7 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ y $9,6 \text{ s}^{-1}$ hasta la rotura del espécimen, luego de la cual, los alambres fueron observados, tanto su superficie lateral como su superficie de fractura, con un microscopio electrónico de barrido. Algunos ensayos fueron llevados a cabo a potencial controlado, empleando para ello un electrodo de Ag/AgI fabricado en el laboratorio (Janz, 1961). La velocidad de propagación de fisuras se calculó dividiendo la longitud de la zona frágil observada en la superficie de fractura por el tiempo de ruptura ($V_{p\text{-fractura}}$). Posteriormente los alambres fueron incluidos metalográficamente y se observaron en corte con el objeto de determinar la presencia y morfología del ataque. De este modo, también se midió la longitud de la fisura más larga, la cual dividida por el tiempo de duración del ensayo proporciona un método alternativo para calcular la velocidad de propagación de fisuras ($V_{p\text{-corte}}$). Además, se llevaron a cabo ensayos de tracción lenta tanto al aire como en cada uno de los alcoholes puros.

Los ensayos de tracción a velocidad de deformación constante se llevaron a cabo en una máquina de tracción HOUNSFIELD TENSOMETER modificada para obtener bajas velocidades de deformación. Esta máquina consta principalmente de dos mordazas que sujetan a la probeta en estudio, una fija y otra accionada por un sistema de tornillo sin fin y un reductor de velocidad conectado a un motor. Con esta máquina se pueden obtener velocidades de deformación comprendidas entre $4,6 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ y $2,5 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. Los ensayos de tracción a velocidad de deformación ultrarrápida ($9,6 \text{ s}^{-1}$) se llevaron a cabo con una máquina diseñada y construida en la CNEA. Se trata de una máquina de caída de peso similar a la descrita por

Diegle y Vermilyea (1985). Los alambres son traccionados a ruptura dejando caer un peso de 13,6 kg desde una altura de 0,69 m sobre una base que se encuentra solidaria a un eje que termina en la mordaza inferior de la máquina. Tomando la longitud inicial entre mordazas igual a 0,103 m, se obtiene una velocidad de deformación inicial igual a $9,6 \text{ s}^{-1}$.

La celda usada para los ensayos de tracción consta de un cuerpo de 30 cm^3 de capacidad por donde pasa la probeta (figura 2.6). Dicha probeta se cierra lateralmente con tapones de Teflón por cuyos orificios emergen los extremos de la probeta. Estos se ajustan con pequeños tapones de goma de silicona, que se comprimen con tornillos de Lucite. Este diseño permite el desplazamiento de la probeta sin pérdidas de solución. Para evitar que durante la tracción ingrese a la celda nueva superficie de alambre, la celda se acopló a la mordaza móvil por medio de una polea. Con el fin de evitar corrosión por rendijas se recubrieron los sectores de la probeta adyacentes a los tapones de silicona y debajo de los mismos con grasa siliconada de alto vacío, dejando sólo la superficie central de la muestra libre y expuesta a la solución.

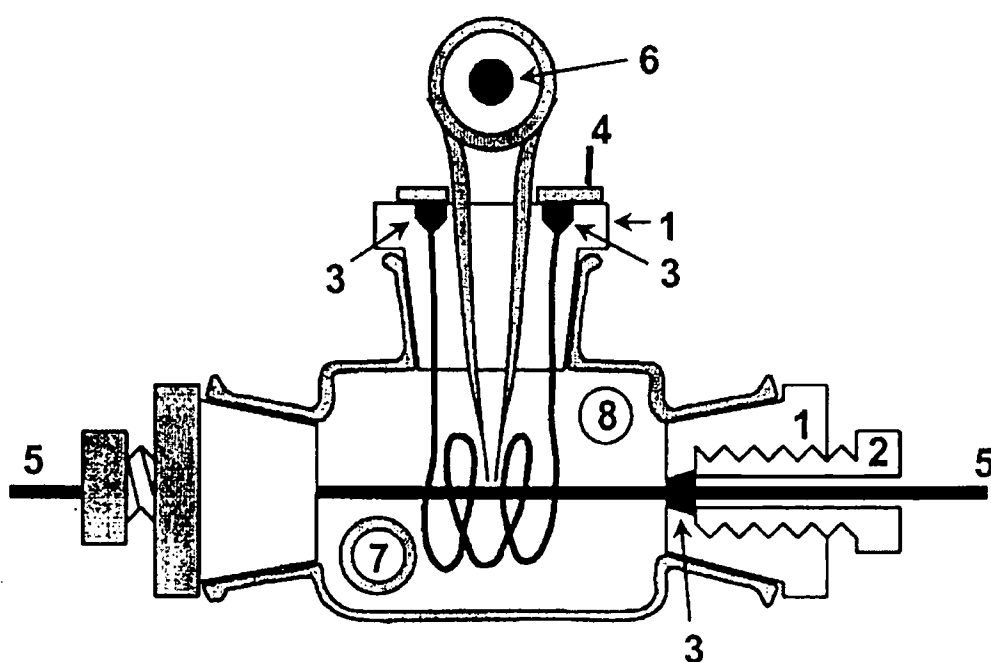


Figura 2.6. Celda de corrosión para la realización de los ensayos de tracción. 1: tapón de Teflón, 2: tapón de Lucite, 3: tapón de goma de siliconas, 4: contraelectrodo de platino, 5: probeta en tracción, 6: electrodo de referencia y capilar de Luggin, 7-8: entrada y salida de nitrógeno.

2.8- ENSAYOS DE TRACCIÓN INTERRUMPIDOS

Sobre los tres materiales se realizaron ensayos de tracción a velocidad lenta de deformación interrumpidos previo a la rotura de los especímenes, con el objeto de discernir las distintas etapas de la fisuración y la velocidad de avance de la fisuración intergranular en función del tiempo. Los ensayos fueron interrumpidos a tiempos comprendidos entre un 25 y un 96% del tiempo total de fractura, aproximadamente.

CAPITULO 3

RESULTADOS EXPERIMENTALES**3.1- MEDICIÓN DEL POTENCIAL DE CORROSIÓN**

En primer término se midió la evolución temporal del potencial de corrosión del circonio y del Zircaloy-4 en todas las soluciones de yodo en alcoholes en las cuales se llevaron a cabo ensayos de susceptibilidad a la corrosión bajo tensión (metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol, 1-pentanol y 1-octanol) y los resultados se muestran en las figuras 3.1 y 3.2, respectivamente. Dichos gráficos también incluyen los resultados obtenidos en soluciones alcohólicas de yodo a las cuales se les agregaba cantidades medidas de agua, y cuya descripción se realizará más adelante. Las mediciones se realizaron contra un electrodo de Ag/AgI.

En el caso de circonio se observa que en la solución de yodo en metanol, el potencial de corrosión decrece unos pocos milivoltios desde el inicio del ensayo y se mantiene constante a partir de los 2000 s. En las soluciones de yodo en etanol, 1-propanol, 1-butanol y 1-pentanol, el potencial de corrosión decrece abruptamente durante la primera hora de ensayo; tiempo a partir del cual alcanza un estado *cuasi* estacionario. Finalmente, en solución de yodo en 1-octanol, el potencial de corrosión aumenta 100 milivoltios durante los primeros 1000 s, y luego decrece lentamente sin alcanzarse el estado estacionario luego de las 3 horas de ensayo. Para el Zircaloy-4 en soluciones de yodo en metanol, el potencial decrece unos pocos milivoltios durante los primeros minutos y luego crece muy lentamente durante las 3 horas de ensayo. En las soluciones de yodo en etanol, 1-propanol y 1-butanol, el potencial de corrosión decrece con el tiempo llegando a un valor estacionario luego de 3 horas de ensayo. Finalmente, en las soluciones de yodo en 1-pentanol y 1-octanol, luego de un suave incremento inicial del potencial de corrosión, éste decrece lentamente con el tiempo durante las 3 horas de ensayo.

Con el objeto de evaluar el efecto de la presencia de pequeños contenidos de agua sobre el potencial de corrosión, se midió la evolución de dicho potencial en circonio en soluciones de yodo en etanol + 5% de agua, e yodo en 1-propanol + 5% de agua (figura 3.1).

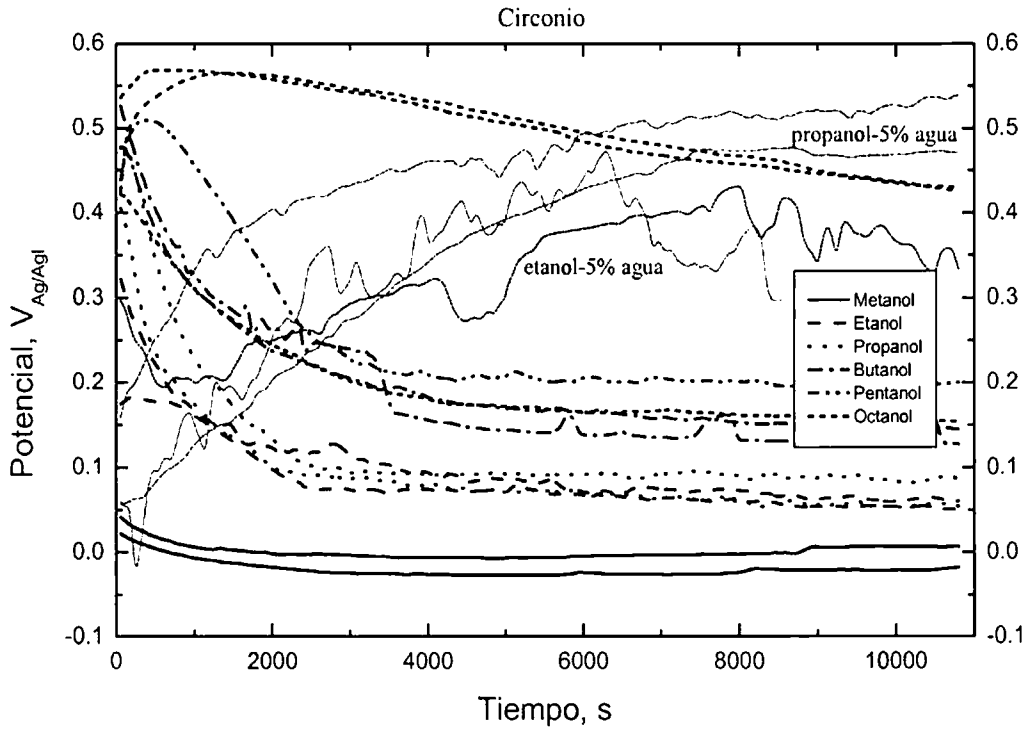


Figura 3.1. Evolución con el tiempo del potencial de corrosión del circonio en soluciones de yodo en alcoholes.

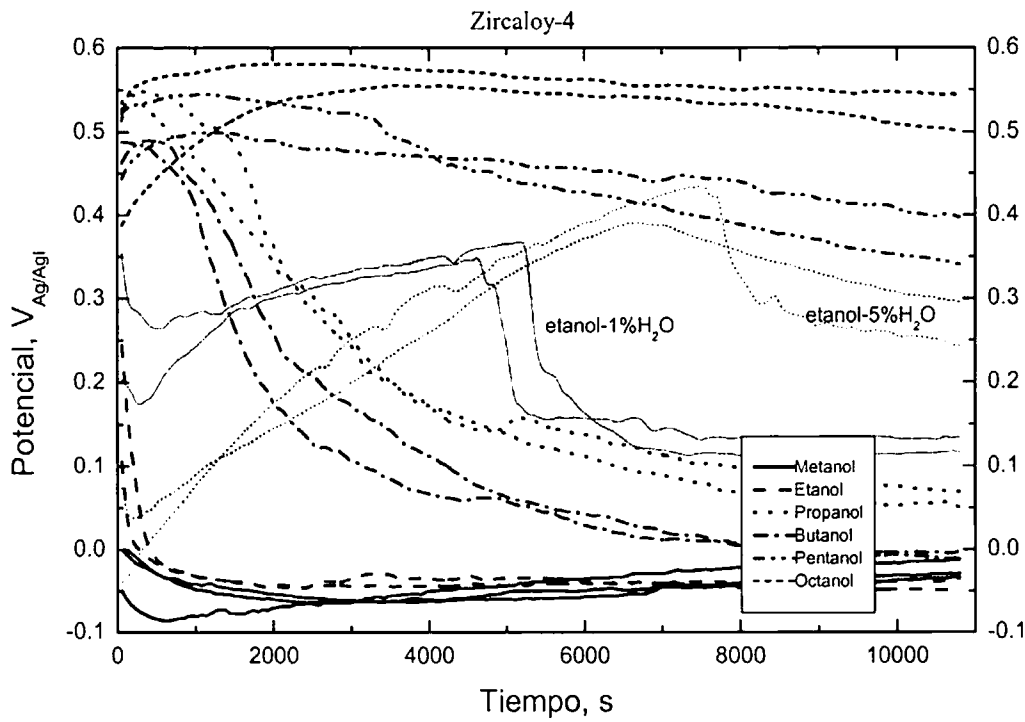


Figura 3.2. Evolución con el tiempo del potencial de corrosión de Zircaloy-4 en soluciones de yodo en alcoholes.

En el caso de circonio en soluciones de etanol y 1-propanol con 5 % de agua, el potencial de corrosión aumenta con el tiempo y presenta numerosas oscilaciones. Sin embargo, luego de casi 3 horas la tendencia es a estabilizarse. En el caso de Zircaloy-4 expuesto a soluciones de etanol con agua (figura 3.2), tanto con contenidos de 1 % de agua como con contenidos de 5 % de agua, el potencial de corrosión presenta bastantes oscilaciones; pero a diferencia de lo que ocurre en las soluciones anhidras, el potencial aumenta durante 1 o 2 horas, luego tiene un descenso abrupto y se estabiliza en un valor que depende del contenido de agua de la solución. Aquella que contiene mayor porcentaje de agua alcanza, luego de las 3 horas, un potencial de corrosión mayor.

Se puede observar que para ambos materiales, en las soluciones ensayadas, al aumentar el contenido de agua el potencial de corrosión se hace más noble que en ausencia de agua, indicando la tendencia a pasivarse tanto del circonio como del Zircaloy-4. En la figura 3.3 se resumen todos los resultados obtenidos de potenciales de corrosión luego de 3 hs de exposición a las soluciones alcohólicas.

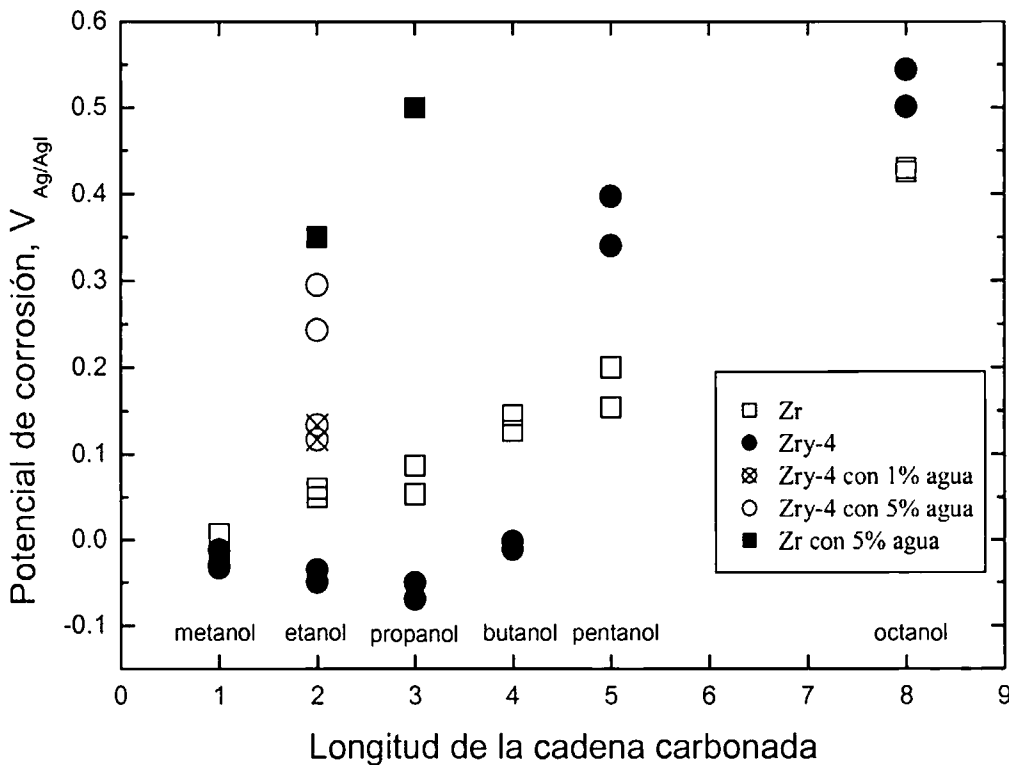


Figura 3.3. Potencial de corrosión del circonio y Zircaloy-4 en soluciones alcohólicas de yodo (3 hs de exposición). Soluciones anhidras y con distintos contenidos de agua.

3.2- ATAQUE INTERGRANULAR

Luego de tres horas de exposición a las soluciones de yodo en alcoholes, se encontraron signos de ataque intergranular en circonio y Zircaloy-4, hecho que motivó un estudio sistemático de este fenómeno. Cabe destacar que la similitud en el comportamiento electroquímico del titanio y el circonio, así también como el hecho de que ambos materiales poseen la misma estructura cristalina (hcp), motivó el estudio del ataque intergranular sobre titanio, así también como la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión de dicho metal. Alambres de circonio, Zircaloy-4 y titanio fueron expuestos a las soluciones de yodo en los diversos alcoholes: metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol, 1-pentanol y 1-octanol en concentraciones de 10g/L. Al retirar los alambres de las soluciones, estos fueron incluidos metalográficamente y observados al microscopio óptico. Los tres materiales estudiados son susceptibles al ataque intergranular en ausencia de tensiones en las soluciones alcohólicas de yodo. En la figura 3.4 se observa en corte metalográfico el avance del ataque intergranular luego de 7,5 horas de exposición a una solución de yodo en metanol.

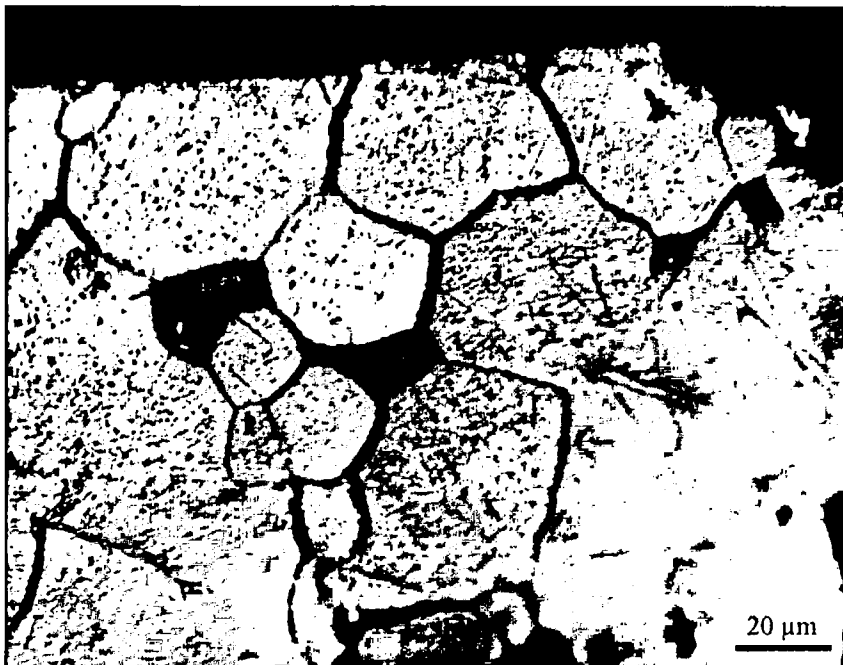


Figura 3.4. Avance del ataque intergranular en circonio expuesto durante 7,5 horas a una solución 10 g/L de yodo en metanol.

Se midió la profundidad del ataque intergranular en función del tiempo de exposición y los resultados para circonio se muestran en la figura 3.5. Se observa que la mayor profundidad de ataque se obtiene en la solución de metanol en la cual, a partir de 20 horas de exposición, el ataque llega al radio del alambre, y los mismos se fracturan con solo manipularlos,

originando superficies de fractura de morfología exclusivamente intergranular (figura 3.6). En la solución de etanol, la profundidad del ataque disminuye notoriamente y sigue disminuyendo aún más en las soluciones de los alcoholes superiores. Los resultados obtenidos en 1-butanol, que se encuentran comprendidos entre los de 1-propanol y los de 1-pentanol; y los de 1-octanol, que son similares a los obtenidos en 1-pentanol; no se representan con el objeto de simplificar el gráfico.

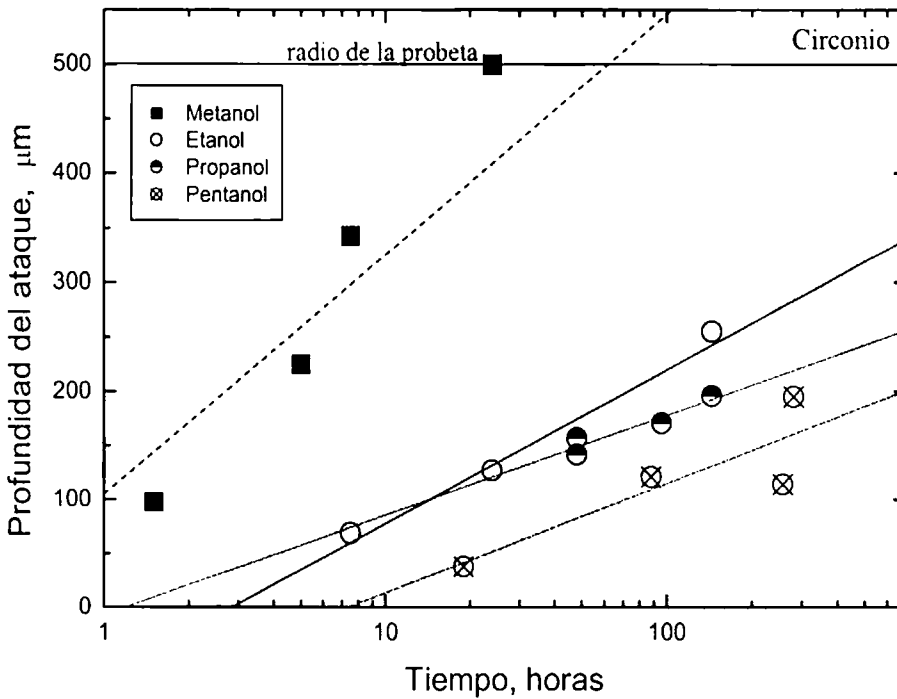


Figura 3.5. Profundidad del ataque intergranular en función del tiempo para circonio expuesto a soluciones de yodo 10g/L en diversos alcoholes.

Los resultados obtenidos en Zircaloy-4 se encuentran en la figura 3.7. Si bien en Zircaloy-4 la velocidad con la que avanza el ataque es levemente inferior al caso del circonio, el comportamiento general es similar. La mayor velocidad de ataque se encuentra en la solución de metanol en la cual, a partir de las 100 horas de exposición, el ataque llega al radio del alambre. En la solución de etanol, la velocidad del ataque disminuye y dicha tendencia continúa en los alcoholes superiores. Los resultados obtenidos en 1-propanol, 1-butanol, 1-pentanol y 1-octanol son muy similares (por ese motivo, de esos cuatro alcoholes sólo se incluyen los resultados correspondientes a 1-butanol y 1-pentanol). En la figura 3.8 se muestran los resultados obtenidos en titanio. Se puede observar una tendencia idéntica a la obtenida con los otros dos materiales: a mayor tamaño de la molécula de alcohol, menor es la

velocidad de propagación del ataque intergranular. A modo de comparación, en la figura 3.9, se muestra la profundidad del ataque intergranular en función del tiempo en solución de yodo en metanol para los tres materiales ensayados. Se puede observar que el ataque intergranular avanza más rápidamente en circonio y que la velocidad de avance en Zircaloy-4 es similar a la de titanio.

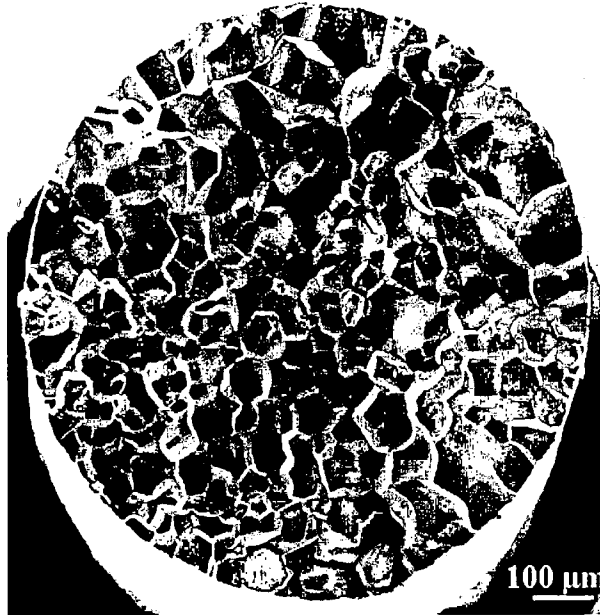


Figura 3.6. Superficie de fractura íntegramente intergranular de un alambre de circonio expuesto más de 20 hs a la solución de yodo en metanol y fracturado a mano.

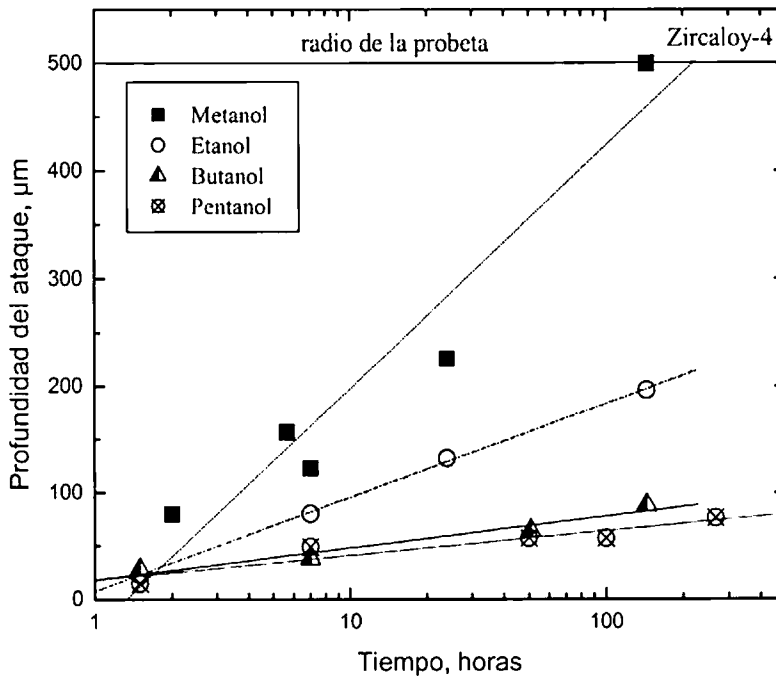


Figura 3.7 Profundidad del ataque intergranular en función del tiempo para Zircaloy-4 expuesto a soluciones de yodo 10g/L en diversos alcoholes.

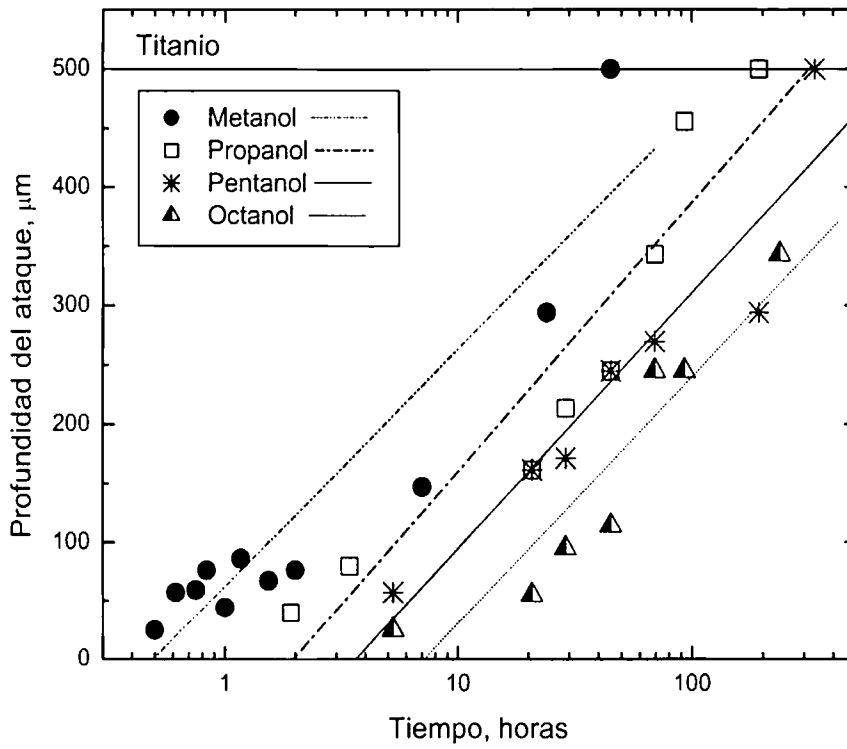


Figura 3.8. Profundidad del ataque intergranular en función del tiempo para titanio expuesto a soluciones de yodo 10g/L en diversos alcoholes.

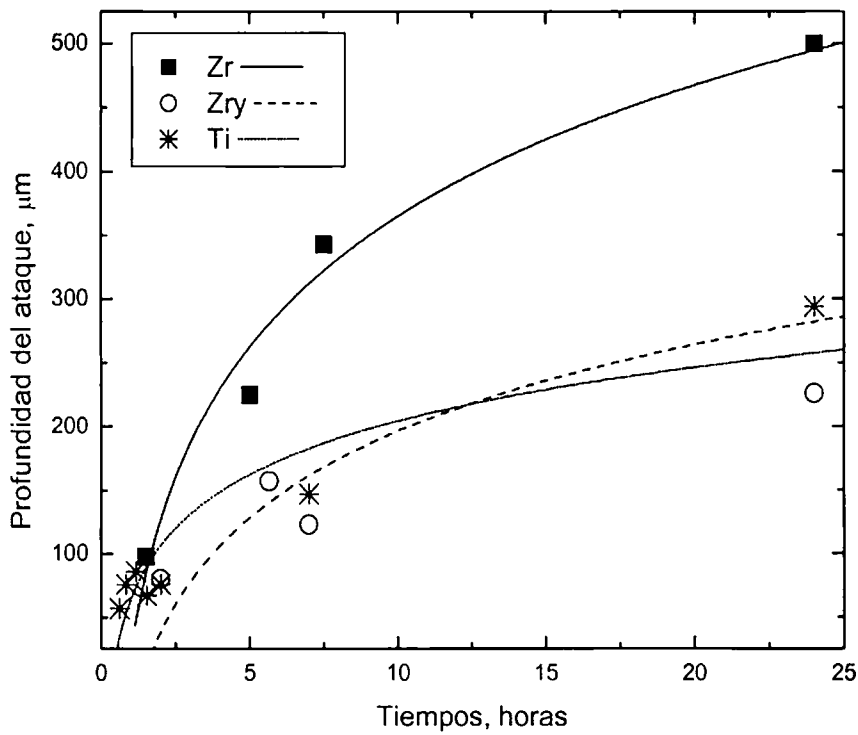


Figura 3.9. Profundidad del ataque intergranular en función del tiempo para circonio, Zircaloy-4 y titanio expuesto a soluciones de yodo 10g/L en metanol.

Con el objeto de determinar de qué manera depende la profundidad del ataque con el tiempo y la concentración de especies reactivas se estudió la velocidad del ataque intergranular de titanio variando la concentración de yodo. Para ello se emplearon soluciones de 10, 1 y 0,1 g/L de yodo en metanol y los resultados se muestran en la figura 3.10.

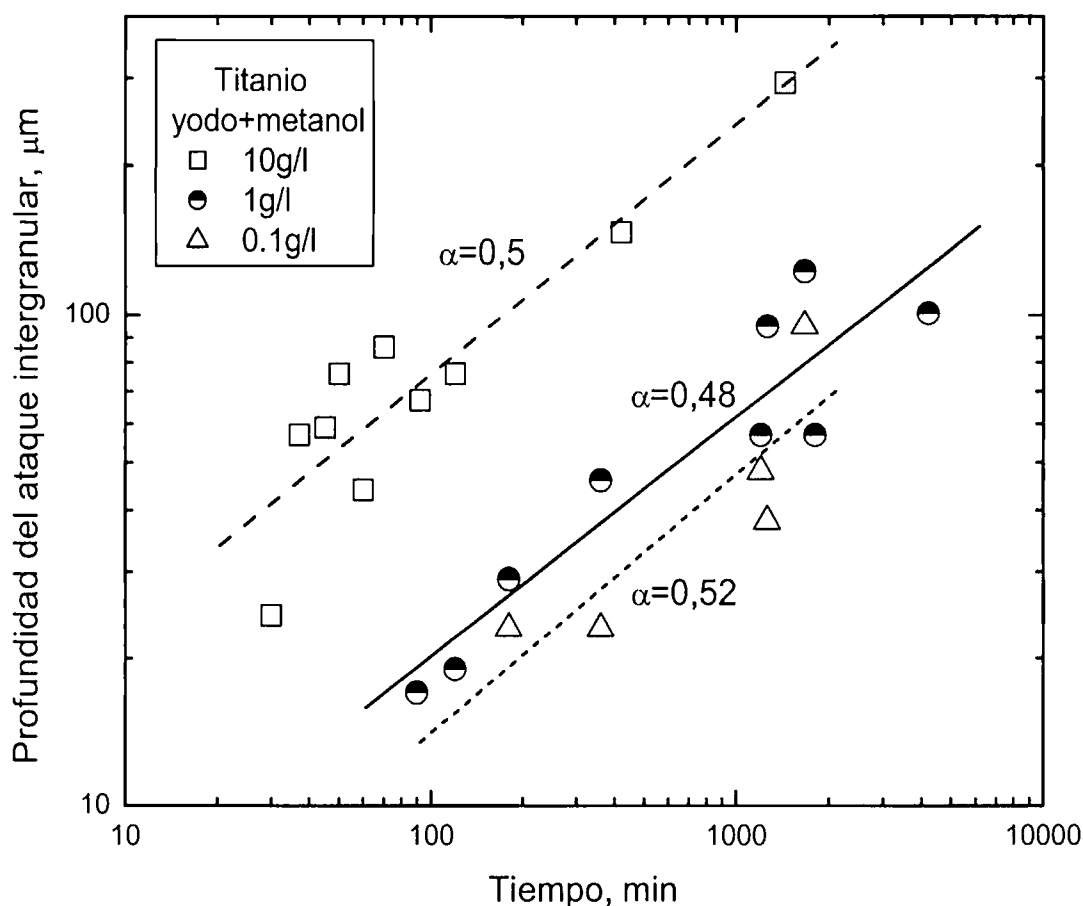


Figura 3.10. Penetración del ataque intergranular de titanio en soluciones de yodo en metanol para distintas concentraciones de yodo.

Se encontró que la relación entre la profundidad del ataque y el tiempo de exposición en escala doble logarítmica es lineal y las pendientes son cercanas a 0,5 para todas las concentraciones. Este hecho confirma que se trata de un proceso difusivo, dado que la penetración del ataque aumenta con la raíz cuadrada del tiempo (ver pág. 46, figura 3.9). De esta manera se puede concluir que el ataque intergranular se debe a disolución de los bordes de grano controlado por la difusión de yodo.

Finalmente, se estudió el efecto de la velocidad de enfriamiento del Zircaloy-4 sobre la susceptibilidad al ataque intergranular. Estos ensayos se realizaron teniendo en cuenta que el ataque intergranular de dicha aleación podría deberse a la segregación de impurezas al borde de grano durante enfriamientos lentos. Para evaluar dicha hipótesis, se realizó un templado en agua de Zircaloy-4 recocido a 750°C durante 2 horas. Posteriormente se midió la penetración del ataque intergranular en función del tiempo en solución de 10 g/L de yodo en metanol y los resultados hallados resultaron similares a los obtenidos con el material enfriado en el horno, con lo que se concluye que, de ocurrir, la segregación de impurezas en el límite de grano no tiene efecto sobre la susceptibilidad al ataque intergranular del Zircaloy-4.

3.3- VELOCIDAD DE CORROSIÓN DE MONOCRISTALES DE CIRCONIO

Para determinar si las diferentes velocidades de ataque intergranular del circonio en soluciones de yodo en diferentes alcoholes, eran debidas al hecho de que estas soluciones producen diferentes velocidades de corrosión sobre la matriz de circonio, monocristales de este material fueron expuestos a soluciones de yodo en metanol, 1-propanol y 1-pentanol con el objeto de determinar la velocidad de corrosión generalizada.

El contenido de circonio en solución fue determinado por medio de la técnica de fluorescencia de Rayos X por reflexión total, y a partir de dicho valor, el tiempo de exposición y el área de los monocristales empleados se calculó la velocidad de corrosión. Los resultados se muestran en la Tabla 3.1.

Si bien se observa gran dispersión en los resultados, no existe ninguna tendencia definida y, aparentemente, en las soluciones de yodo en metanol, 1-propanol y 1-pentanol, la velocidad de corrosión es la misma. Los monocristales fueron posteriormente observados en el microscopio electrónico. El monocristal expuesto a yodo en metanol muestra una superficie lisa a excepción de una zona de ataque generalizado. El monocristal expuesto a solución de yodo en 1-propanol muestra una superficie lisa con algunas picaduras pequeñas, que pueden haber sido ocasionadas durante el proceso de decapado. Finalmente, el monocristal expuesto a la solución de yodo en 1-pentanol presenta zonas atacadas, especialmente en los bordes.

Tabla 3.1. Velocidades de corrosión de monocristales de circonio expuestos a soluciones 10 g/L de yodo en metanol, 1-propanol y 1-pentanol

Alcohol empleado como solvente	Velocidad de corrosión (mg/cm ² .h)	Velocidad de corrosión promedio (mg/cm ² .h)
metanol	$7,55 \times 10^{-4}$	$6,33 \times 10^{-4} \pm 5,80 \times 10^{-5}$
metanol	$3,55 \times 10^{-4}$	
metanol	$4,21 \times 10^{-5}$	
metanol	$1,38 \times 10^{-3}$	
1-propanol	$3,02 \times 10^{-4}$	$2,0 \times 10^{-4} \pm 0,9 \times 10^{-4}$
1-propanol	$1,17 \times 10^{-4}$	
1-pentanol	$1,62 \times 10^{-3}$	$6,4 \times 10^{-4} \pm 6,3 \times 10^{-4}$
1-pentanol	$7,4 \times 10^{-4}$	
1-pentanol	$6,27 \times 10^{-5}$	
1-pentanol	$1,21 \times 10^{-4}$	

3.4- SUSCEPTIBILIDAD A LA CORROSIÓN BAJO TENSIÓN

3.4.1. Ensayos de tracción lenta

3.4.1.1 Ensayos de tracción lenta en circonio

Se realizaron ensayos de tracción de circonio a velocidad lenta de deformación ($4,7 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$) y a temperatura ambiente en soluciones de yodo en distintos alcoholes: metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol y 1-pentanol. También se hicieron ensayos en los mismos alcoholes puros y al aire. Se encontró que la deformación a la ruptura en los alcoholes puros se encuentra dentro de la banda de dispersión de los resultados obtenidos al aire, la cual está comprendida entre 14% y 19%. En las soluciones de yodo se ha encontrado un marcado descenso en la deformación a la ruptura lo que pone de manifiesto la existencia del fenómeno de corrosión bajo tensión. Los resultados se muestran en la figura 3.11. En la solución de yodo en metanol, la deformación a la ruptura desciende a valores comprendidos entre 0,2% y 0,4%, siendo en este sistema donde el circonio es más susceptible al fenómeno. En las soluciones de yodo en etanol la deformación a la ruptura es del orden del 2%; y en general, se encuentra que al aumentar el número de átomos de carbono del alcohol (es decir, el tamaño de

la molécula), la deformación a la ruptura se acerca a los valores obtenidos al aire, registrándose una menor susceptibilidad al fenómeno de corrosión bajo tensión.

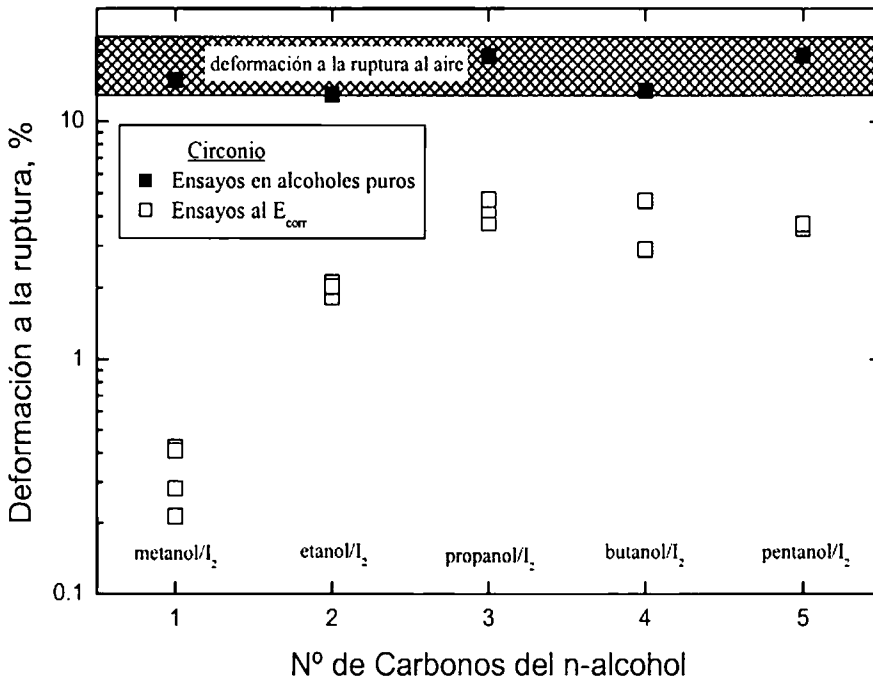


Figura 3.11. Deformación a la ruptura de alambres de circonio traccionados en solución de yodo en alcoholes. Velocidad de deformación: $4,7 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

Luego de los ensayos, las superficies laterales y las superficies de fractura de las probetas fueron observadas en el microscopio electrónico de barrido. Se encontró que tanto los alambres traccionados en aire como aquellos traccionados en los alcoholes puros, presentaban una superficie de fractura de apariencia similar (figura 2.4), sin evidencias de zona frágil y con *dimples* característicos de una fractura dúctil. En la superficie lateral de estos alambres no se encontraron fisuras. Por su parte, los alambres traccionados en las soluciones de yodo en alcoholes presentaron en todos los casos numerosas fisuras laterales perpendiculares a la dirección de tracción con morfología intergranular. En particular, las probetas traccionadas en solución de yodo en metanol, además de las fisuras, presentaban bordes de grano severamente atacados (figura 3.12). En el caso de los alambres traccionados en etanol con yodo se observó, además de fisuras, la existencia de picaduras de diversos tamaños y uniformemente distribuidas en la muestra (figura 3.13). Las superficies laterales de las probetas traccionadas en 1-propanol, 1-butanol y 1-pentanol presentan también numerosas fisuras (figura 3.14).

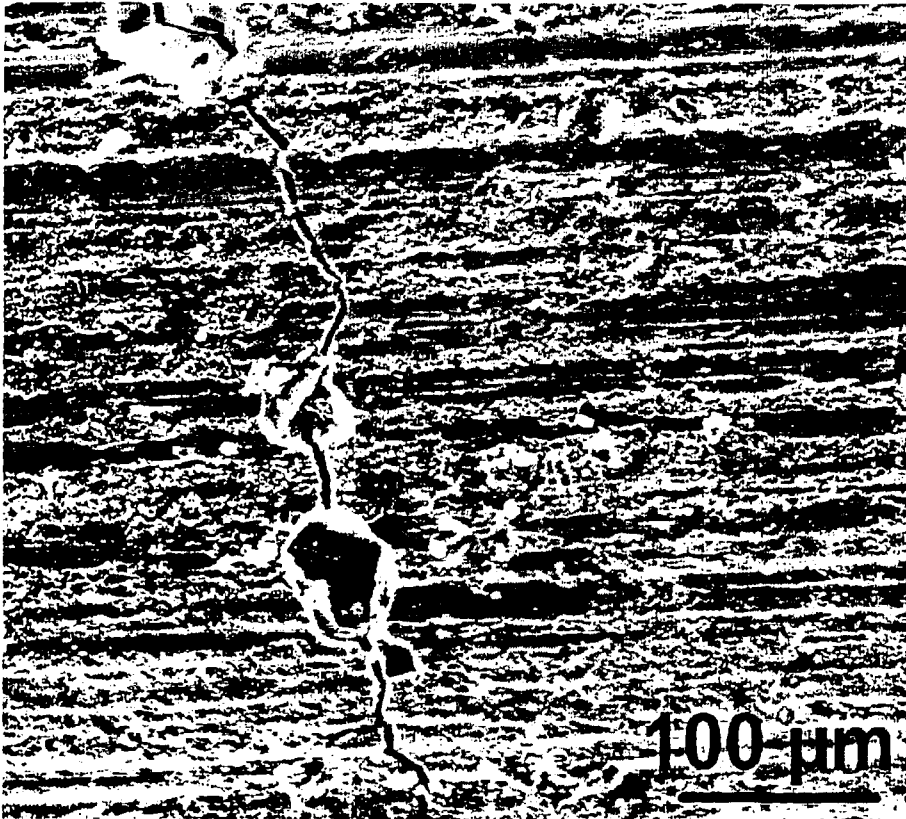


Figura 3.12. Superficie lateral de un alambre de circonio traccionado en solución de yodo en metanol (10g/L). Fisuras perpendiculares a la dirección de tracción.

Velocidad de deformación: $4,7 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

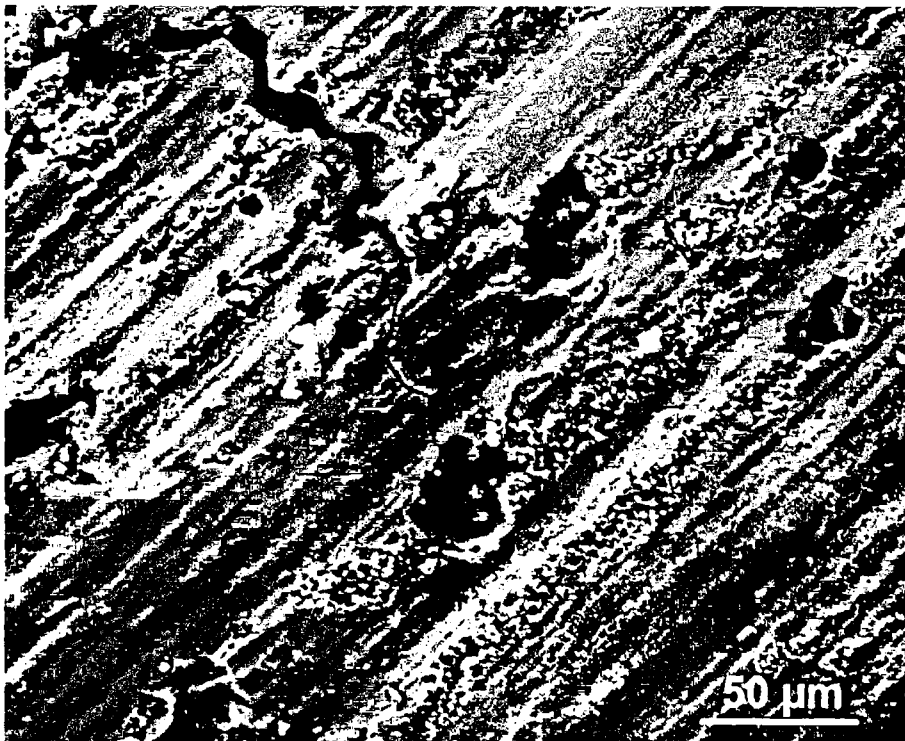


Figura 3.13. Superficie lateral de un alambre de circonio traccionado en solución de yodo en etanol (10g/L). Además de las fisuras se observan numerosas picaduras.

Velocidad de deformación: $4,7 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

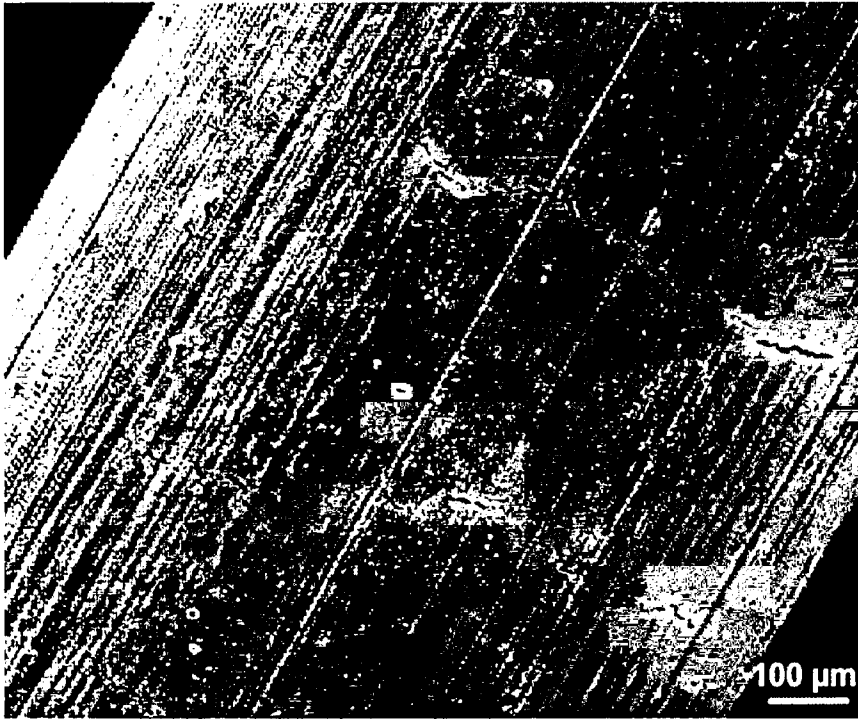


Figura 3.14. Superficie lateral de un alambre de circonio traccionado en solución de yodo en 1-butanol (10g/L). Fisuras perpendiculares a la dirección de tracción.

Velocidad de deformación: $4,7 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

En todas las soluciones, las superficies de fractura son similares: se encuentra primeramente una zona de ataque intergranular, seguida de una zona de fractura frágil del tipo transgranular y un ligamento final que rompe por sobrecarga en forma dúctil (figuras 3.15 a 3.19).

La fisuración transgranular en materiales de estructura hcp ocurre a lo largo de determinados planos cristalográficos (plano basal) (Cox, 1990b), pero en una muestra policristalina como es el caso de los alambres traccionados en el presente trabajo, es poco probable la correcta orientación de dichos planos, de forma que la fisuración transgranular avance puramente a lo largo de ellos y perpendicular a la dirección de tracción. En estos casos, la fisuración ocurre por un mecanismo mixto de fractura a lo largo de los planos basales y ruptura dúctil de la siguiente manera: durante su propagación, la fisura avanza a través de los planos basales y entre dichos planos lo que ocurre es deformación plástica causada por el deslizamiento prismático en un grano individual, hasta la fractura de tipo dúctil cuya apariencia es la de estriaciones o *fluting* como es denominado comúnmente en la literatura (Aitchinson y Cox, 1972; Spurrier y Scully, 1972; Knorr y Pelloux, 1982; Mills *et al.*, 1987). Si bien en un principio se pensó que este tipo de fractura “acanalada” era el

resultado del clivaje a lo largo de algún plano particular de la estructura hexagonal compacta (Powell y Scully, 1968), subsiguientes investigaciones llevadas a cabo por Aitchinson y Cox (1972) demostraron que se trataba de un tipo de fractura esencialmente dúctil que es específico de los materiales hcp. Este tipo de fractura ocurre como consecuencia del escaso número de sistemas de deslizamiento activos que poseen los metales hexagonales y es producido por la coalescencia de *voids* tubulares nucleados por la interacción de determinados sistemas de deslizamiento o la interacción de bandas de deslizamiento con bordes de grano en la punta de la fisura. Es por este motivo que la zona transgranular se caracteriza por poseer una morfología “acanalada” o *fluted*, característica de los metales de estructura hexagonal compacta tales como el magnesio, titanio y circonio (Hardie, 1988) y notablemente distinta a la típica fisuración transgranular de los metales de estructura fcc. Según Haddad (1980) cuando estas formaciones aparecen en una superficie de fractura transgranular presentando un cuadro de regularidad como se aprecia en la figura 3.20, es indicio indiscutible de la existencia de corrosión bajo tensión. En el capítulo 4 (Discusión) se hablará con más detalle de este tipo de fisuración.

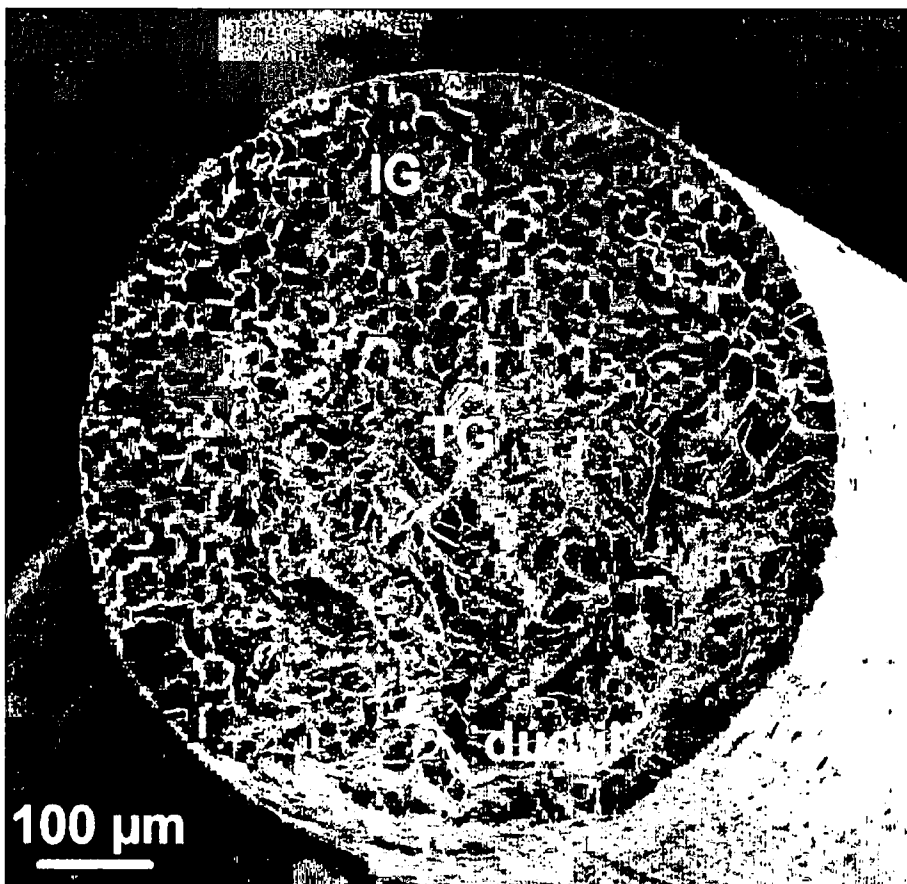


Figura 3.15. Superficie de fractura de un alambre de circonio traccionado en solución de yodo en metanol (10g/L). Iniciación intergranular (IG), propagación transgranular (TG) y ruptura final dúctil. Velocidad de deformación: $4,7 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.



Figura 3.16. Superficie de fractura de un alambre de circonio traccionado en solución de yodo en metanol (10g/L). Transición intergranular-transgranular.

Velocidad de deformación: $4,7 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

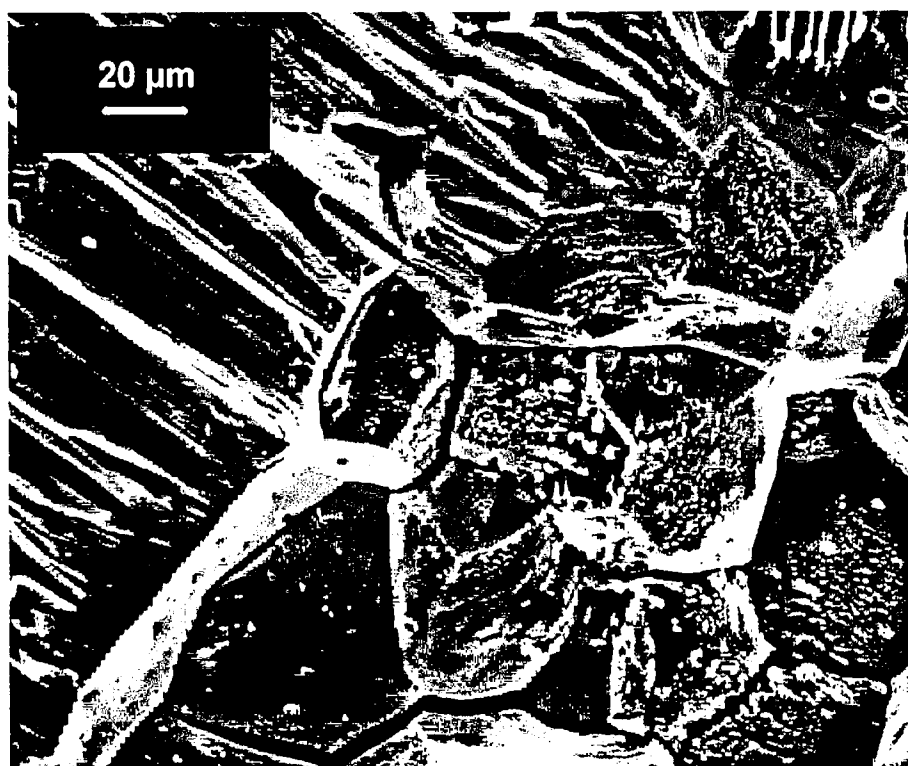


Figura 3.17. Superficie de fractura de un alambre de circonio traccionado en solución de yodo en 1-propanol (10g/L). Transición intergranular-transgranular.

Velocidad de deformación: $4,7 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

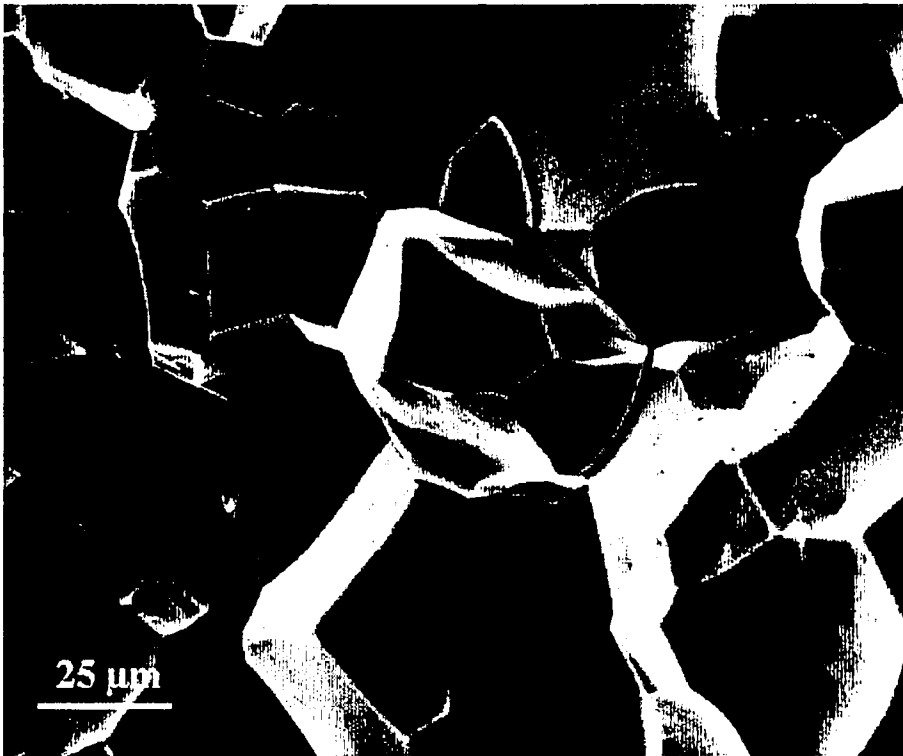


Figura 3.18. Circonio en yodo en metanol. Detalle de la zona intergranular.

Velocidad de deformación: $4,7 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

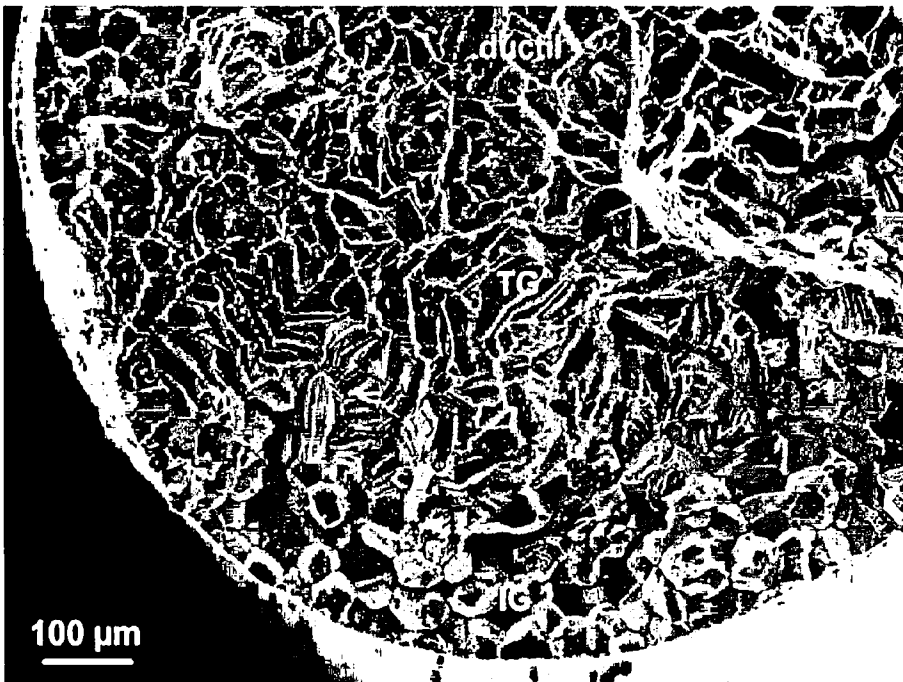


Figura 3.19. Superficie de fractura de un alambre de circonio traccionado en solución de yodo en 1-butanol (10g/L). Zonas intergranular (IG) y transgranular (TG).

Velocidad de deformación: $4,7 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.



Figura 3.20. Superficie de fractura de un alambre de circonio traccionado en solución de yodo en etanol (10g/L). Detalle de la zona transgranular. Velocidad de deformación: $4,7 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

Se midió la profundidad del ataque intergranular y la longitud de la zona transgranular y los resultados se muestran en la figura 3.21. En dicha figura se observa que la penetración del ataque intergranular disminuye al aumentar el número de carbonos del alcohol. Por otra parte, la longitud de la zona transgranular presenta cierta dispersión. La longitud total de la fisura (zona intergranular más zona transgranular) decrece al aumentar el número de carbonos del alcohol. Se calculó el cociente entre la longitud de la zona transgranular y la zona intergranular cuyo valor es igual a $1,58 \pm 0,89$.

La longitud total de la fisura medida sobre la superficie de fractura dividida por el tiempo de duración del ensayo proporciona una medida de la velocidad global de propagación de fisuras ($V_{p\text{-fractura}}$) y los resultados obtenidos en circonio se muestran en la figura 3.22.

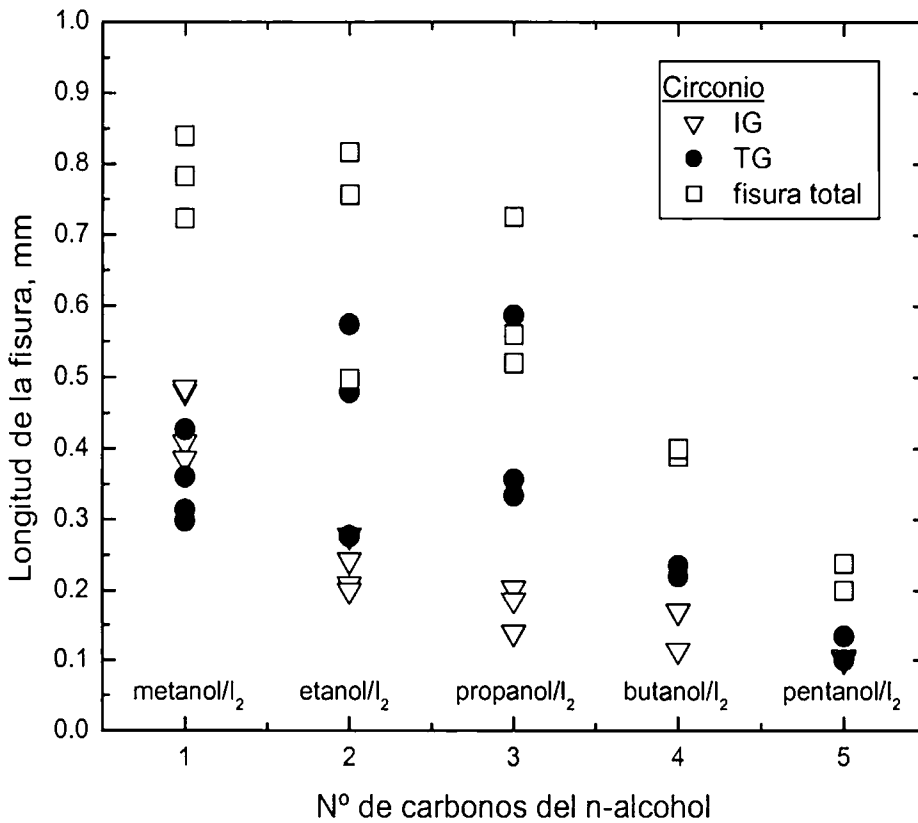


Figura 3.21. Longitud de las zonas intergranular (IG), transgranular (TG) y la longitud total de la fisura (suma de ambas) para circonio traccionado en soluciones de yodo en diversos alcoholes. Velocidad de deformación: $4,7 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

Luego de ser observadas en el microscopio electrónico, las probetas fueron incluidas metalográficamente y pulidas mecánicamente hasta papel de carburo de silicio malla $600\mu\text{m}$ y luego con pasta de diamante de $7\mu\text{m}$. Usando un microscopio óptico se encontró que en todos los casos las fisuras laterales eran intergranulares. Este hecho permite inferir, en principio, que la velocidad de propagación transgranular es más rápida que la velocidad de avance intergranular. Esta primera conclusión será retomada más adelante cuando se haga mención de los resultados de los ensayos de tracción interrumpidos. Por otra parte, como ya se mencionó anteriormente, una forma alternativa de medir la velocidad de propagación de fisuras es midiendo la longitud de la fisura lateral más larga y dividiéndola por el tiempo de duración del ensayo ($V_{p\text{-corte}}$). En los casos en los que fue posible (es decir, de existir fisuras laterales) se tomaron dichas medidas y los resultados se muestran en la figura 3.22.

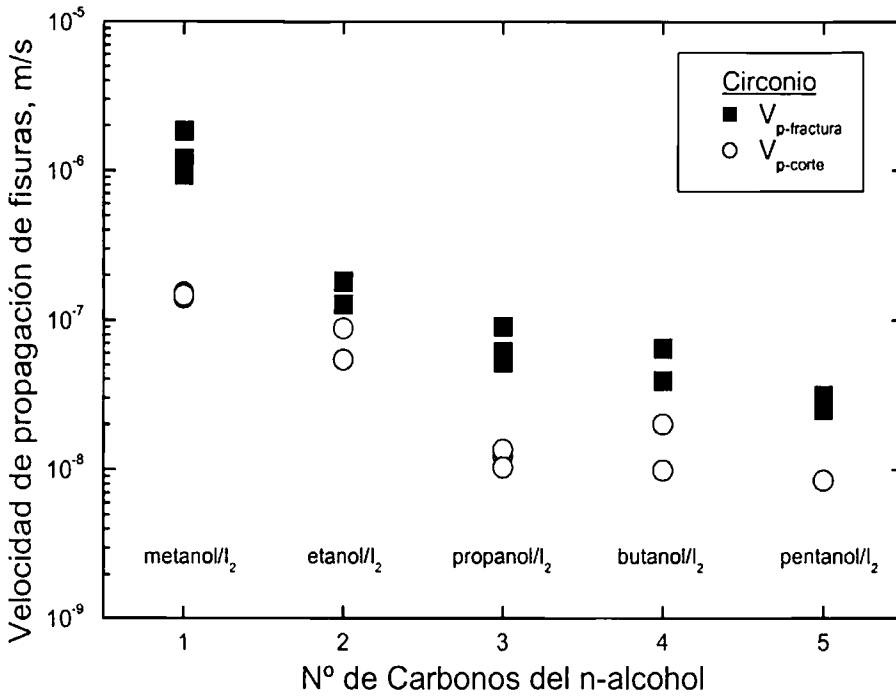


Figura 3.22. Velocidad global de propagación de fisuras de circonio en soluciones 10g/L de yodo en n-alcohol. Velocidad de deformación: $4,7 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

Si bien los valores de $V_{p-fractura}$ son siempre mayores a los de $V_{p-corte}$, dado que $V_{p-fractura}$ está calculado a partir de la longitud de la fisura que ocasionó la fractura del espécimen y que, por ende, es más larga que cualquier fisura lateral y que además la longitud de la zona frágil en la superficie de fractura incluye a las morfologías intergranular y transgranular, mientras que los obtenidos a partir de la superficie lateral sólo corresponden a la zona intergranular, ambos resultados siguen la misma tendencia. La mayor velocidad de propagación de fisuras medida se encontró en soluciones de yodo en metanol, donde ésta alcanzó valores del orden de 10^{-6} m/s . Dicha velocidad decrece monótonamente al aumentar el tamaño de la molécula de alcohol presente, disminuyendo casi dos órdenes de magnitud al pasar de metanol a 1-pentanol.

Con el objeto de evaluar el efecto del potencial sobre la fisuración, se realizaron ensayos de tracción de circonio en soluciones de yodo en metanol, etanol y 1-propanol a potencial controlado. Previo a la realización de los ensayos de tracción, y a efectos de comprobar que las soluciones empleadas fueran lo suficientemente conductoras como para poder fijar el potencial deseado, se trazaron curvas de polarización de circonio en solución de

yodo en etanol. El resultado se muestra en la figura 3.23, en la cual ya se ha efectuado la corrección por caída óhmica. Dicha corrección, cuando el electrodo es un alambre de radio r y el capilar de Luggin se encuentra a una distancia a , implica calcular la resistencia de la solución a partir de la ecuación (Vetter, 1967):

$$R_{\Omega} = \frac{r}{\kappa} \ln \left[\frac{r+a}{r} \right] \quad (\Omega.cm^2) \quad (1)$$

donde κ es la conductividad eléctrica de la solución. En el presente caso, $R_{\Omega}=3578,94 \Omega.cm^2$. De dicha figura se concluye que estas soluciones permiten la circulación de corriente y por ende la fijación de un potencial.

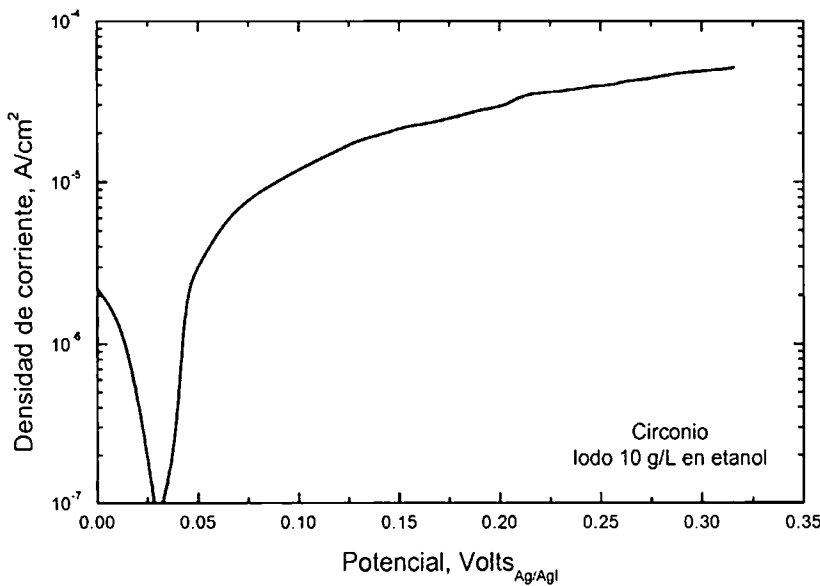


Figura 3.23. Curva de polarización de circonio en solución 10g/L de yodo en etanol.

El potencial aplicado en los ensayos de tracción fue de $0,1 V_{Ag/AgI}$, valor que es mayor que el potencial de corrosión en soluciones de metanol durante el ensayo. En soluciones de yodo en etanol y 1-propanol dicho potencial es catódico durante los primeros 2000 s aproximadamente, tal como se desprende de los resultados de evolución del potencial de corrosión con el tiempo (figura 3.1). Dado que los ensayos en etanol duran cerca de 5000 s y los realizados en 1-propanol duran del orden de 11000 s, el potencial aplicado durante gran parte del ensayo es igual al potencial de corrosión (asumiendo que el potencial de corrosión no es sustancialmente afectado por la tracción). Se encontró que en soluciones de yodo en metanol a $0,1 V_{Ag/AgI}$ la penetración del ataque intergranular es en promedio de $550 \mu m$, mientras que al potencial de corrosión el valor promedio de la zona intergranular es $420 \mu m$.

Se observa de esta manera cómo la polarización anódica favorece el avance de la zona intergranular. A su vez, la observación de las superficies laterales de estos especímenes muestra cómo el ataque intergranular es incrementado por la aplicación de un potencial anódico y cómo las picaduras se nuclean en los bordes de grano (figuras 3.24 y 3.25). Los especímenes traccionados en etanol y 1-propanol a $0,1 V_{Ag/AgI}$ presentan las mismas características de aquellos traccionados al potencial de corrosión (similar deformación a la ruptura e igual morfología de fisuración).

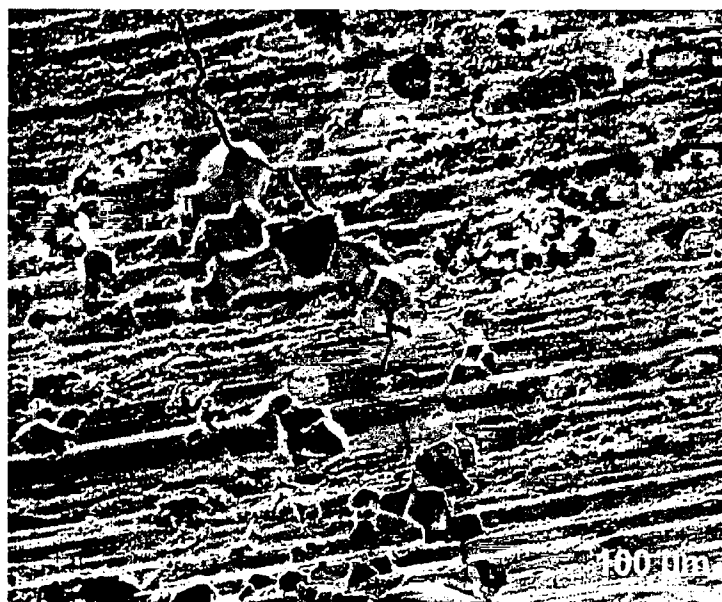


Figura 3.24. Alambre de circonio traccionado en solución de yodo en metanol (10g/L) a $0,1 V_{Ag/AgI}$. Se observan fisuras, granos desprendidos y picaduras.

Velocidad de deformación: $4,7 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

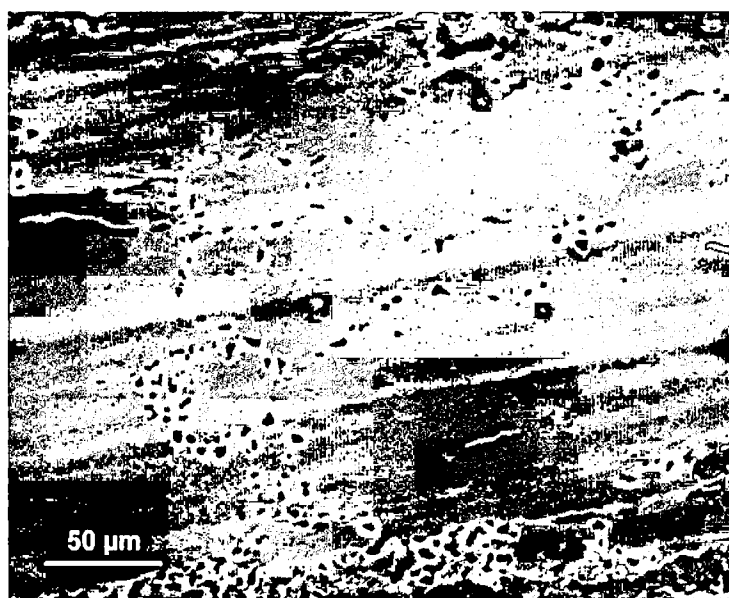


Figura 3.25. Alambre de circonio traccionado en solución de yodo en metanol (10g/L) a $0,1 V_{Ag/AgI}$. Picaduras nucleadas en bordes de grano. Velocidad de deformación: $4,7 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

3.4.1.2 Ensayos de tracción lenta en Zircaloy-4

Los ensayos de tracción lenta de Zircaloy-4 se realizaron a una velocidad inicial de deformación de $4,7 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, a temperatura ambiente y en soluciones de yodo en distintos alcoholes: metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol, 1-pentanol y 1-octanol. Al igual que en el caso de circonio se hicieron ensayos en los mismos alcoholes puros y al aire. Se encontró que la deformación a la ruptura en los alcoholes puros se encuentra dentro de la banda de dispersión de resultados obtenidos al aire, la cual está comprendida entre 15% y 20%. En las soluciones de yodo, en cambio, el marcado descenso en la deformación a la ruptura pone de manifiesto la existencia del fenómeno de corrosión bajo tensión. Los resultados se muestran en la figura 3.26. La solución metanólica de yodo, en la cual la deformación a la ruptura desciende a valores menores que 1%, es la que produce la máxima susceptibilidad al fenómeno. Nuevamente encontramos que al aumentar el número de átomos de carbono del alcohol la susceptibilidad al fenómeno disminuye. En la misma figura se muestran los resultados de estudiar el efecto del potencial aplicado, cuya descripción se hará más adelante.

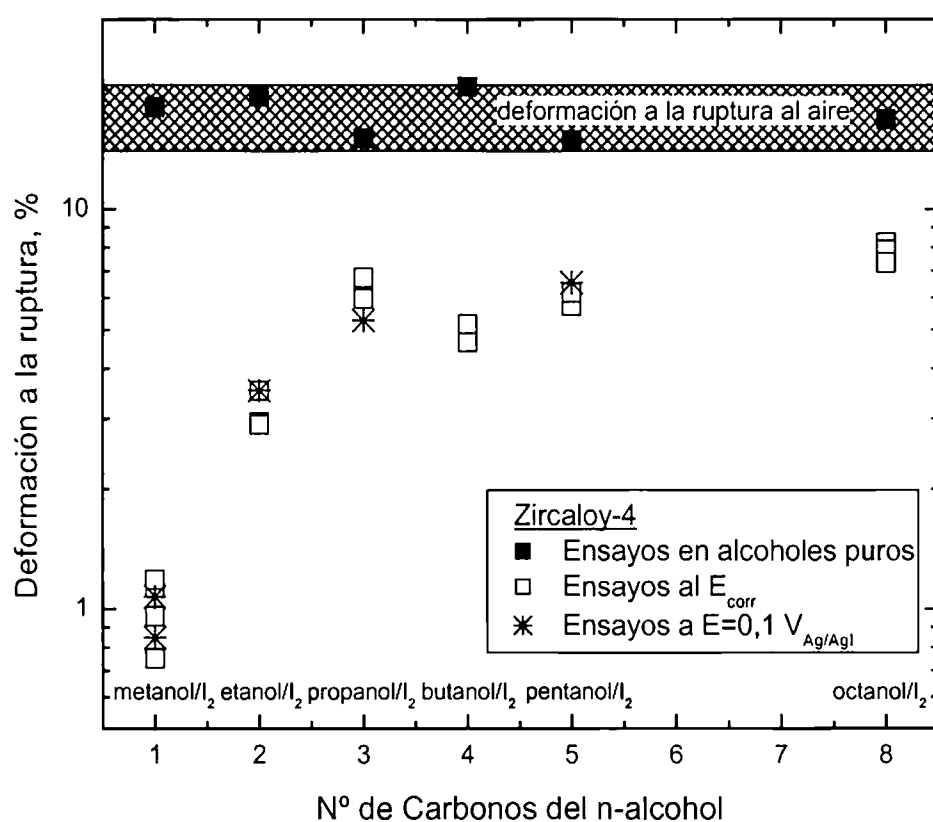


Figura 3.26. Deformación a la ruptura de alambres de Zircaloy-4 traccionados en solución de yodo en alcoholes. Velocidad de deformación: $4,7 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

Luego de los ensayos, las superficies laterales y las superficies de fractura de las probetas fueron observadas en el microscopio electrónico de barrido. Mientras que los alambres traccionados al aire y en los alcoholes puros, presentan una superficie de fractura de apariencia similar caracterizada por la presencia de *dimples* (figura 2.3), sin evidencias de zona frágil y sin fisuras laterales; aquellos traccionados en las soluciones de yodo en alcoholes presentaron en todos los casos numerosas fisuras laterales con morfología intergranular. De la misma manera que en circonio, en solución de yodo en metanol se encontraron bordes de grano severamente atacados (figura 3.27) y en solución de yodo en etanol se hallaron picaduras (figura 3.28). Las superficies laterales de las probetas traccionadas en 1-propanol, 1-butanol, 1-pentanol y 1-octanol presentan también numerosas fisuras perpendiculares a la dirección de tracción (figuras 3.29 a 3.31). Los especímenes traccionados en soluciones de 1-octanol presentan fisuras muy abiertas debido al hecho de que los ensayos duran más tiempo que en soluciones de, por ejemplo, metanol (4 hs frente a 30 min. aproximadamente).

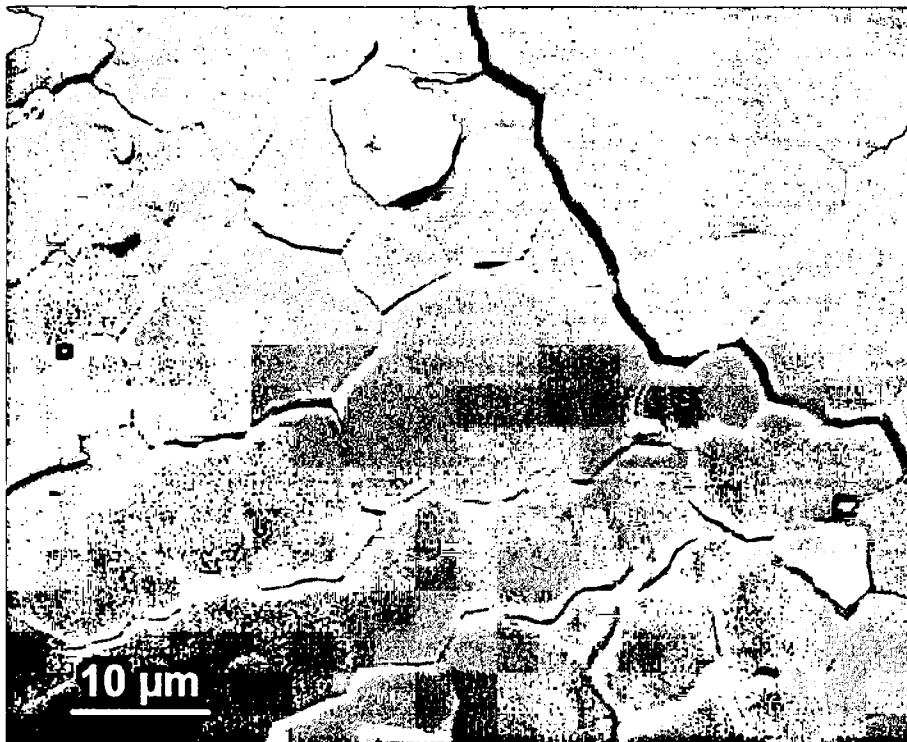


Figura 3.27. Superficie lateral de un alambre de Zircaloy-4 traccionado en solución de yodo en metanol (10g/L). Fisuras y bordes de grano atacados.

Velocidad de deformación: $4,7 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.



Figura 3.28. Picaduras sobre la superficie lateral de un alambre de Zircaloy-4 traccionado en solución de yodo en etanol (10g/L). Velocidad de deformación: $4,7 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

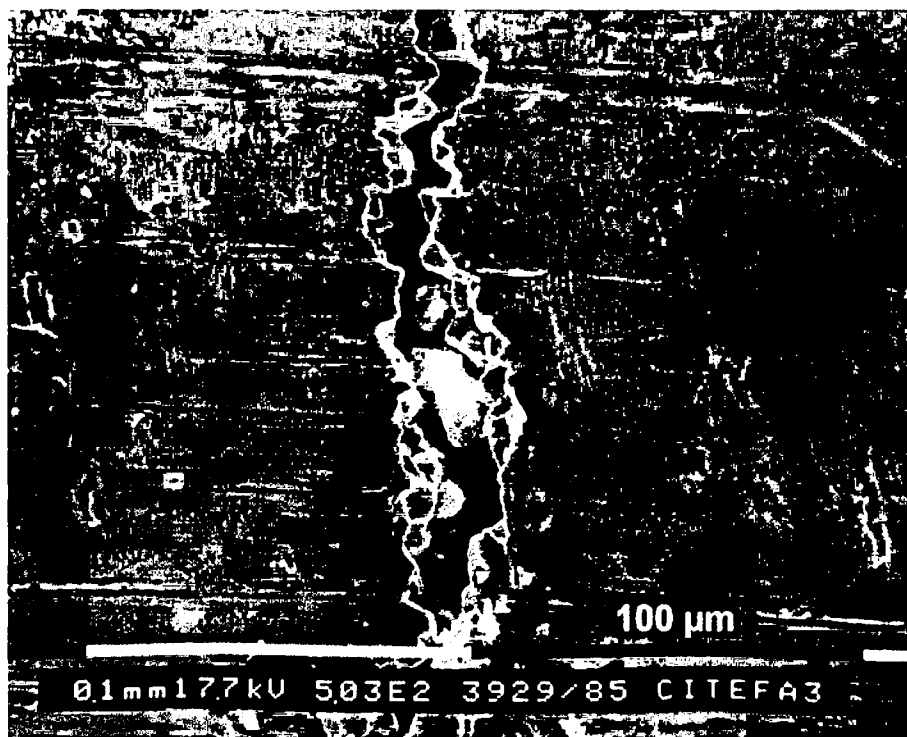


Figura 3.29. Superficie lateral de un alambre de Zircaloy-4 traccionado en solución de yodo en 1-butanol (10g/L). Fisuras y granos desprendidos.

Velocidad de deformación: $4,7 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

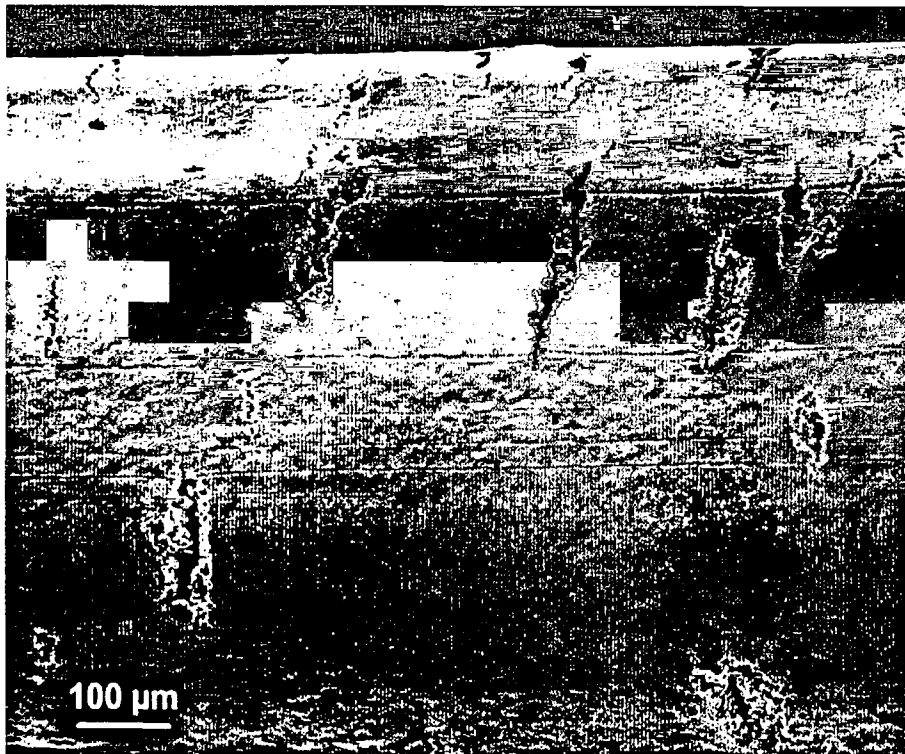


Figura 3.30. Fisuras en la superficie lateral de un alambre de Zircaloy-4 traccionado en solución de yodo en 1-octanol (10g/L). Velocidad de deformación: $4,7 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

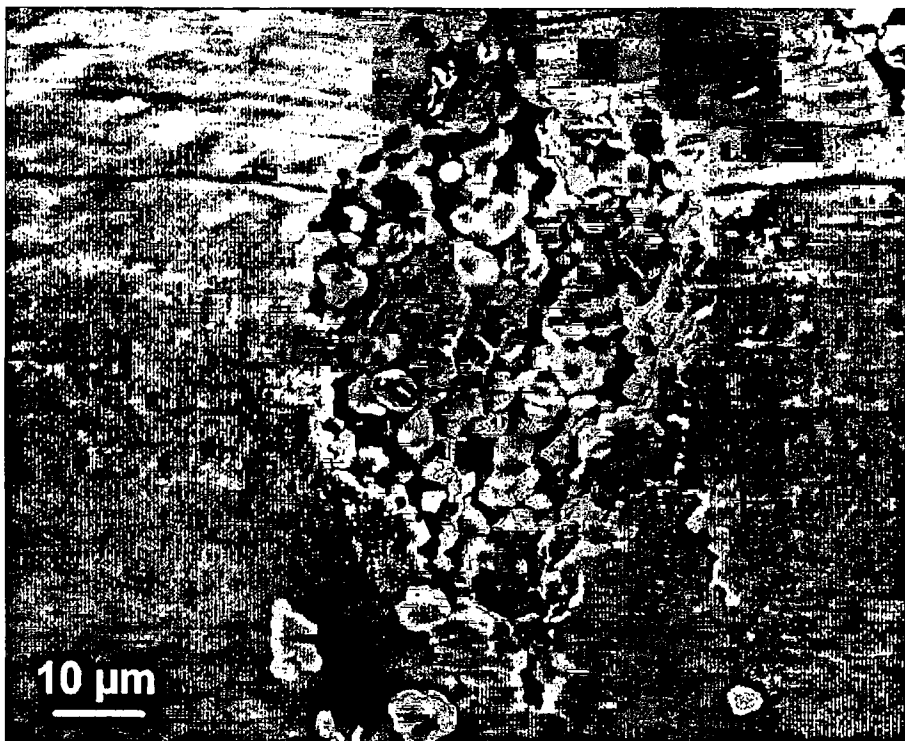


Figura 3.31. Idem 3.30 con mayor aumento.

Las superficies de fractura en todos los casos son similares: se encuentra una primera zona de ataque intergranular, seguida de una zona de fractura frágil del tipo transgranular y un ligamento final que rompe por sobrecarga en forma dúctil. Sin embargo, la identificación de cada una de las zonas es más dificultosa que en circonio dado que el tamaño de grano del Zircaloy-4 es muy pequeño (figuras 3.32 y 3.33).

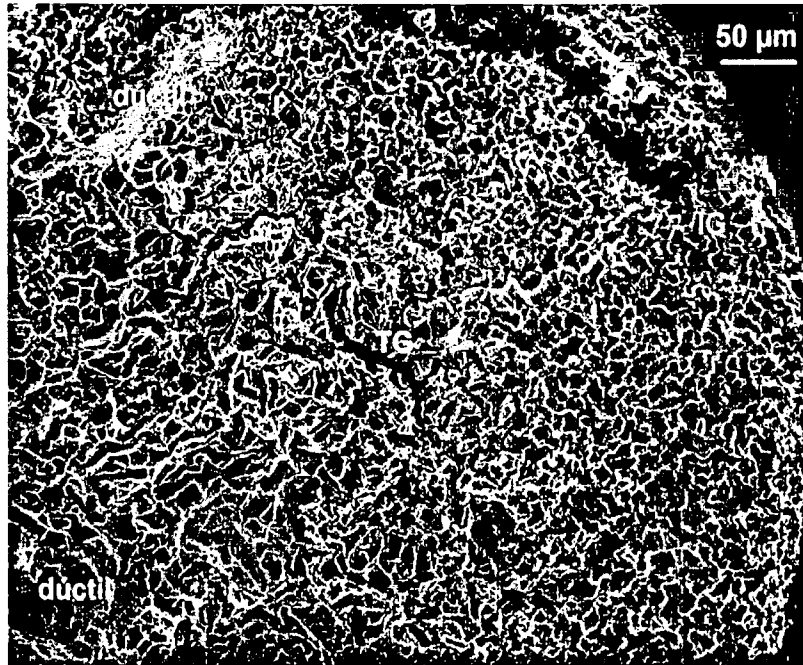


Figura 3.32. Superficie de fractura de un alambre de Zircaloy-4 traccionado en solución de yodo en metanol (10g/L). Iniciación intergranular (IG), propagación transgranular (TG) y ruptura final dúctil. Velocidad de deformación: $4,7 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

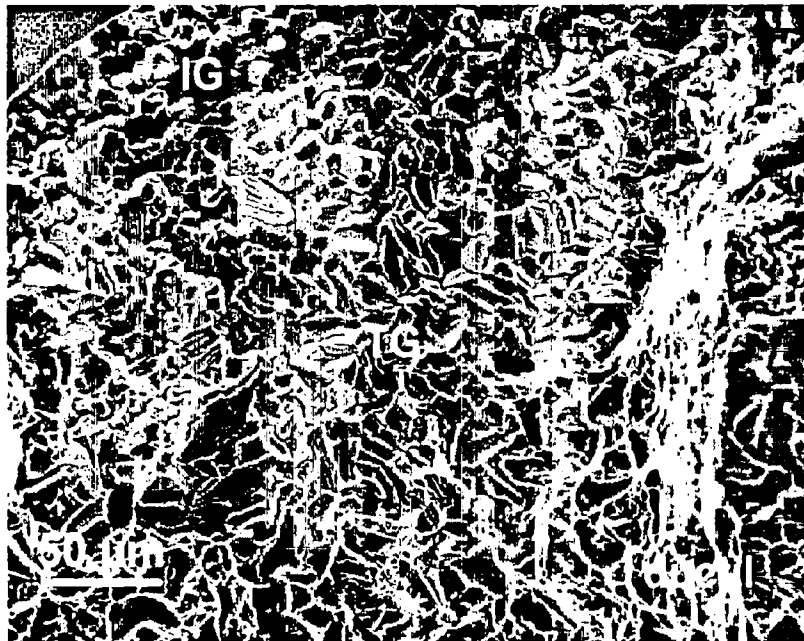


Figura 3.33. Superficie de fractura de un alambre de Zircaloy-4 traccionado en solución de yodo en 1-pentanol (10g/L). Iniciación intergranular (IG), propagación transgranular (TG) y ruptura dúctil. Velocidad de deformación: $4,7 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

Se midió la profundidad del ataque intergranular y la longitud de la zona transgranular y los resultados se muestran en la figura 3.34. En dicha figura se puede observar que, mientras la penetración intergranular descende con el aumento del número de carbonos del alcohol, al igual que en circonio, la longitud de la zona transgranular presenta alta dispersión. Al calcular el cociente entre la longitud de la zona transgranular y la zona intergranular se encontró un valor de $1,07 \pm 0,43$.

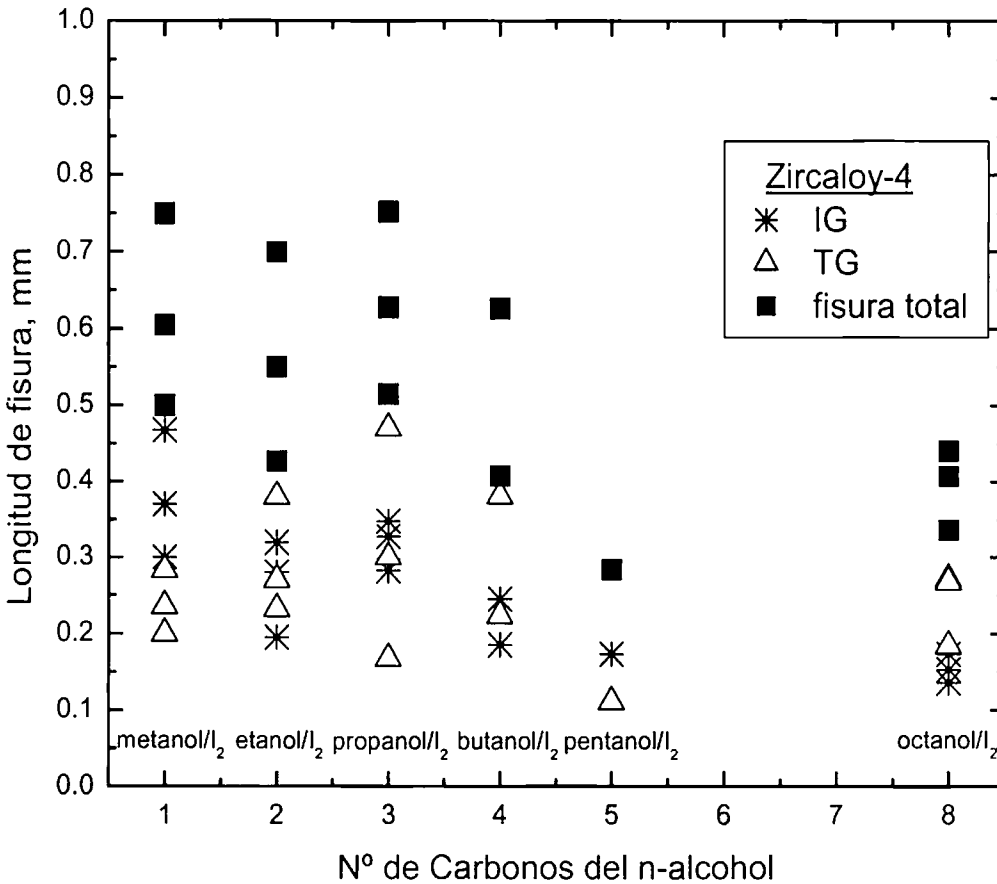


Figura 3.34. Longitud de las zonas intergranular (IG), transgranular (TG) y la longitud total de la fisura (suma de ambas) para Zircaloy-4 traccionado en soluciones de yodo en diversos alcoholes. Velocidad de deformación: $4,7 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

Las velocidades globales de propagación de fisuras fueron medidas del mismo modo que en el caso del circonio. Los resultados se muestran en la figura 3.35. Se puede apreciar que, en forma similar a lo medido sobre circonio, las velocidades globales de propagación de fisuras disminuyen al incrementarse el tamaño de la molécula del alcohol. El efecto del potencial aplicado se describirá más adelante. Por otra parte, cuando los alambres fueron incluidos metalográficamente y pulidos no se encontraron fisuras transgranulares.

Nuevamente, del mismo modo que en circonio, en todos los casos se observaron fisuras exclusivamente intergranulares lo que permite inferir que la velocidad de propagación de las fisuras transgranulares es más rápida que la velocidad de avance intergranular.

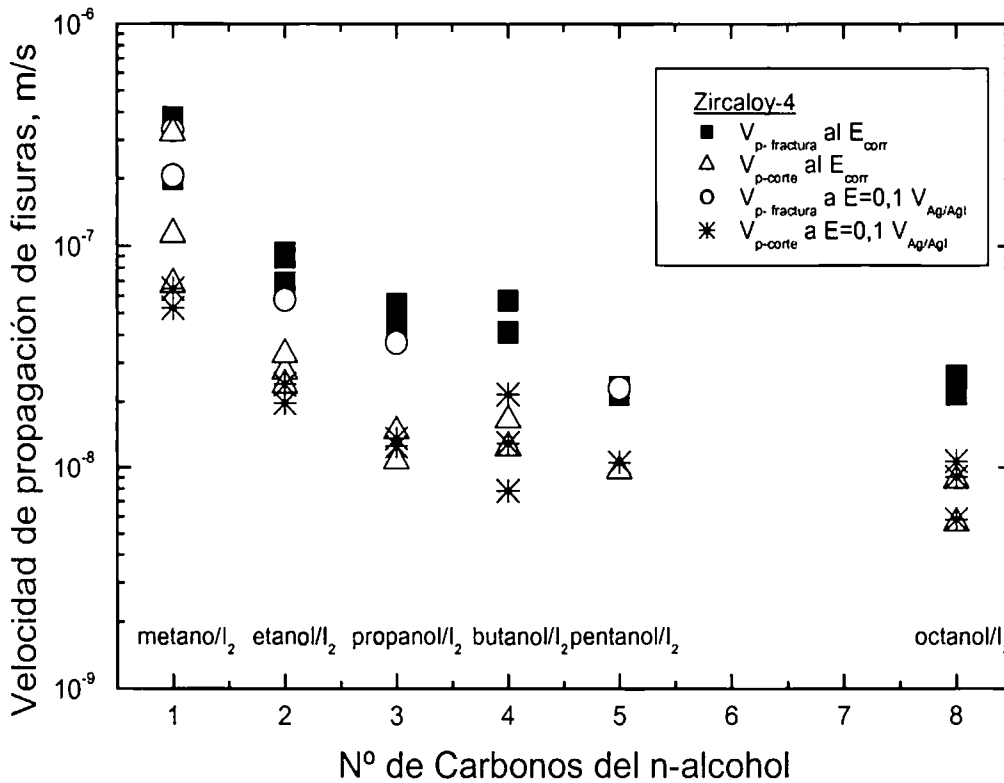


Figura 3.35. Velocidad global de propagación de fisuras de Zircaloy-4 en soluciones 10g/L de yodo en n-alcohol. Efecto del potencial aplicado. Velocidad de deformación: $4,7 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

Tal como se mostró en la sección anterior, pequeños porcentajes de H_2O en soluciones de yodo en etanol desplazan el potencial de corrosión hacia valores más nobles. Con el objeto de correlacionar estos resultados con la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión, se realizaron ensayos de tracción lenta de Zircaloy-4 en solución de yodo en etanol con distintos porcentajes de agua (1, 5, 10 y 15 % de H_2O). Los resultados de deformación a la ruptura se encuentran en la figura 3.36 y los valores de velocidad global de propagación de fisuras medidos se hallan en la figura 3.37. Se encontró que la deformación a la ruptura en las soluciones con 1% de agua es levemente superior a la hallada en soluciones anhidras y dicha tendencia se pone aún más de manifiesto en la solución con 5% de H_2O , mostrando cómo la presencia de agua facilita la repasivación del metal expuesto durante la tracción y disminuye de esta manera la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión. Con porcentajes de agua de 10 y

15%, la deformación a la ruptura permanece casi constante y en un valor levemente inferior al obtenido al aire. En estos casos no se observan fisuras laterales.

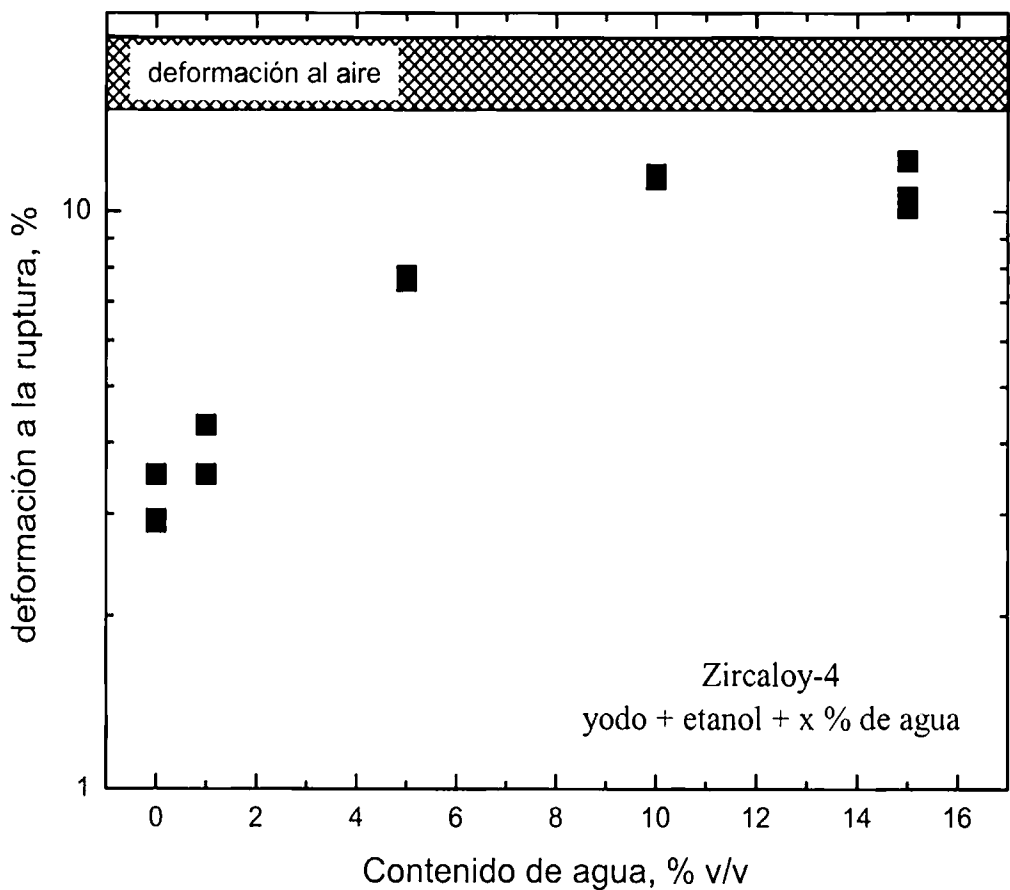


Figura 3.36. Deformación a la ruptura de especímenes de Zircaloy-4 traccionados en soluciones de yodo + etanol con distintos contenidos de agua.

Velocidad de deformación: $4,7 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

Por otra parte, los valores de velocidad de propagación global de fisuras disminuyen al aumentar el contenido de H_2O en la solución (figura 3.37). En soluciones con 1 % de agua la fisuración es intergranular y transgranular, como en las soluciones anhidras. Al aumentar el porcentaje de agua en solución se observa que la zona transgranular decrece en mayor proporción que la zona intergranular, es decir, que la razón entre la longitud transgranular y la longitud intergranular disminuye con el contenido de agua (figura 3.37). Para contenidos de agua mayores o iguales a 5% desaparece la zona transgranular y la fisuración es puramente intergranular (figura 3.38). Por lo tanto, podemos concluir que, si bien contenidos de hasta 10% de H_2O no son suficientes para inhibir por completo la fisuración, al menos lo minimiza.

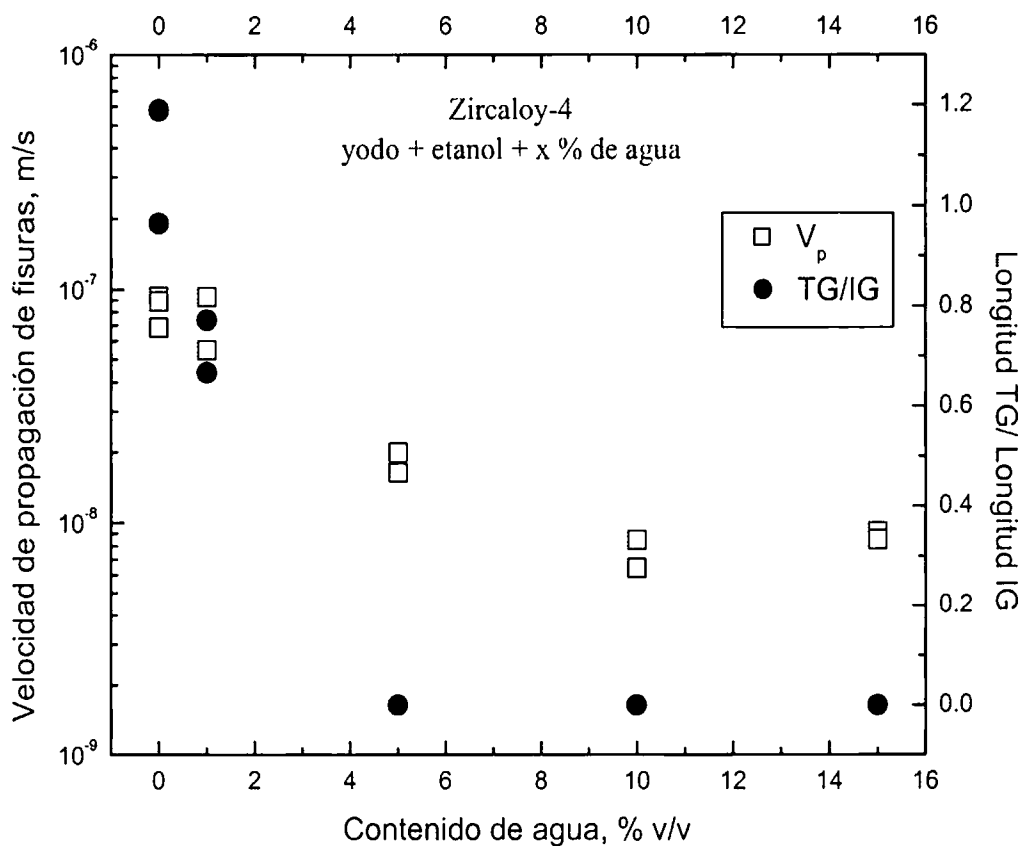


Figura 3.37. Velocidad de propagación de fisuras de Zircaloy-4 en yodo + etanol con distintos porcentajes de agua y cociente entre la longitud de las zonas transgranular (TG) e intergranular (IG). Velocidad de deformación: $4,7 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

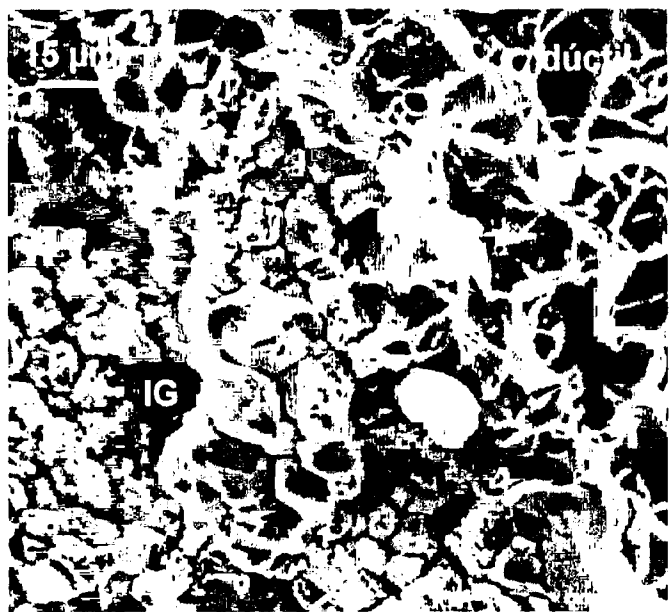


Figura 3.38. Superficie de fractura de un espécimen de Zircaloy-4 traccionado en solución de yodo + etanol + 5% de agua. Observar que no existe fisuración transgranular. Velocidad de deformación: $4,7 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

Con el objeto de estudiar el efecto del potencial aplicado sobre la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión del Zircaloy-4 en soluciones alcohólicas de yodo, se realizaron ensayos de tracción lenta ($4,6 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$) a un potencial fijo en todas las soluciones de yodo en alcohol (metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol, 1-pentanol y 1-octanol). El potencial elegido fue de $0,1 V_{\text{Ag}/\text{AgI}}$. Al trabajar a este potencial, en las soluciones de metanol y etanol se está, durante todo el ensayo, a potencial anódico (figura 3.2); en las soluciones de 1-propanol y 1-butanol el potencial elegido es cercano al potencial de corrosión y puede ser levemente mayor o menor a lo largo del mismo; finalmente, en el resto de las soluciones se está a potencial catódico durante todo el ensayo. Se encontró que la deformación a la ruptura obtenida a $0,1 V_{\text{Ag}/\text{AgI}}$ es igual a la obtenida al potencial de corrosión (figura 3.26) y lo mismo sucede con la velocidad de propagación de fisuras (figura 3.35). Por lo tanto podemos concluir que el potencial no tiene un efecto apreciable sobre la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión. Las superficies de fractura a $0,1 V_{\text{Ag}/\text{AgI}}$ son similares a las obtenidas al potencial de corrosión. La propagación es inicialmente intergranular y luego transgranular. En los alambres traccionados en yodo en metanol se ven fisuras, bordes de grano atacados y regiones en las que se observa que algunos granos se han desprendido. En 1-octanol, tanto al potencial de corrosión como a $0,1 V_{\text{Ag}/\text{AgI}}$, se nuclea gran cantidad de fisuras.

Finalmente, se llevaron a cabo ensayos de tracción del material templado en solución de yodo en metanol y, tanto los tiempos de fractura como las superficies de fractura observadas, fueron similares a los encontrados en el material enfriado lentamente, por lo que se concluye que la velocidad de enfriamiento no es una variable importante en la corrosión bajo tensión del Zircaloy-4, y en particular, cabe destacar que la corrosión intergranular no es afectada por el tratamiento térmico.

3.4.1.3 Ensayos de tracción lenta en titanio

Se realizaron ensayos de tracción lenta (velocidad de deformación inicial igual a $4,7 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$) de titanio en soluciones de yodo en alcoholes con el objeto de comparar los resultados obtenidos en circonio y Zircaloy-4, con otro material de estructura hcp. En solución de yodo en metanol se observa la aparición de fisuras y el desprendimiento de algunos granos de material debido al ataque sufrido por los bordes de grano (figuras 3.39 y 3.40).

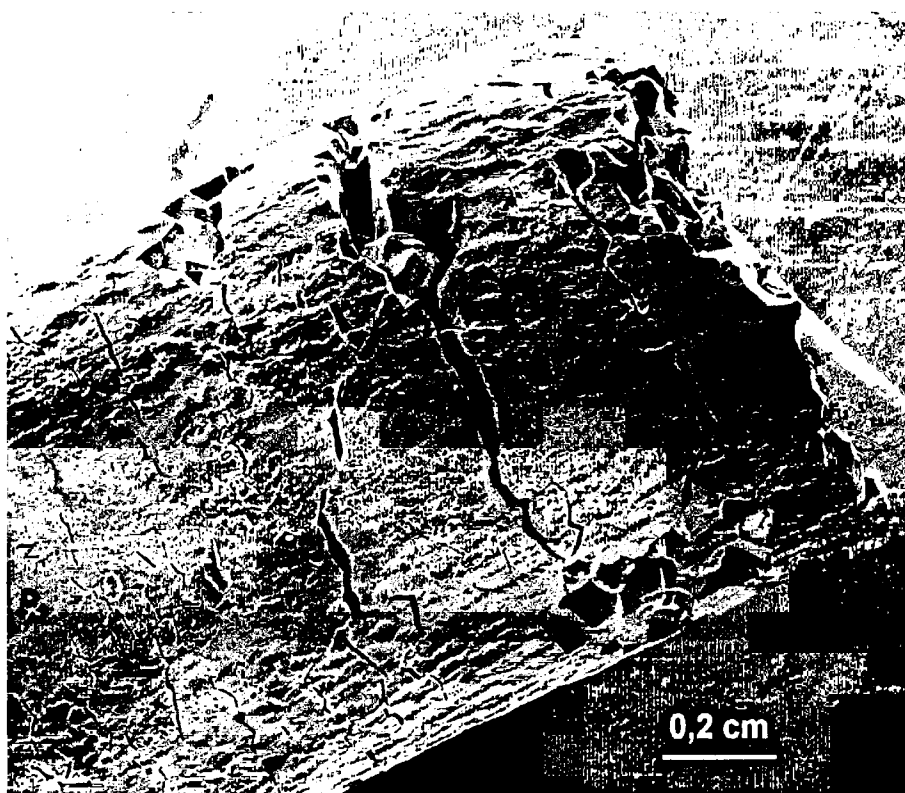


Figura 3.39. Superficie lateral de un alambre de titanio traccionado en yodo en metanol (10g/L). Velocidad de deformación: $4,7 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

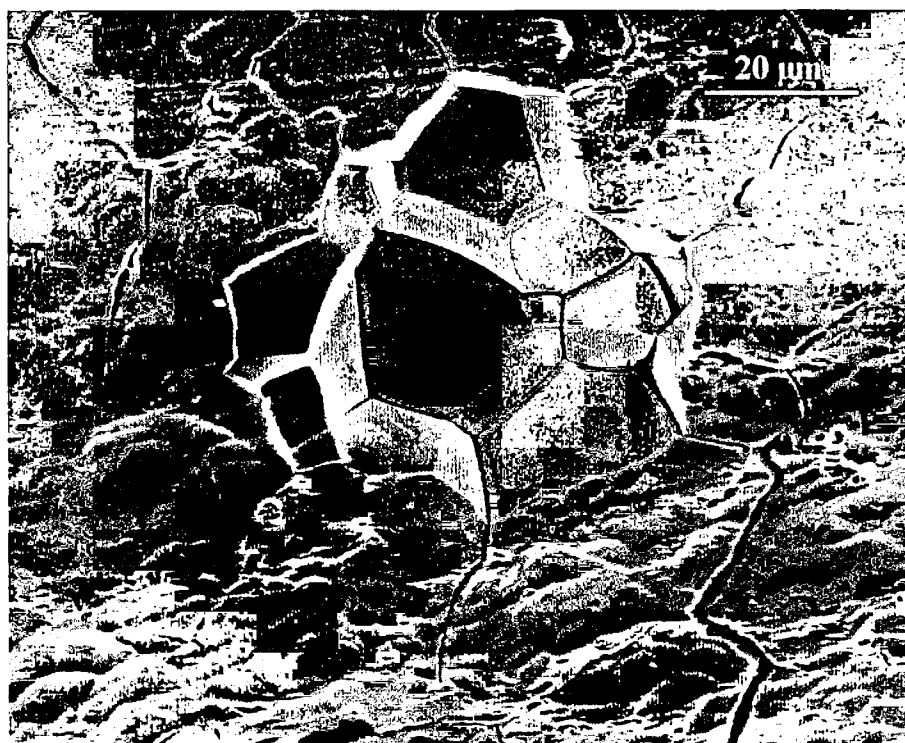


Figura 3.40. Superficie lateral de un alambre de titanio traccionado en yodo en metanol (10g/L). Detalle de la fisuración intergranular y desprendimiento de algunos granos de material. Velocidad de deformación: $4,7 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

Los especímenes ensayados en soluciones de yodo en metanol muestran una superficie de fractura frágil compuesta que, al igual que en el caso de circonio y Zircaloy-4, consta de una zona de iniciación intergranular, una zona de propagación transgranular y un ligamento final que rompe en forma dúctil (figuras 3.41 y 3.42). El tamaño de grano de titanio es significativamente mayor que el de Zircaloy-4 y levemente mayor que el de circonio y, en consecuencia, permite una mejor identificación de cada una de las zonas de interés. En la figura 3.43 se observa la transición intergranular-transgranular y en la figura 3.44 se observa con mayor aumento la característica zona transgranular, la cual presenta una apariencia acanalada similar a la hallada en los otros materiales de estructura hcp (circonio y Zircaloy-4). En la figura 3.45 se pueden apreciar dichas estriaciones o *fluting* y los planos cristalográficos de ruptura. Con mayor aumento, en la Figura 3.46 se observa una pequeña zona intergranular, el *fluting* y los planos cristalográficos de ruptura. En la figura 3.47 se muestra la transición intergranular-transgranular que ocurre en un grano del material. Del lado derecho del mismo el ataque es intergranular y del lado izquierdo la propagación ocurre a lo largo de un plano cristalográfico. Alrededor de dicho grano de material se observa la presencia de *fluting*.

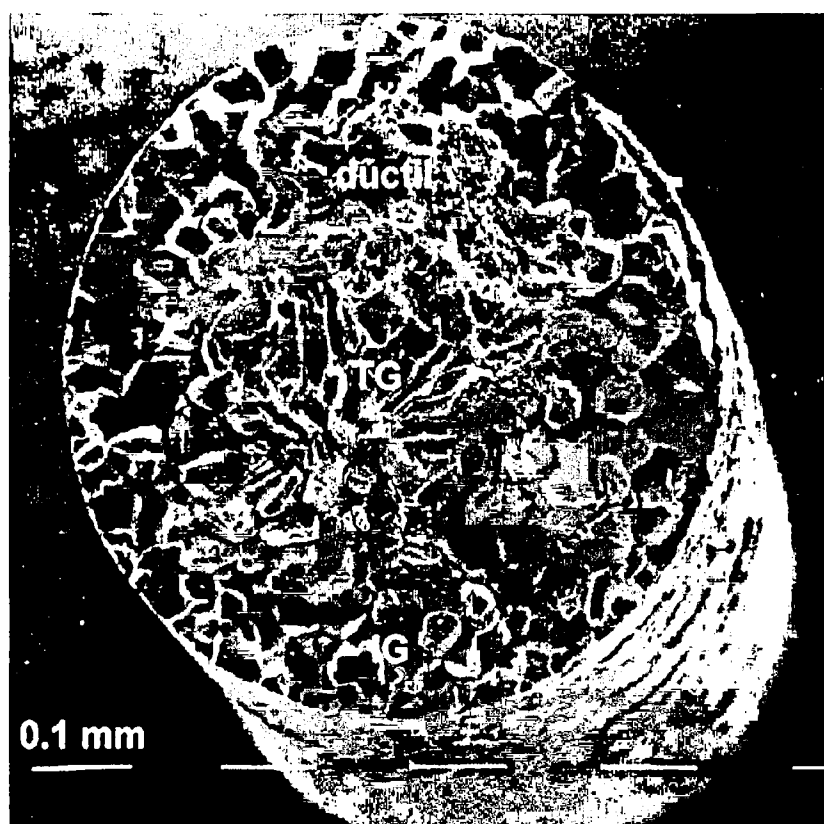


Figura 3.41. Superficie de fractura de un alambre de titanio traccionado en solución de yodo en metanol (10g/L). Iniciación intergranular (IG), propagación transgranular (TG) y ruptura final dúctil. Velocidad de deformación: $4,7 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.



Figura 3.42. Secuencia de fisuración: intergranular (IG), transgranular (TG) y dúctil. Titanio en solución de yodo en metanol. Velocidad de deformación: $4,7 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

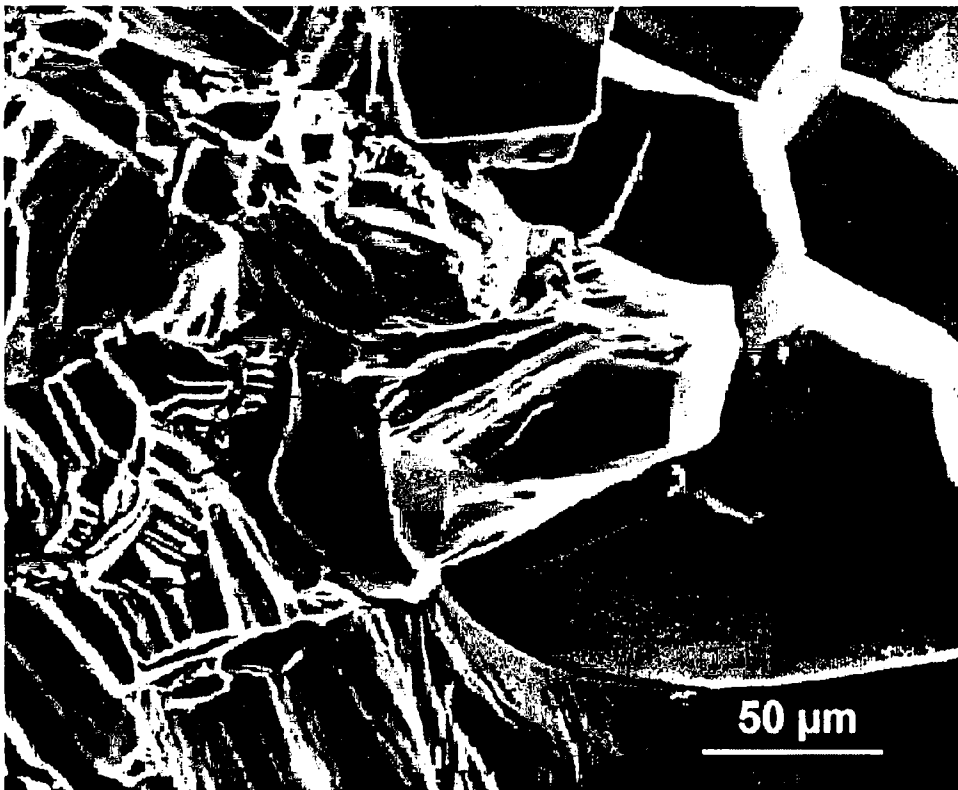


Figura 3.43. Superficie de fractura de un alambre de titanio traccionado en yodo en metanol (10g/L). Detalle de la transición intergranular-transgranular.

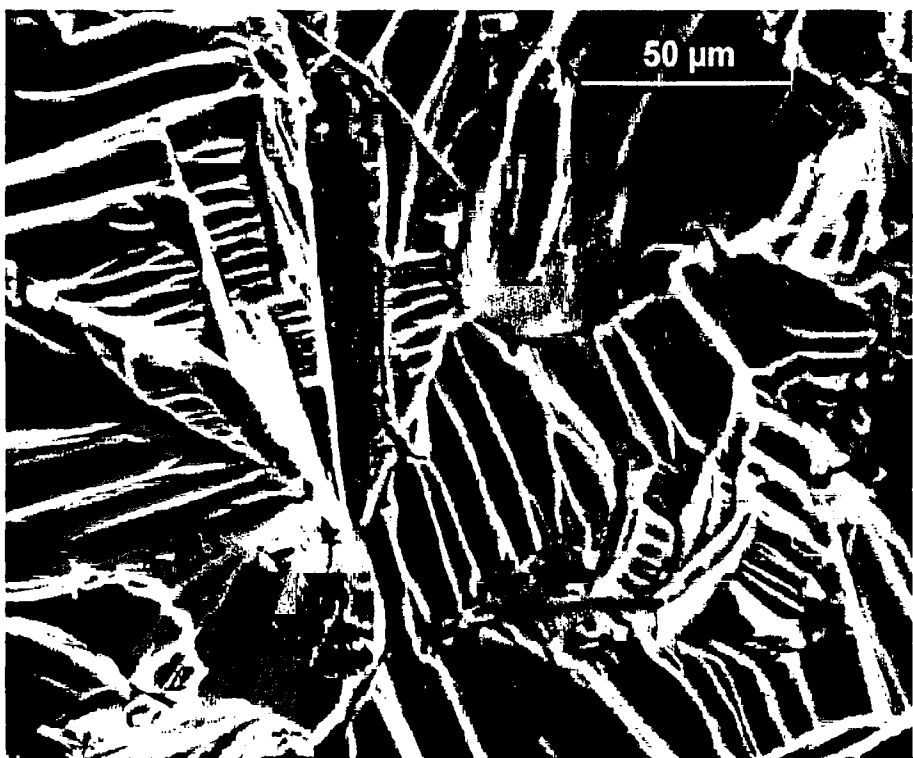


Figura 3.44. Superficie de fractura de un alambre de titanio traccionado en yodo en metanol (10g/L). Zona transgranular.

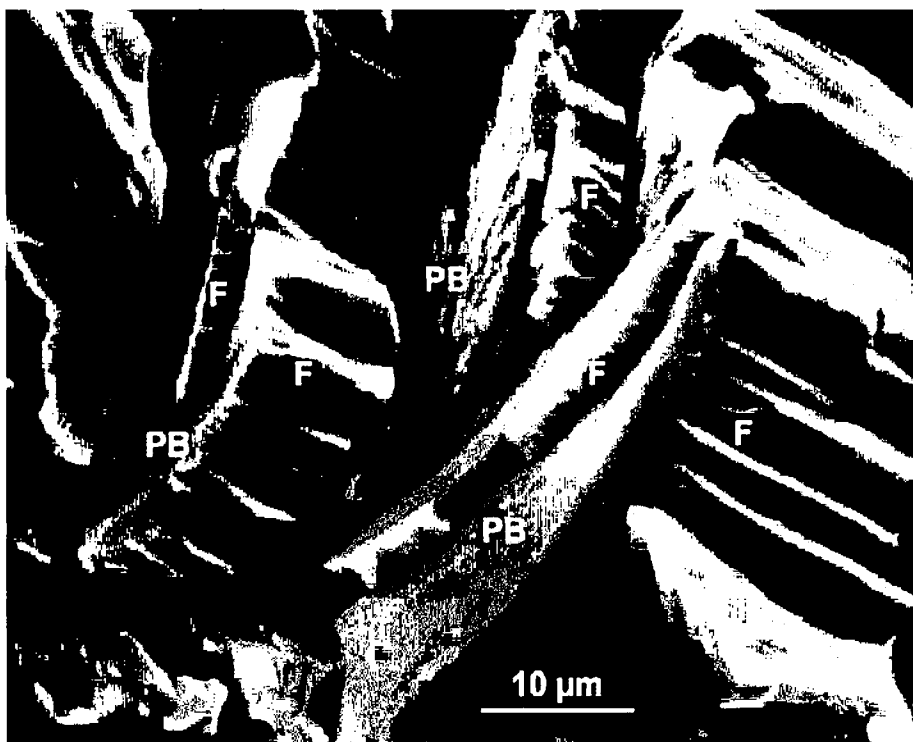


Figura 3.45. Superficie de fractura de un alambre de titanio traccionado en yodo en metanol (10g/L). Detalle de la zona transgranular mostrando los planos basales (PB) y las estriaciones o *fluting* (F).



Figura 3.46. Superficie de fractura de un alambre de titanio traccionado en yodo en metanol (10g/L). Se observa la zona intergranular (IG), las estriaciones o *fluting* (F) y los planos basales (PB).

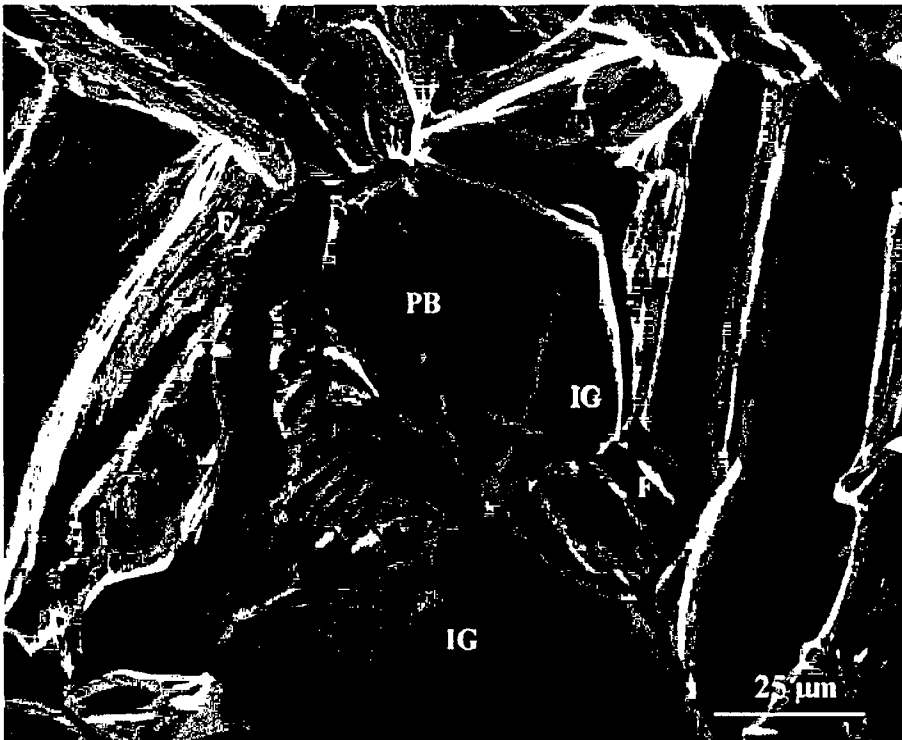


Figura 3.47. Superficie de fractura de un alambre de titanio traccionado en yodo en metanol. Se observa la transición intergranular(IG)-transgranular (TG), las estriaciones o *fluting* (F) y los planos basales (PB).

Los alambres de titanio ensayados en solución de yodo en etanol también mostraron evidencias de fragilización. Se observaron fisuras laterales, aunque en menor proporción que en los especímenes traccionados en yodo en metanol, tal como se muestra en la figura 3.48.

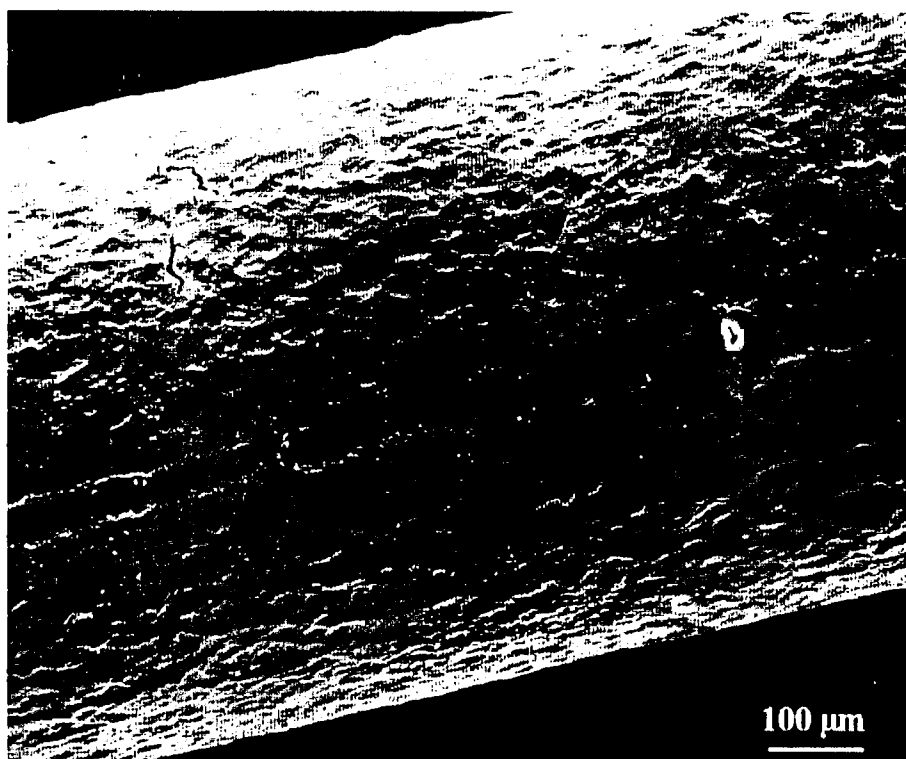


Figura 3.48. Superficie lateral de un alambre de titanio traccionado en yodo en etanol (10g/L).
Velocidad de deformación: $4,7 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

Las superficies de fractura mostraron la misma secuencia de fisuración que en soluciones metanólicas: intergranular- transgranular y un ligamento remanente que rompe de forma dúctil (figura 3.49). Sin embargo, se observa que la longitud de las zonas intergranular y transgranular es menor a las obtenidas en soluciones de yodo en metanol.

Por otra parte, los especímenes traccionados en soluciones de yodo en 1-propanol, 1-butanol, 1-pentanol y 1-octanol muestran una significativa diferencia con los anteriores. Si bien en todos ellos los tiempos de fractura fueron menores a los obtenidos al aire, poniendo de manifiesto la existencia de fragilización, la zona transgranular está ausente en la superficie de fractura. En la superficie de fractura de los alambres ensayados en yodo en 1-propanol se observa el avance de la fisuración intergranular (del orden de $160 \mu\text{m}$) y luego ruptura dúctil (figura 3.50). En algunos casos se observan trazas de fisuración transgranular. Algo similar ocurre en soluciones de yodo en 1-butanol y 1-pentanol, en las cuales los tiempos de ruptura

son cercanos a los obtenidos al aire y las superficies de fractura muestran una pequeña zona de fisuración intergranular seguida de ruptura dúctil y, en algunos casos trazas de fisuración transgranular (figura 3.51). En soluciones de yodo en 1-octanol, se obtiene una importante reducción de área (figura 3.52), sin embargo se observan algunas fisuras sobre la superficie lateral del alambre (figura 3.53) y en la superficie de fractura también se observa un inicio de fisuración intergranular de pequeña longitud (figura 3.54). El resto de la fractura es totalmente dúctil. El cociente entre la longitud de fisuración transgranular y la longitud intergranular (en los sistemas en los cuales la fisuración fue mixta) es $1,55 \pm 0,43$.

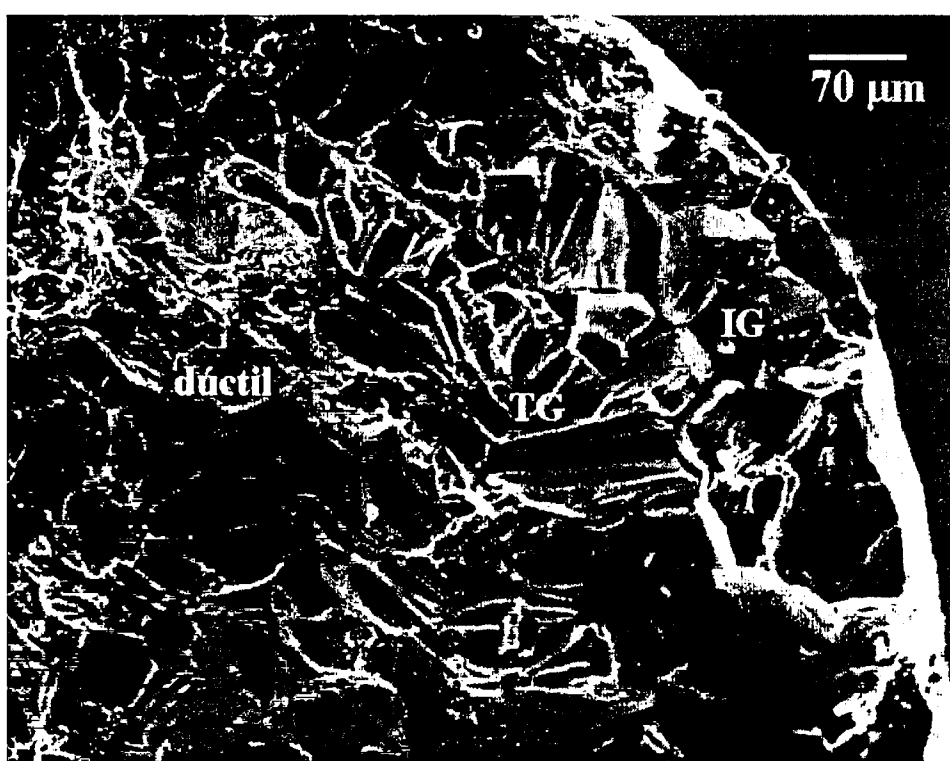


Figura 3.49. Titanio traccionado en solución de yodo en etanol. Iniciación intergranular (IG), propagación transgranular (TG) y ruptura dúctil. Velocidad de deformación: $4,7 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

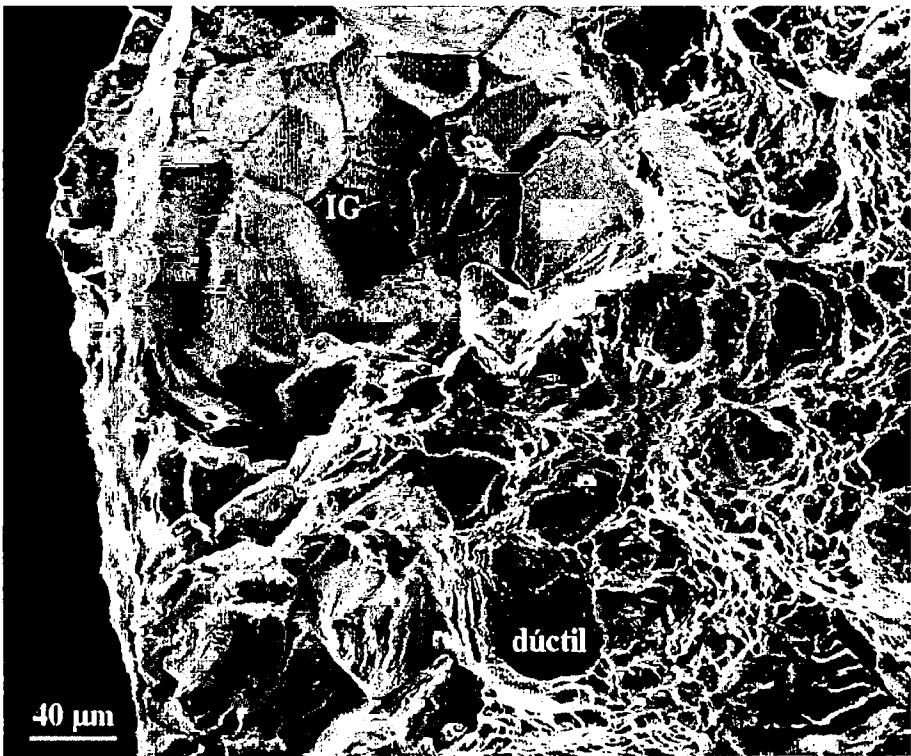


Figura 3.50. Titanio traccionado en solución de yodo en 1-propanol. Iniciación intergranular (IG) seguida de ruptura dúctil. Velocidad de deformación: $4,7 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

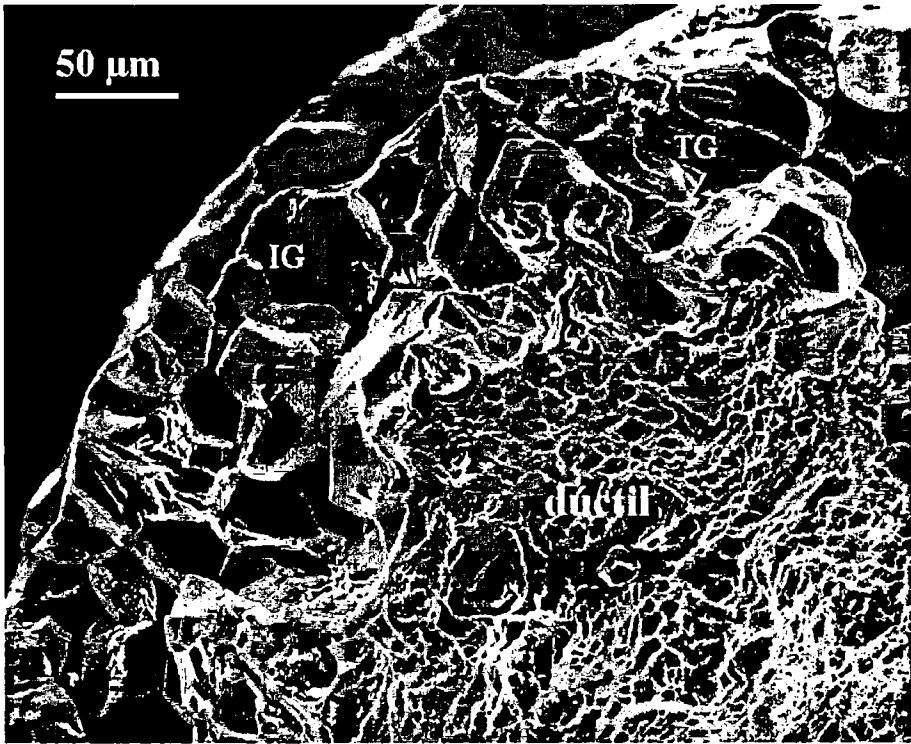


Figura 3.51. Superficie de fractura de titanio traccionado en solución de yodo en 1-pentanol (10g/L). Iniciación intergranular (IG) seguida de ruptura dúctil. Se observan algunas trazas de fisuración transgranular (TG). Velocidad de deformación: $4,7 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

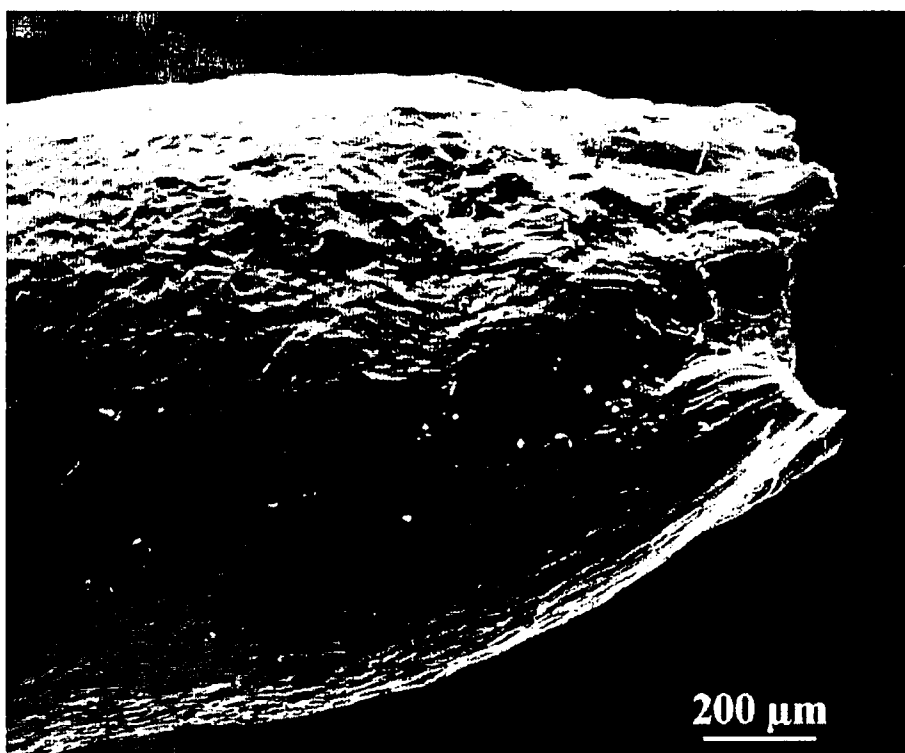


Figura 3.52. Superficie lateral de un alambre de titanio traccionado en yodo en 1-octanol (10g/L). Importante reducción de área. Velocidad de deformación: $4,7 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

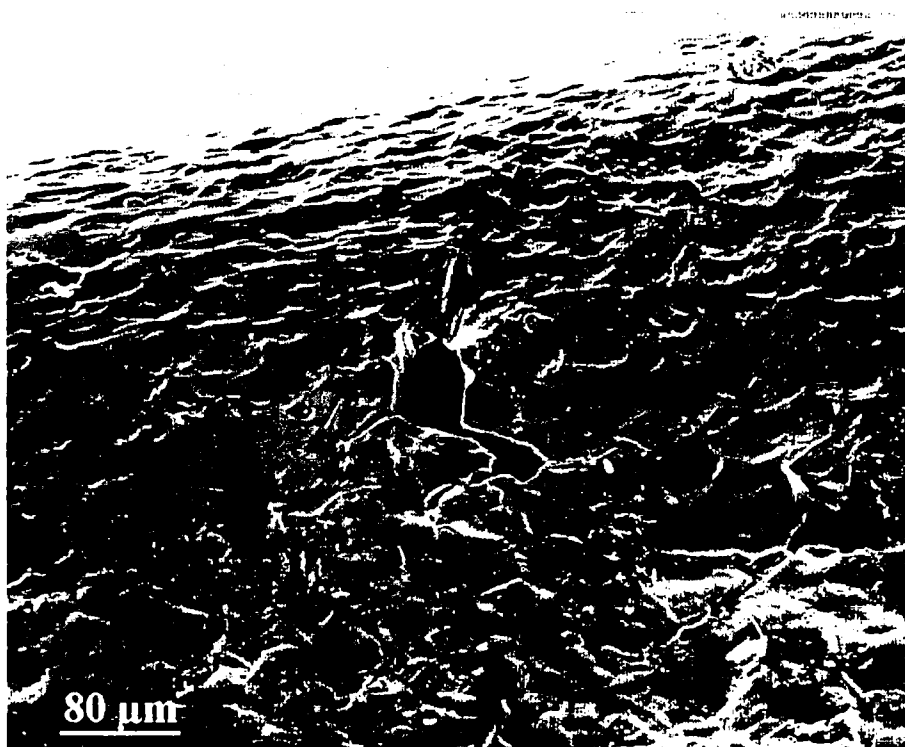


Figura 3.53. Superficie lateral de un alambre de titanio traccionado en yodo en 1-octanol (10g/L). Fisuración intergranular. Velocidad de deformación: $4,7 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

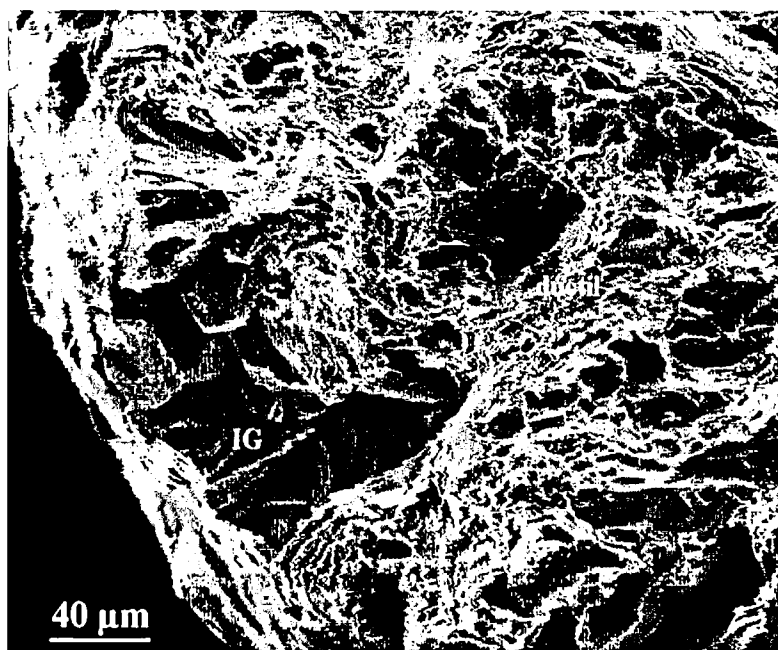


Figura 3.54. Superficie de fractura de un alambre de titanio traccionado en solución de yodo en 1-octanol. Iniciación intergranular (IG). Velocidad de deformación: $4,7 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

También se realizaron ensayos de tracción de titanio al aire y en los alcoholes puros. En estos ensayos, el titanio mostró una deformación a la ruptura comprendida entre 10% y 12% (figura 3.55) y las superficies de fractura tuvieron una apariencia dúctil sin evidencias de fragilización. Por otro parte, en soluciones de yodo en metanol (10g/L) la deformación a la ruptura decrece abruptamente hasta valores del orden de 2%, mientras que la deformación a la ruptura obtenida en solución de yodo en etanol estuvo comprendida entre 4% y 5%. Se ha encontrado que al aumentar el número de carbonos del alcohol empleado como solvente, la deformación a la ruptura se acerca a los valores obtenidos al aire (figura 3.55). Por lo tanto, la susceptibilidad al fenómeno de corrosión bajo tensión, medida a través de la deformación a la ruptura, disminuye al aumentar el tamaño de la molécula de solvente.

Se calculó la velocidad de propagación de fisuras dividiendo la longitud de la zona frágil por el tiempo de fractura y los resultados se muestran en la figura 3.56. En el caso de las soluciones de yodo en metanol y etanol, la superficie de fractura está compuesta por una zona intergranular y otra transgranular, de modo que la velocidad de propagación de fisuras calculada es la velocidad global; mientras que en el resto de las soluciones la zona transgranular está ausente, de manera que la velocidad de propagación medida es la velocidad de propagación intergranular.

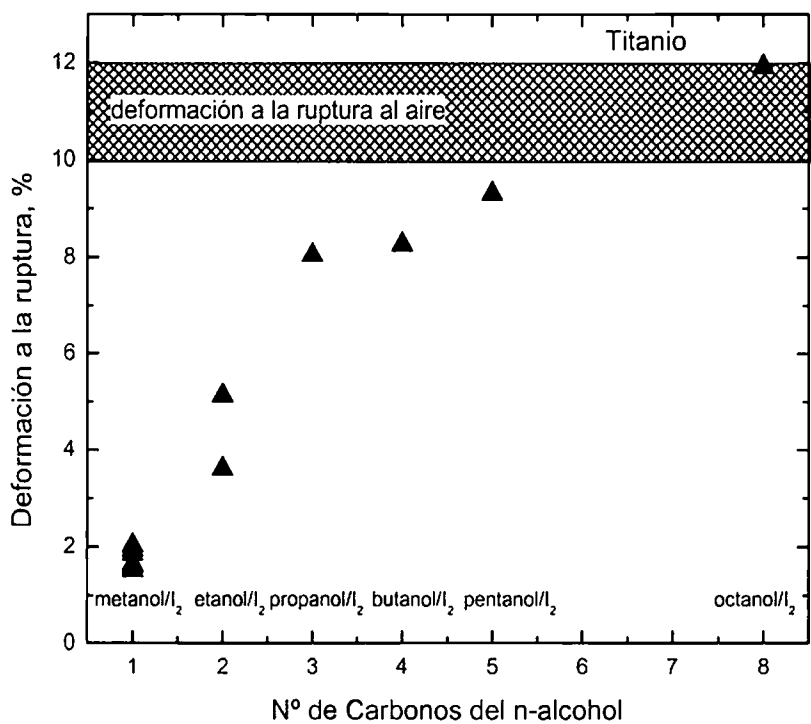


Figura 3.55. Deformación a la ruptura de alambres de titanio traccionados en solución de yodo en alcoholes (10 g/L). Velocidad de deformación: $4,7 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

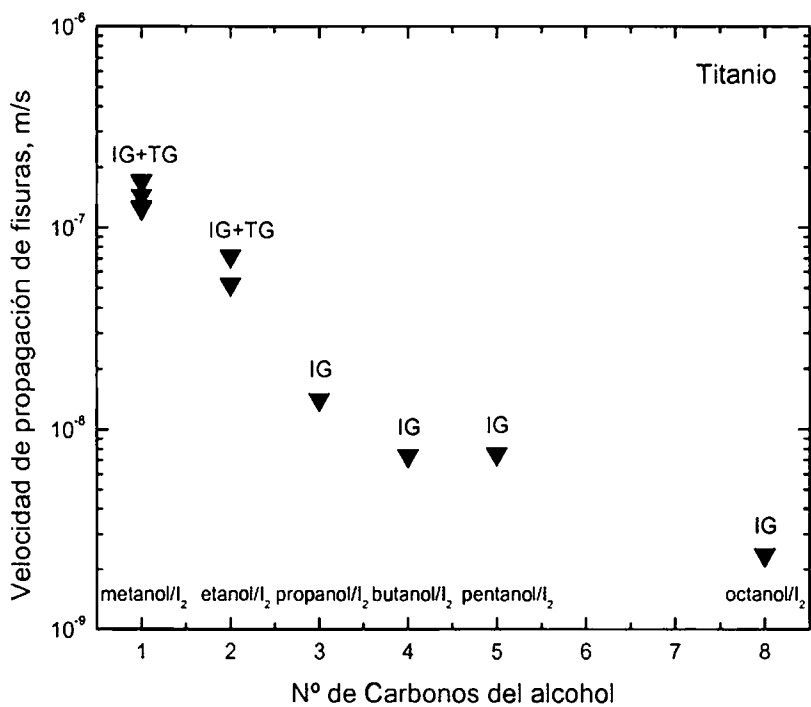


Figura 3.56. Velocidad de propagación de fisuras de titanio en soluciones 10g/L de yodo en n-alcohol. Velocidad de deformación: $4,7 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

3.4.2. Efecto de la concentración de yodo sobre la corrosión bajo tensión de Zircaloy-4 en soluciones de yodo en metanol

Se realizaron ensayos de tracción a velocidades lentas de deformación de Zircaloy-4 en soluciones de metanol que contienen 10, 1, 0,1 y 0,01 g/L de yodo. Se encontró que la deformación a la ruptura decrece al aumentar la concentración de yodo como se observa en la figura 3.57. Para una concentración de 0,01 g/L la elongación a la ruptura es igual a la obtenida al aire, la superficie de fractura es completamente dúctil y no se observan fisuras. En general se observa que al disminuir la concentración de yodo disminuye la cantidad de fisuras en las superficies laterales de los alambres. A modo de ilustración, en la figura 3.58 se observa la superficie lateral de un alambre de Zircaloy-4 ensayado en solución 0,1 g/L de yodo en metanol.

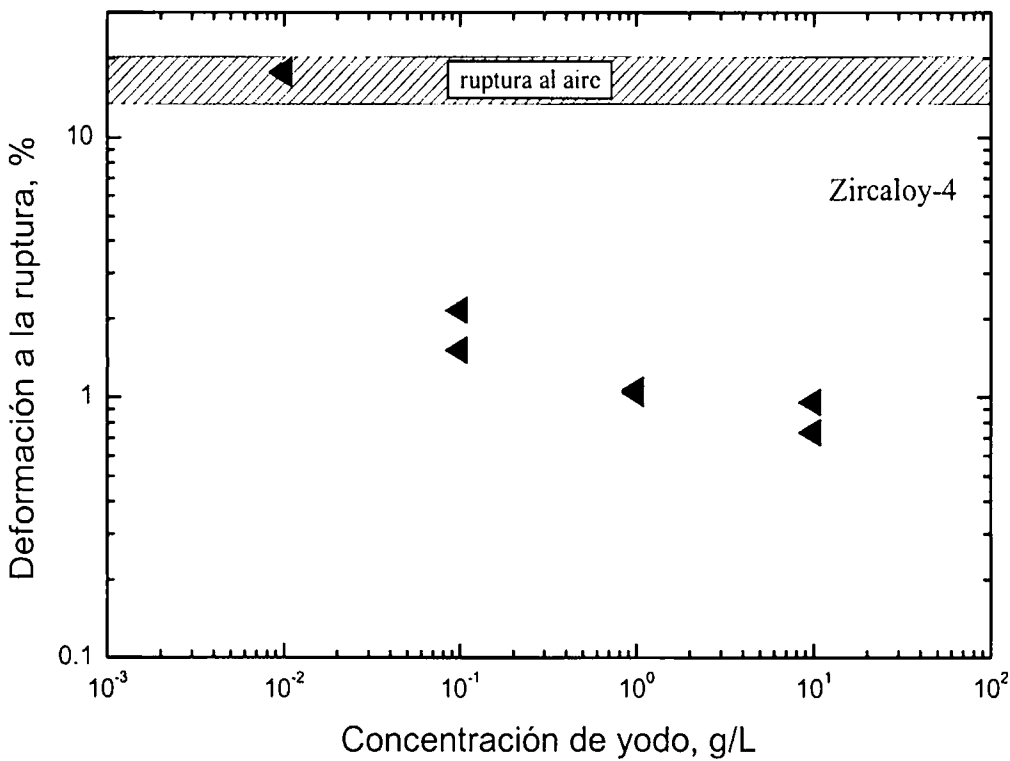


Figura 3.57. Deformación a la ruptura de Zircaloy-4 en soluciones de yodo en metanol.

Efecto de la concentración de yodo. Velocidad de deformación: $4,6 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

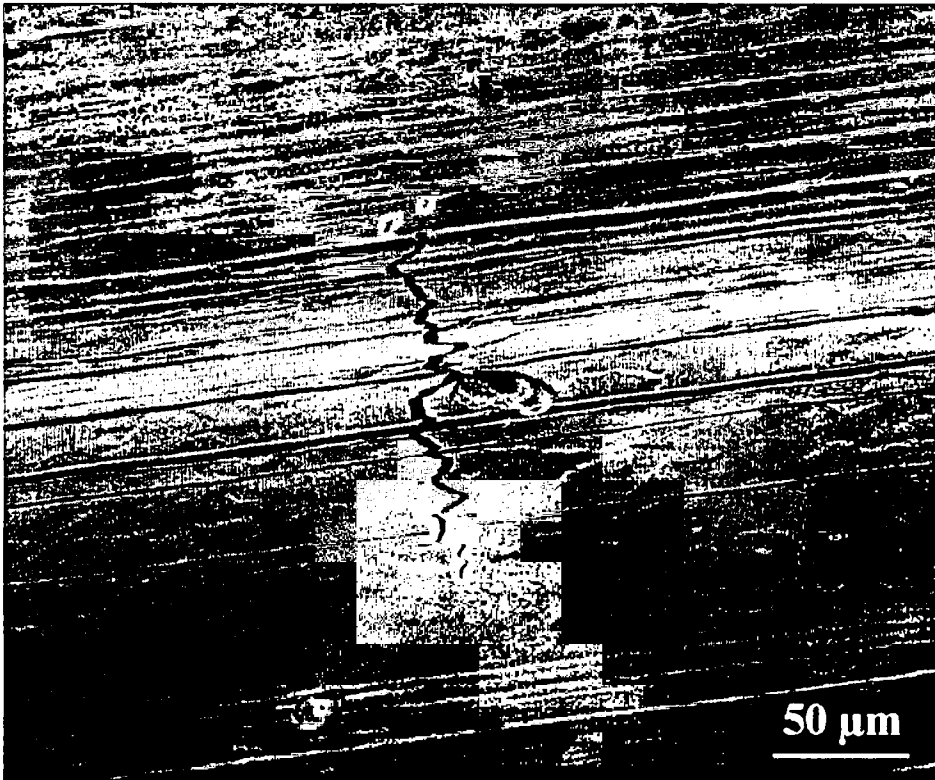


Figura 3.58. Superficie lateral de un alambre de Zircaloy-4 traccionado en 0,1 g/L de yodo en metanol. Nucleación de pocas fisuras intergranulares a diferencia de la cantidad de fisuras encontradas en solución 10 g/L de yodo en metanol (figura 3.27).

Velocidad de deformación: $4,7 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

Las superficies de fractura de los especímenes traccionados en soluciones 0,1, 1 y 10 g/L son, en todos los casos, de morfología intergranular-transgranular y se encuentra un descenso en la longitud total de la fisura al disminuir la concentración de yodo en solución. Sin embargo, el cociente entre la longitud de la zona transgranular y la zona intergranular es cercano a la unidad: $0,94 \pm 0,34$. En la figura 3.59 se observa la morfología de fisuración para una probeta de Zircaloy-4 ensayada en solución 0,1 g/L de yodo en metanol. En este caso se ha encontrado que la fisuración ha avanzado desde dos lugares y las flechas indican los inicios de la fisuración. En los casos en los que, como en la probeta de la figura 3.59, se encontraron más de un inicio, la longitud de la fisura para calcular la velocidad de propagación se tomó igual a la longitud más larga medida sobre la superficie de fractura. En la figura 3.60 se representa la velocidad de propagación de fisuras para las diversas concentraciones de yodo ensayadas. Se observa que dicha velocidad aumenta al aumentar la concentración de yodo en la solución.

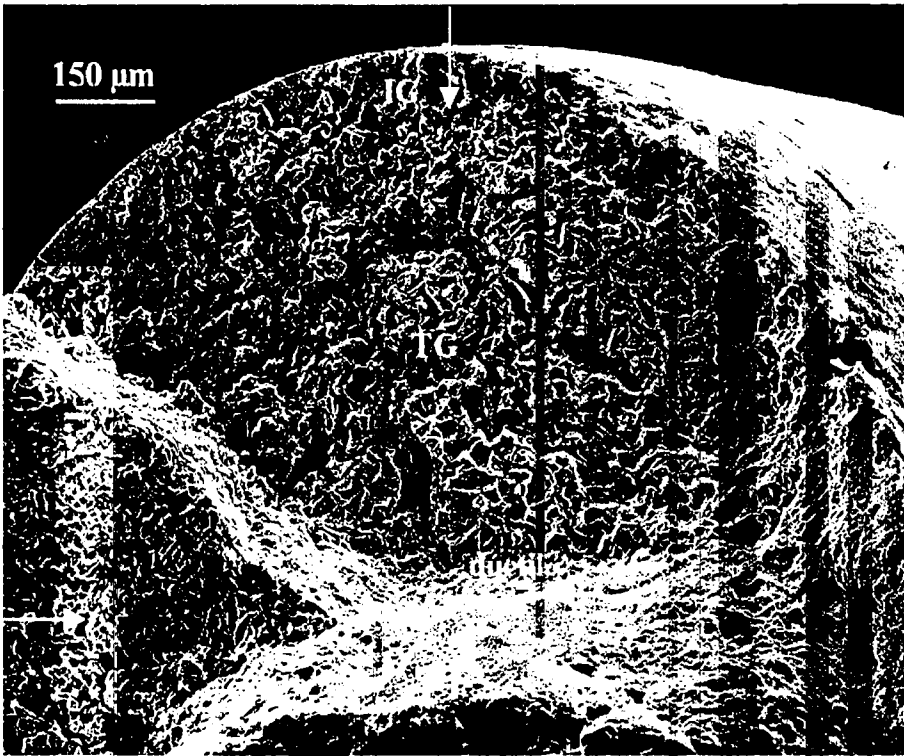


Figura 3.59. Superficie de fractura de un alambre de Zircaloy-4 traccionado en solución 0,1 g/L de yodo en metanol. Iniciación intergranular (IG) seguida de propagación transgranular (TG) y ruptura dúctil. Velocidad de deformación: $4,7 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

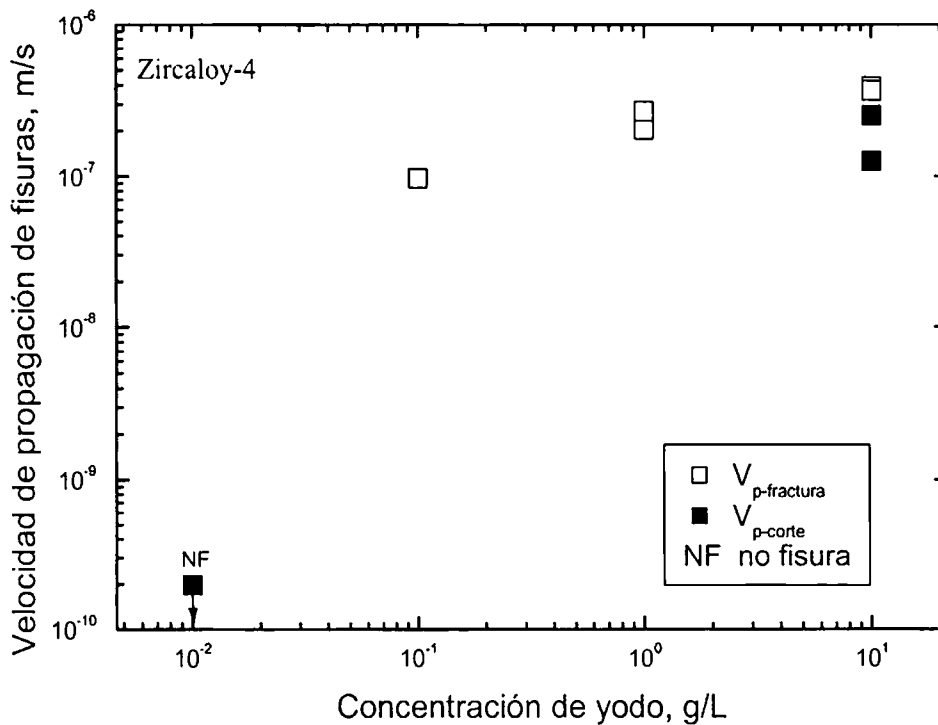


Figura 3.60. Velocidad de propagación de fisuras de Zircaloy-4 en soluciones de yodo en metanol. Efecto de la concentración de yodo. Velocidad de deformación: $4,6 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

3.4.3. Efecto de la velocidad de deformación sobre la corrosión bajo tensión de Zircaloy-4

3.4.3.1. Ensayos de tracción en soluciones de metanol

Se realizaron ensayos de tracción de Zircaloy-4 en solución 10g/L de yodo en metanol a distintas velocidades de deformación comprendidas entre $4,6 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ y $9,6 \text{ s}^{-1}$. El tiempo de duración de los ensayos variaba entre algunos milisegundos y aproximadamente 30 minutos (figura 3.61).

En la figura 3.62 se representa la deformación a la ruptura en función de la velocidad de deformación. Se observa que al aumentar la velocidad de deformación hasta valores de aproximadamente 10^{-3} s^{-1} , la deformación a la ruptura aumenta y se acerca al valor obtenido al aire. Para velocidades de deformación mayores, la elongación a la ruptura es igual a la obtenida al aire. Al traccionar a una velocidad de deformación igual a $6 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, la superficie lateral de los alambres presenta fisuras que se inician de forma intergranular y también se observa una amplia zona del alambre en la cual se han desprendido los granos del material (figura 3.63). Esto se debe a que durante la tracción, la velocidad de deformación relativamente alta provoca el desprendimiento de los granos que han sufrido corrosión intergranular y que, en el caso de velocidades de deformación más lentas, no llegan a desprenderse.

Al aumentar la velocidad de deformación, se nuclean mayor cantidad de fisuras de pequeña longitud. Por ejemplo, cuando la velocidad de deformación es $7,56 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, el tiempo de duración de un ensayo es de aproximadamente 2 o 3 minutos, de manera que el ataque intergranular no tiene tiempo de propagarse grandes distancias y en consecuencia no se observan largas fisuras ni amplias zonas “desgranadas” (figura 3.64). Al aumentar aún más la velocidad de deformación ($3,73 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$), se nuclean mayor cantidad de fisuras pero no llegan a desprenderse los granos de material porque el ataque no dispone de mucho tiempo para penetrar en el material, ya que los ensayos duran entre 46 y 60 segundos (figura 3.65).

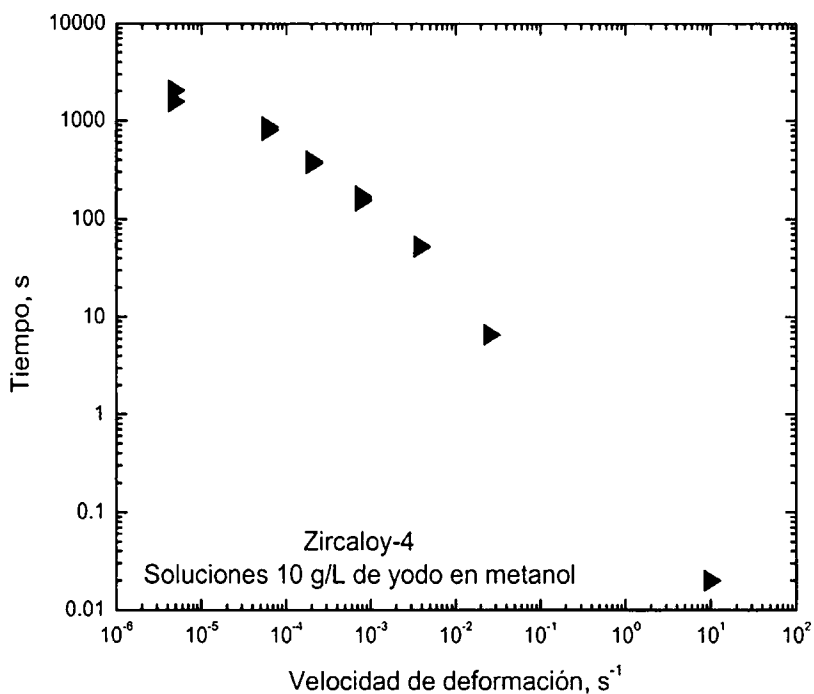


Figura 3.61. Tiempo de ruptura de alambres de Zircaloy-4 traccionados en solución 10 g/L de yodo en metanol en función de la velocidad de deformación.

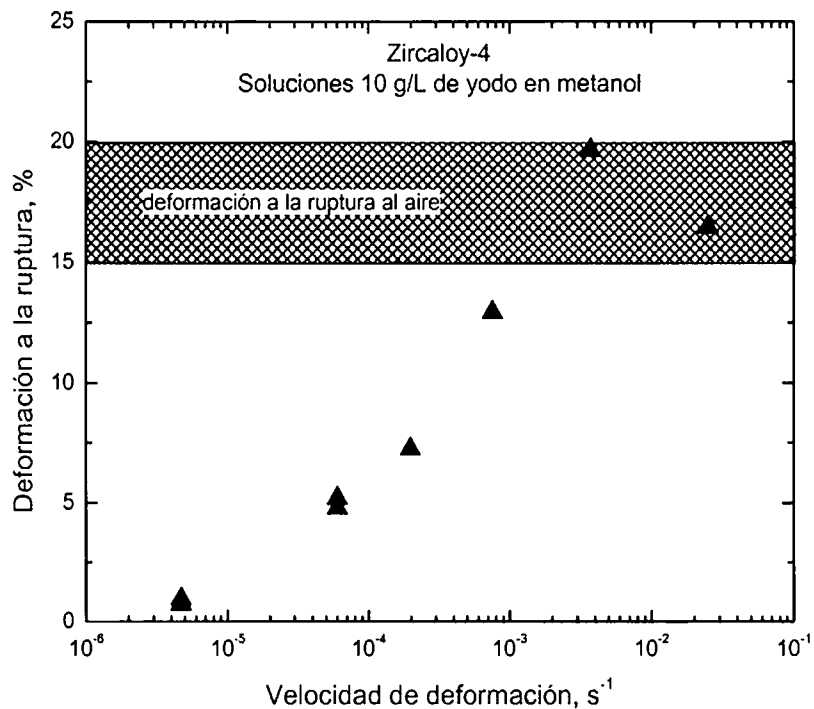


Figura 3.62. Deformación a la ruptura de alambres de Zircaloy-4 traccionados en solución 10 g/L de yodo en metanol. Efecto de la velocidad de deformación.

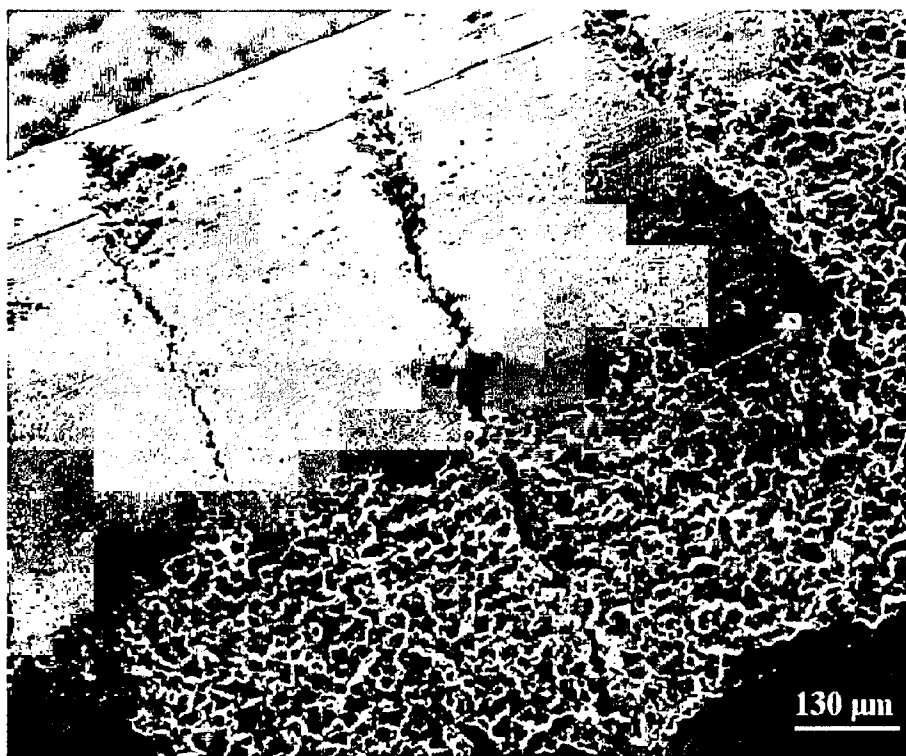


Figura 3.63. Superficie lateral de un alambre de Zircaloy-4 traccionado en yodo en metanol (10g/L). Ataque intergranular. Velocidad de deformación: $6 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

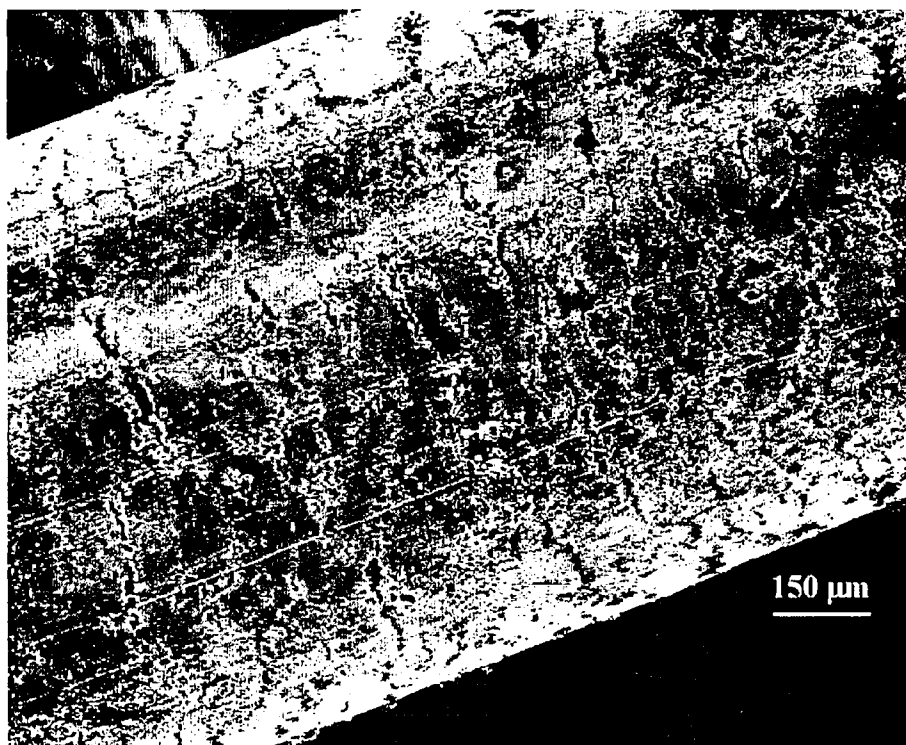


Figura 3.64. Superficie lateral de Zircaloy-4 traccionado en yodo en metanol (10g/L). Nuclación de numerosos fisuras intergranulares. Velocidad de deformación: $7,56 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.



Figura 3.65. Superficie lateral de un alambre de Zircaloy-4 traccionado en yodo en metanol (10g/L). Numerosas fisuras intergranulares. Velocidad de deformación: $3,73 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Cuando la velocidad de deformación es igual a $2,5 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, sólo se observan algunas fisuras de pequeño tamaño como se muestra en la figura 3.66. Estas son de morfología intergranular como se puede apreciar con mayor aumento en la figura 3.67.

Al traccionar a una velocidad de deformación ultrarrápida ($9,6 \text{ s}^{-1}$) no se observaron fisuras en la superficie lateral de los alambres. En este caso la duración del ensayo es de aproximadamente 20 milisegundos.

Con respecto a las superficies de fractura se ha encontrado que a bajas velocidades de deformación, comprendidas entre $4,76 \times 10^{-6}$ y $3,73 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, la morfología de fisuración es intergranular luego transgranular y se observa un ligamento final que rompe en forma dúctil. Cuando la velocidad de deformación es $2,5 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, la fractura es dúctil pero se observan algunas pequeñas fisuras laterales, como ya ha sido comentado anteriormente. Para el caso de tracción ultrarrápida ($9,6 \text{ s}^{-1}$) la fractura es dúctil y no hay fisuras laterales. En la figura 3.68 se representa la longitud total de la zona frágil (intergranular más transgranular) medida sobre la superficie de fractura en función de la velocidad de deformación. Se observa que dicha longitud decrece al aumentar la velocidad de deformación y para velocidades iguales o

mayores que $2,5 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ la fractura es completamente dúctil como las obtenidas al aire. Sin embargo, el cociente entre la longitud de fisuración transgranular e intergranular es cercano a la unidad y presenta bastante dispersión: $1,33 \pm 0,70$. En la figura 3.69 se observa la superficie de fractura de un espécimen de Zircaloy-4 traccionado a una velocidad de deformación igual a $7,56 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

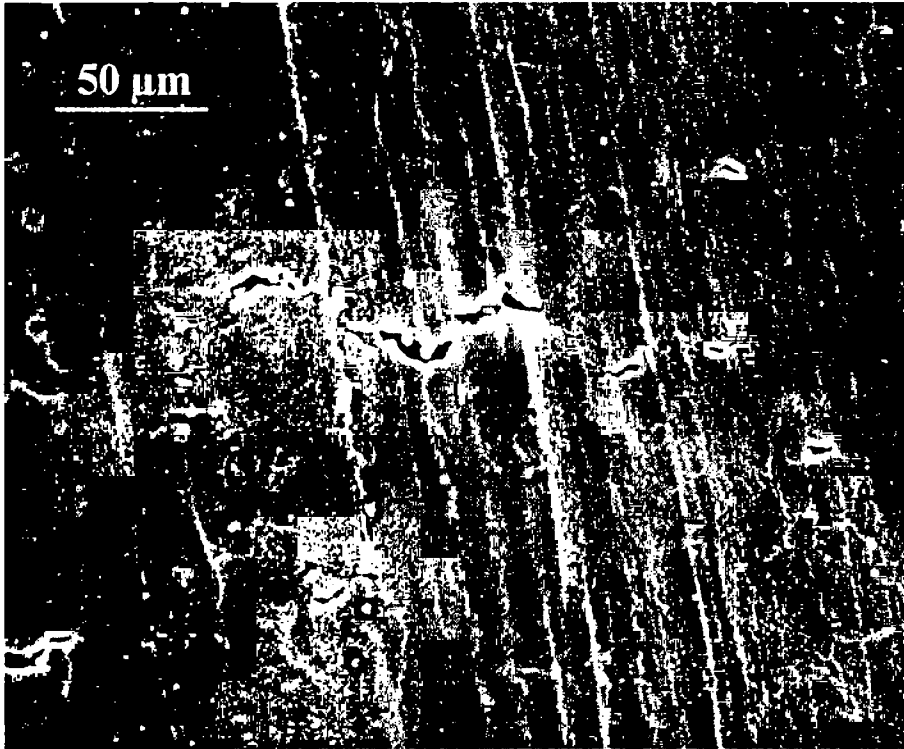


Figura 3.66. Superficie lateral de un alambre de Zircaloy-4 traccionado en yodo en metanol (10g/L). Algunas fisuras intergranulares pequeñas. Velocidad de deformación: $2,5 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$.



Figura 3.67. Idem anterior con mayor aumento. Notar que se trata de fisuras intergranulares.

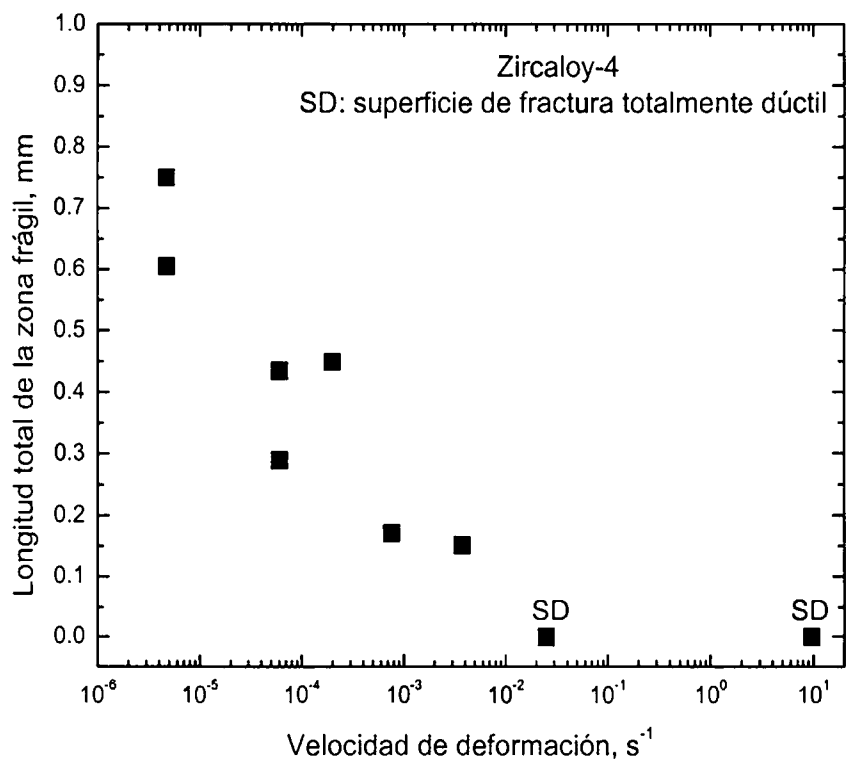


Figura 3.68. Longitud total de la zona frágil medida sobre la superficie de fractura en función de la velocidad de deformación. Zircaloy-4 en yodo en metanol (10 g/L).

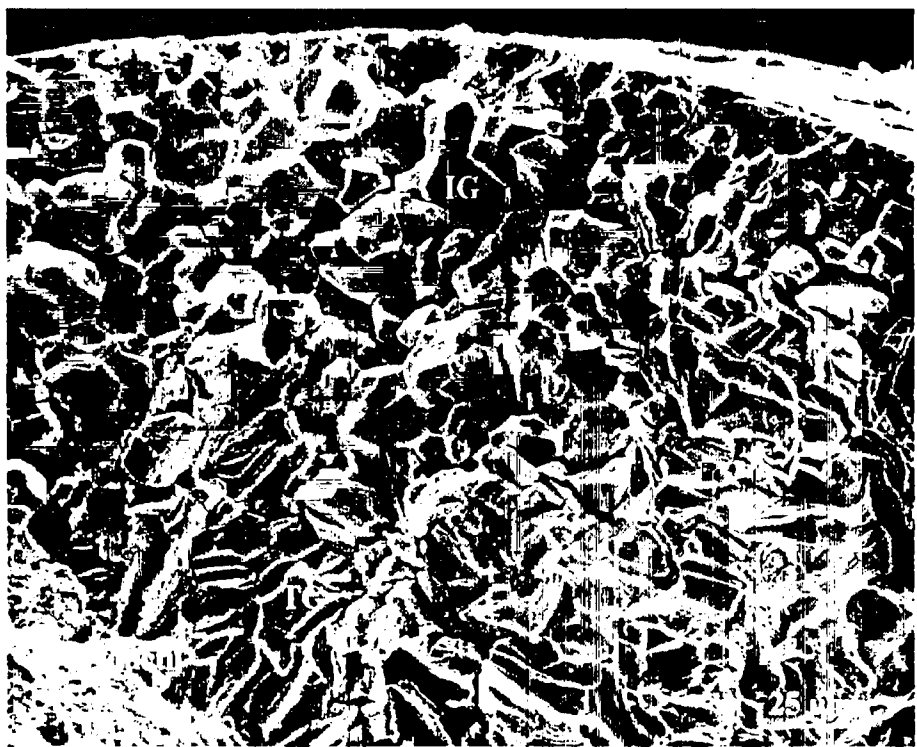


Figura 3.69. Superficie de fractura de un alambre de Zircaloy-4 traccionado en solución de yodo en metanol (10g/L). Velocidad de deformación: $7,56 \times 10^{-4} s^{-1}$.

Se midieron las velocidades globales de propagación de fisuras (zonas intergranular más transgranular dividido el tiempo total de fractura) y los resultados se muestran en la figura 3.70. Se observa que la velocidad de propagación de fisuras aumenta con la velocidad de deformación y que para velocidades de deformación superiores a 10^{-2} s^{-1} no se detectan fisuras en la superficie lateral de la probeta, mientras que las superficies de fractura son completamente dúctiles. En un gráfico doble logarítmico, se encuentra que la pendiente entre velocidad de propagación y velocidad de deformación es de 0,3, independientemente que se tomen los valores de $V_{p\text{-fractura}}$ o $V_{p\text{-corte}}$.

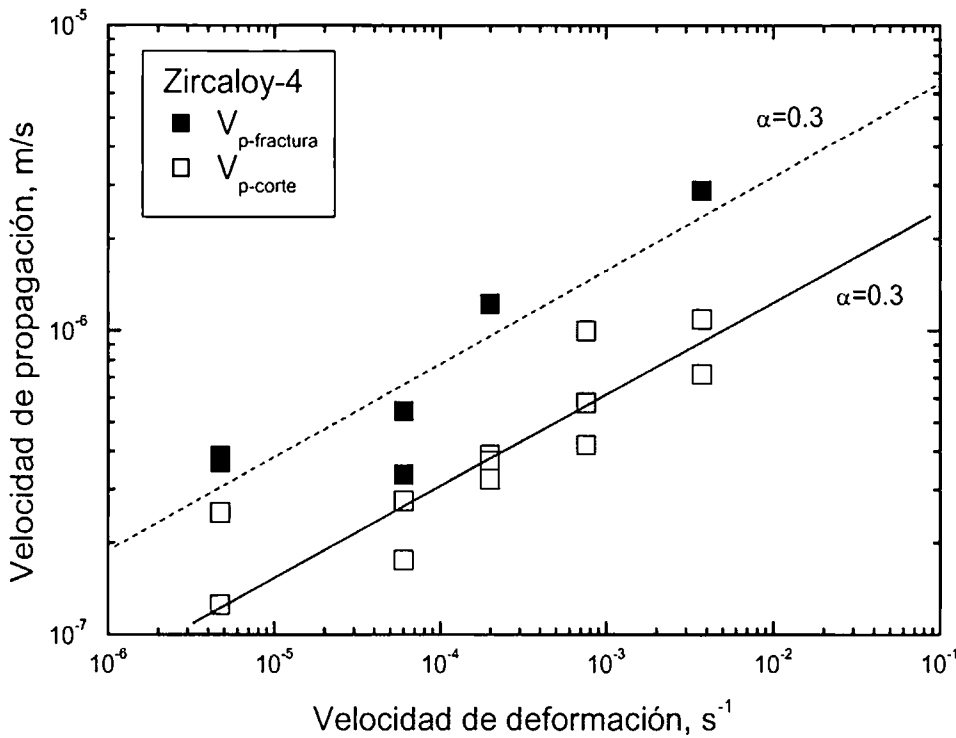


Figura 3.70. Velocidad de propagación de fisuras en función de la velocidad de deformación.
Zircaloy-4 en solución de yodo en metanol.

3.4.3.2. Efecto de la presencia de entallas

Es habitual encontrar en la literatura sobre corrosión bajo tensión de circonio y titanio, el efecto que tiene la presencia de entallas en la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión. Por ejemplo, es sabido que el circonio y sus aleaciones fisuran en yodo gaseoso a temperaturas por debajo de los 200°C sólo cuando los especímenes son prefisurados, mientras que no fisuran los especímenes lisos (Jones, 1996). Algo similar ocurre para titanio en

soluciones acuosas, donde la fisuración requiere de la presencia de una entalla con prefisura (Blackburn, 1972 y 1973). El hecho de que el Zircaloy-4 no fisure a velocidades de deformación altas podría deberse a la ausencia de entallas en el material. Con el objeto de determinar el efecto de la presencia de entallas sobre la corrosión bajo tensión a altas velocidades de deformación, se produjeron prefisuras en los alambres de Zircaloy-4 exponiendo a los mismos a una solución de yodo en metanol (10g/L) durante un tiempo preestablecido. Luego de transcurrido este tiempo, los alambres fueron traccionados a ruptura. Durante el tiempo de exposición, las mordazas de la máquina de tracción se mantuvieron sin ajustar de manera de no tensionar el material y poder realizar ensayos repetitivos.

Se llevaron a cabo ensayos de tracción a una velocidad de deformación de $2,5 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ variando el tiempo de exposición a la solución previo al ensayo durante 5, 10 y 15 minutos. Se encontró que al aumentar dicho tiempo de exposición, las superficies laterales de los alambres mostraban fisuras cada vez más extendidas, como se puede apreciar en la figura 3.71. Para un tiempo de exposición de 15 minutos, además de fisuras, se observan zonas de material que ha sufrido intenso ataque intergranular y numerosos granos de material se han desprendido (figura 3.71a). Para un tiempo de exposición de 10 minutos (figura 3.71b), se observan fisuras extendidas y relativamente abiertas pero el ataque intergranular no ha sido tan severo como en el caso anterior. En estos dos casos las probetas rompen dentro de la celda de tracción pero la probeta expuesta durante 15 minutos al romper se desgrana y deshace y, en consecuencia, es difícil poder observar la superficie de fractura. Cuando el tiempo de exposición es de 5 minutos el alambre rompe fuera de la celda en forma dúctil aunque se observa mayor cantidad de fisuras y más grandes (figura 3.71c) que en las tracciones realizadas sin exposición previa.



Figura 3.71. Superficies laterales de especímenes de Zircaloy-4 expuestos durante (a) 15, (b) 10 y (c) 5 minutos a la solución de yodo en metanol y luego traccionados hasta ruptura a una velocidad de deformación de $2,5 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$.

La probeta expuesta durante 10 minutos a la solución previo a la tracción, presenta una superficie de fractura con un inicio de fisuración intergranular, una zona de propagación transgranular y el resto es fractura de tipo dúctil como se observa en la figura 3.72. La longitud de la zona intergranular resultó ser de aproximadamente $60\text{ }\mu\text{m}$ y se observó propagación transgranular. El tiempo de ruptura (6,11 segundos) es levemente inferior al tiempo de ruptura en ausencia de entalla (7 segundos), resultando la deformación a la ruptura del orden de 13%, valor inferior al encontrado al aire. Del análisis de estos resultados podemos concluir que la presencia de una entalla de $60\text{ }\mu\text{m}$ (en este caso generada por el propio ataque intergranular que sufre el material en el medio previo a la tracción) es suficiente para inducir la propagación transgranular (probablemente porque se alcance un valor crítico del factor intensidad de tensiones). La probeta expuesta durante 5 minutos a la solución previo a la tracción, rompió fuera de la celda de trabajo y el corte resultó ser completamente dúctil. Por otra parte, la probeta expuesta durante 15 minutos a la solución se encontraba bastante atacada y se rompía fácilmente al manipularla.

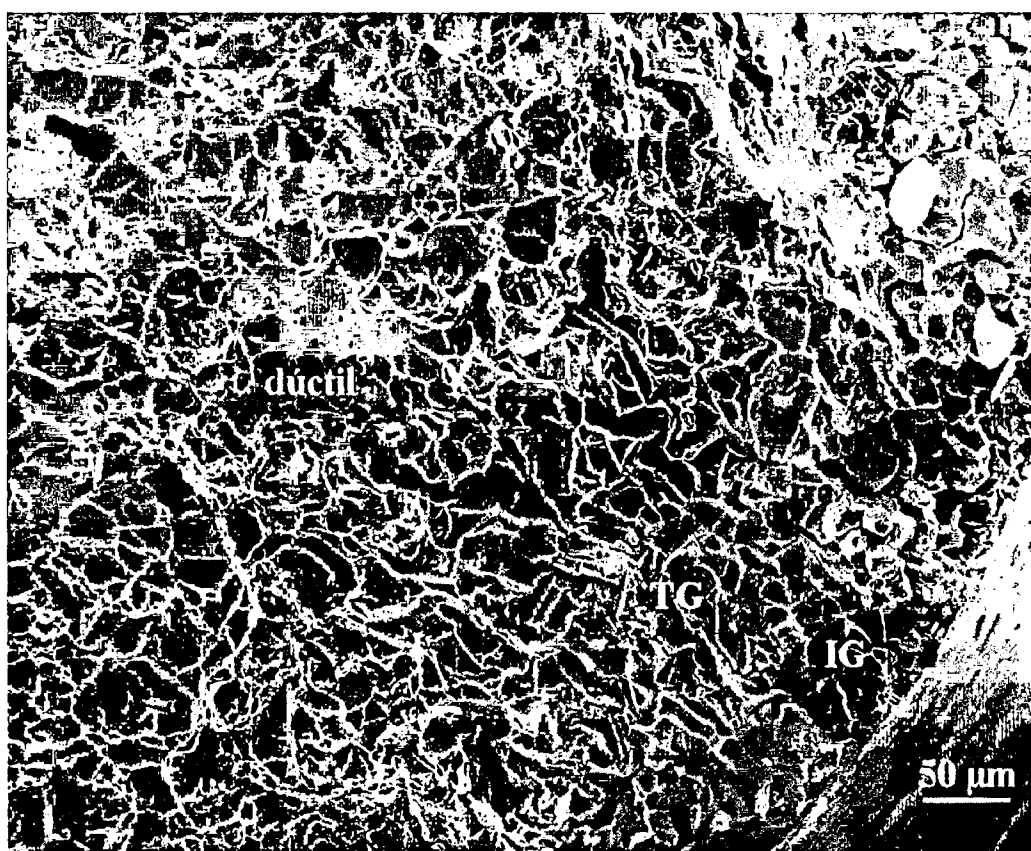


Figura 3.72. Superficie de fractura de un espécimen de Zircaloy-4 expuesto durante 10 minutos en solución de yodo en metanol y traccionado a ruptura a una velocidad de deformación de $2,5 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. Se observa una zona de iniciación intergranular (IG) y otra de propagación transgranular (TG).

Un estudio similar se realizó generando entallas por ataque intergranular y luego traccionando a la velocidad de deformación ultrarrápida ($9,6 \text{ s}^{-1}$) con el objetivo de determinar si se podía inducir corrosión bajo tensión bajo esas condiciones.

En principio se generaron entallas por ataque intergranular exponiendo las probetas a las soluciones de yodo en metanol durante 23 horas. Luego de este tiempo de exposición los alambres fueron traccionados a una velocidad de deformación de $9,6 \text{ s}^{-1}$. La elección del tiempo de exposición (23 horas) fue hecha en función de los resultados obtenidos al estudiar la velocidad de penetración del ataque intergranular en ausencia de tensiones. De la figura 3.7 se puede predecir que para alcanzar una penetración intergranular del orden de los 200-250 μm (que corresponde aproximadamente a la longitud de ataque intergranular encontrada en las superficies de fractura de ensayos realizados a velocidades lentas de deformación) es necesario un tiempo de exposición de alrededor de 20 horas.

Cabe destacar que, a diferencia de los resultados presentados en la figura 3.7, cuando se realiza una entalla por ataque intergranular difícilmente la probeta esté totalmente libre de tensiones debido al hecho de que al armar la celda de tracción colocando los respectivos tapones de cierre de la misma, necesariamente se inducen tensiones en el material. Se trató de minimizar dichas tensiones para lo cual se armó la celda sin ajustar demasiado los tapones hasta que comenzara la tracción. De todos modos, es de esperar que la velocidad de ataque intergranular se vea afectada y sea mayor que la observada en ensayos estáticos donde la probeta era directamente depositada dentro de la solución y no estaba sometida a tensión alguna.

Luego de la tracción, la probeta se destrozó casi por completo debido a que la alta velocidad de deformación desgrana el material que ha sufrido un intenso ataque intergranular por el prolongado tiempo de exposición. La probeta se rompió en varios pedazos como se muestra en la figura 3.73 y al observar las superficies de fractura se encontró que eran completamente intergranulares (figura 3.74).

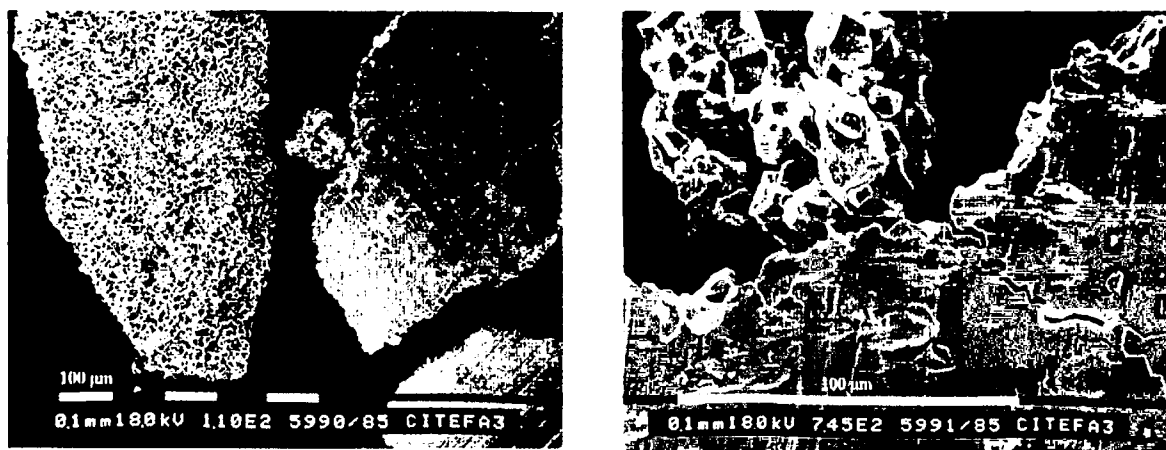


Figura 3.73. Zircaloy-4 expuesto durante 23 horas a la solución de yodo en metanol y traccionado a una velocidad de deformación de $9,6 \text{ s}^{-1}$. La probeta se rompió en varios pedazos debido al intenso ataque intergranular sufrido.

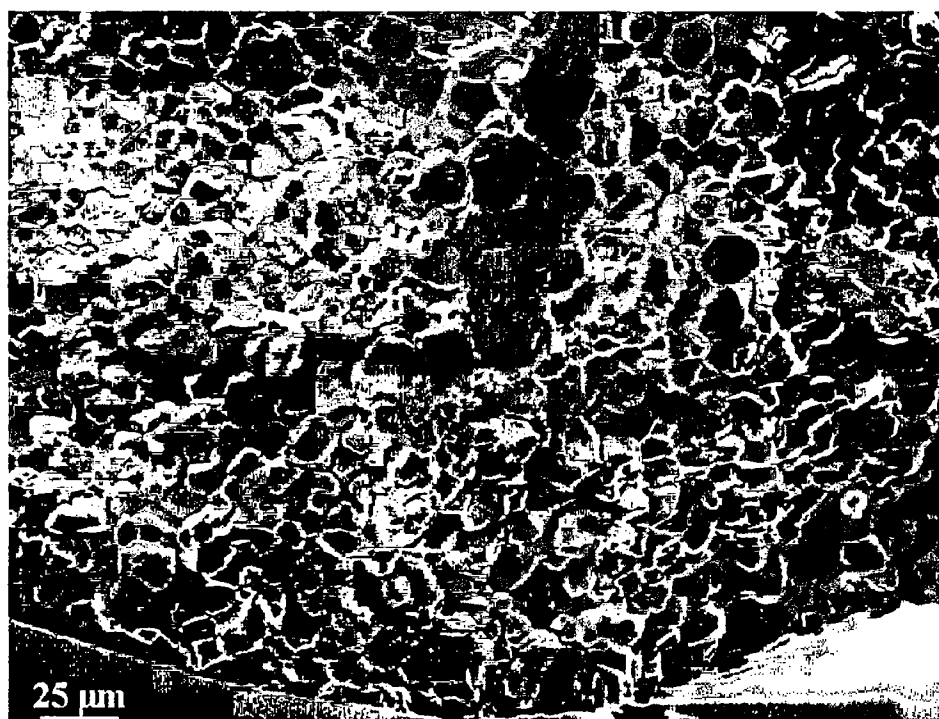


Figura 3.74. Superficie de fractura de una probeta de Zircaloy-4 expuesta durante 23 horas a la solución de yodo en metanol y traccionada a una velocidad de deformación de $9,6 \text{ s}^{-1}$. El corte fue completamente intergranular y la probeta se rompió en varios pedazos.

Luego se trabajó con tiempos de exposición de 1 hora previo a la tracción ultrarrápida. En este caso la probeta no se rompió en varios pedazos como en el caso en que la exposición había sido de 23 horas pero se observó que toda una “capa” de material se desprendió debido al ataque intergranular sufrido por la probeta (figuras 3.75a y b). En este caso es difícil

determinar la longitud del avance intergranular debido a la importante deformación a la ruptura sufrida por la probeta.



Figura 3.75. Especímenes expuestos durante 1 hora a la solución de yodo en metanol y luego traccionados hasta ruptura a una velocidad de deformación de $9,6 \text{ s}^{-1}$.

(a) superficie de fractura; (b) superficie lateral.

Con el objeto de impedir que las probetas se desintegren, se disminuyó el tiempo de exposición previa a la solución. Se realizaron ensayos luego de 15, 10 y 5 minutos de exposición a la solución de yodo en metanol y luego se traccionó a una velocidad de $9,6 \text{ s}^{-1}$. En estos casos las probetas no se desintegraron y el aspecto de las superficies laterales de los alambres se muestran en las figuras 3.76a, b y c. Se observa cómo la intensidad del ataque decrece al disminuir el tiempo de exposición. Las superficies de fractura presentan en todos los casos un inicio de fisuración intergranular y luego la fractura es dúctil. En las probetas ensayadas luego de 15 y 10 minutos de exposición previa, se encontraron trazas de fisuración transgranular, en particular se observó una zona de fractura tipo *fluting*. Las superficies de fractura se muestran en las figuras 3.77a, b y c. Las longitudes de las zonas intergranulares fueron 60, 50 y $30 \mu\text{m}$ para los ensayos con tiempos de exposición previos de 15, 10 y 5 minutos, respectivamente.

Con más aumento se observa en la figura 3.78 una pequeña zona de fisuración transgranular (círculo) obtenida en la probeta expuesta durante 15 minutos a la solución, la cual se pone de manifiesto a través de la aparición de una región de *fluting*.

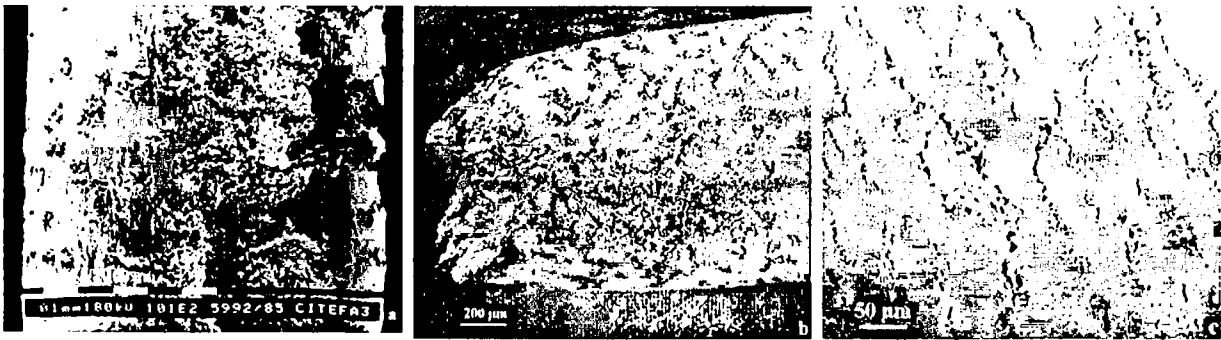


Figura 3.76. Superficies laterales de especímenes expuestos durante 15 (a), 10 (b) y 5 (c) minutos a la solución de yodo en metanol y luego traccionados hasta ruptura a una velocidad de deformación de $9,6 \text{ s}^{-1}$.

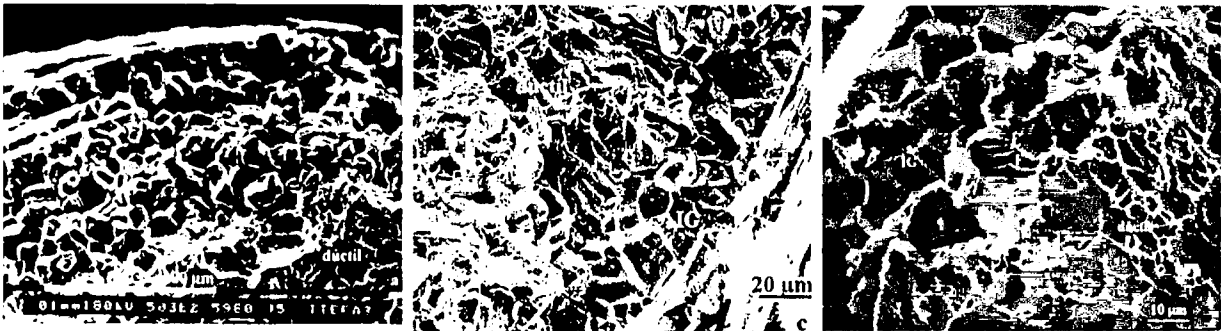


Figura 3.77. Superficies de fractura de especímenes expuestos durante 15 (a), 10 (b) y 5 (c) minutos a la solución de yodo en metanol y luego traccionados hasta ruptura a una velocidad de deformación de $9,6 \text{ s}^{-1}$. IG: zona intergranular.

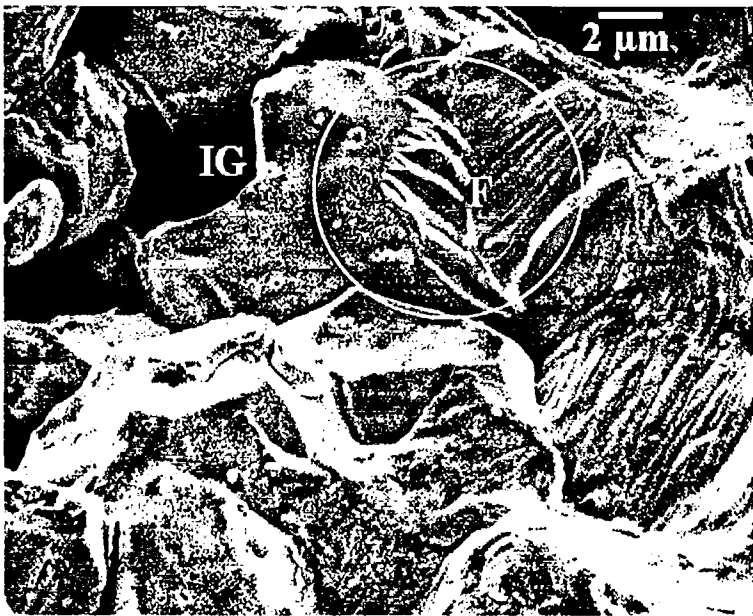


Figura 3.78. Trazas de fisuración transgranular. Zircaloy-4 expuesto 15 minutos en la solución de yodo en metanol y traccionado a $9,6 \text{ s}^{-1}$. El círculo indica la zona de *fluting* (F).
IG: zona intergranular.

El estudio de la presencia de entallas se completó realizando tracciones en especímenes previamente expuestos a la solución de yodo en metanol durante 10 minutos y luego traccionando a velocidades de deformación de $3,73 \times 10^{-3}$ y $4,78 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ hasta ruptura. Los resultados de estos ensayos fueron comparados con aquellos obtenidos en ausencia de entallas a las mismas velocidades de deformación. Todas las descripciones que se hacen a continuación se realizan a partir de las observaciones de las superficies de fractura exclusivamente.

A diferencia de lo indicado en probetas lisas, la presencia de entallas induce fragilidad aún a las velocidades de deformación más altas ($2,5 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ y $9,6 \text{ s}^{-1}$). En la figura 3.79 se representa la longitud de la penetración intergranular medida en especímenes con y sin la presencia de entallas en función de la velocidad de deformación. Se puede apreciar que la longitud de ataque intergranular disminuye al aumentar la velocidad de deformación en ausencia de entallas hasta desaparecer a velocidades de deformación mayores que 10^{-2} s^{-1} (a partir de esta velocidad de deformación las superficies de fractura eran dúctiles, como se indicó oportunamente). Sin embargo, cuando se realizan entallas (durante 10 minutos de exposición a la solución previa a la tracción) y se tracciona el alambre a velocidades de deformación comprendidas entre $7,56 \times 10^{-4}$ y $9,6 \text{ s}^{-1}$, la profundidad del ataque intergranular es aproximadamente constante, independiente de la velocidad de deformación y suficiente para inducir la fisuración transgranular. El valor promedio de la penetración intergranular con entallas es de $50 \mu\text{m}$ (ver figura 3.79).

Debido a que la longitud de penetración intergranular es del orden de $50 \mu\text{m}$ independientemente de la velocidad de deformación con la que luego fue traccionada la probeta (ver línea recta en la figura 3.79), podemos asumir que dicha penetración intergranular ocurrió en los 10 minutos previos a la tracción. De esta manera, asumiendo que una vez iniciada la tracción la fisura avanza exclusivamente de manera transgranular, a partir de las longitudes de las zonas transgranular y la duración de los ensayos, es posible calcular la mínima velocidad de propagación de fisuras transgranular en función de la velocidad de deformación. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 3.80. Cabe destacar que se trata de una cota mínima para la velocidad de fisuración transgranular porque se ha asumido que durante la tracción no ocurre propagación intergranular, sino exclusivamente transgranular.

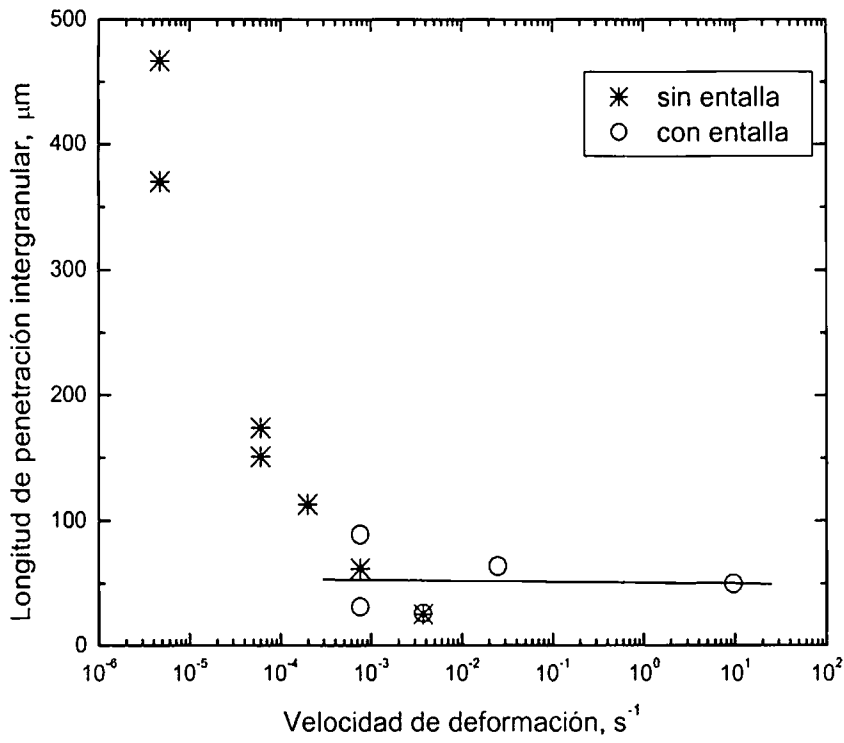


Figura 3.79. Longitud de penetración intergranular en función de la velocidad de deformación. Zircaloy-4 en solución de yodo en metanol con y sin la presencia de entallas.

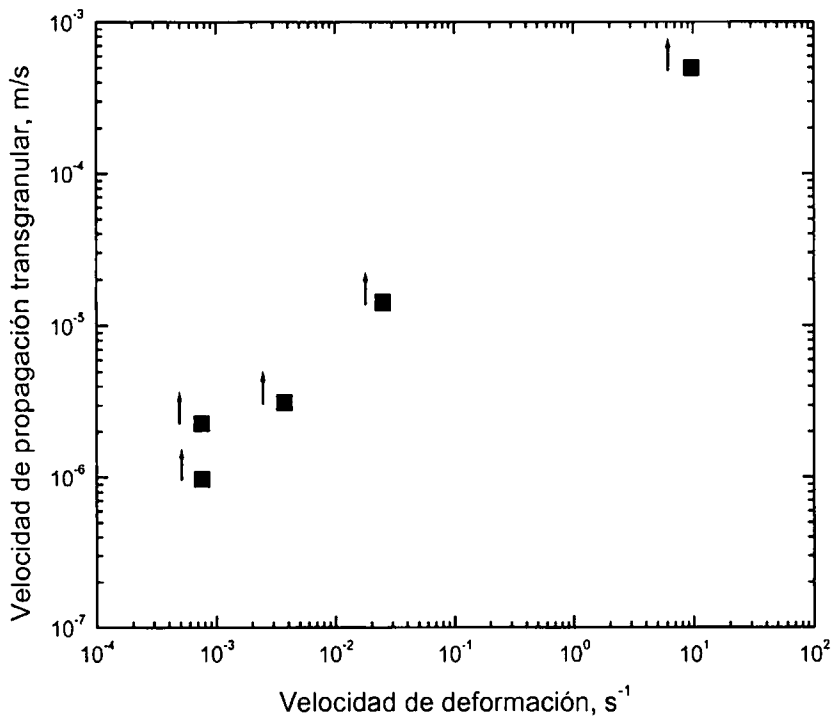


Figura 3.80. Velocidad de propagación de fisuras transgranular de Zircaloy-4 en soluciones de yodo en metanol a diferentes velocidades de deformación.

3.4.4. Ensayos de tracción interrumpidos

Si el “verdadero” proceso de corrosión bajo tensión se propaga de manera transgranular y la zona de ataque intergranular observada en las fractografías es meramente ataque intergranular asistido por tensiones y debido a un proceso de disolución de los bordes de grano, entonces es necesario conocer el valor de la velocidad de propagación transgranular para poder evaluar los mecanismos de corrosión bajo tensión. Las velocidades de propagación de fisuras reportadas hasta ahora en el presente trabajo en las figuras 3.22, 3.35, 3.60 y 3.70 (denominadas $V_{P-fractura}$), corresponden a la velocidad global debido a que fueron calculadas a partir de la longitud total de la zona intergranular más la transgranular divididas por el tiempo total de fractura. La técnica experimental utilizada no permite discernir el momento en que ocurre la transición de un modo de propagación al otro. Sólo los resultados informados en la figura 3.80 corresponden a velocidades de propagación transgranulares, pero debemos recordar que se trata tan sólo de cotas mínimas. Por otra parte, cuando las probetas son incluidas metalográficamente y pulidas, las fisuras que se observan son exclusivamente intergranulares: en ningún caso se han observado fisuras intergranulares que luego de penetrar una determinada profundidad en el material pasen a ser transgranulares. Este hecho indica que la transición intergranular- transgranular sólo ocurre en la fisura que da origen al corte y no en el resto de las fisuras laterales del alambre. Luego, una primera conclusión a la que se arriba, es que la velocidad de propagación transgranular debe ser mayor que la de propagación intergranular.

Sin embargo, como se explicó anteriormente, es necesario disponer del valor de la velocidad transgranular para poder efectuar una explicación mecanística. A tal fin, se realizaron ensayos de tracción interrumpidos a distintos tiempos con el objeto de determinar el momento en el cual ocurre la transición intergranular-transgranular para de esa manera poder establecer la velocidad de propagación transgranular. Se traccionaron alambres de los tres materiales estudiados durante tiempos comprendidos entre 25% y 96% del tiempo total de fractura en solución 10g/L de yodo en metanol y a la velocidad más lenta de deformación ($4,7 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$). Luego, los alambres fueron incluidos metalográficamente, pulidos hasta su máxima sección y revelada su microestructura (pulido con dicromato de amonio y solución de ácido fluorhídrico al 0,5%). En todos los casos se encontraron fisuras exclusivamente intergranulares lo que pone de manifiesto, en principio, que el tiempo disponible para la

fisuración transgranular es menor al 4% del tiempo total de fractura. En la figura 3.81 se muestra el avance del ataque intergranular de titanio para distintos tiempos de tracción.

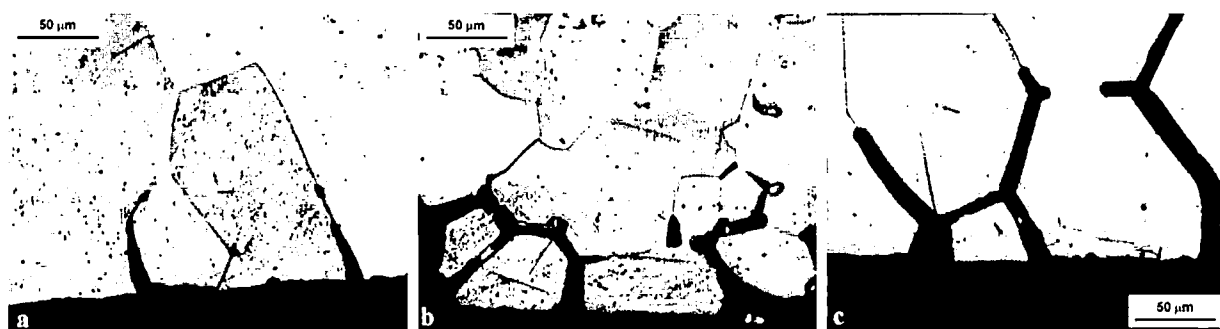


Figura 3.81. Penetración del ataque intergranular en ensayos interrumpidos a los (a) 15, (b) 35 y (c) 55 minutos de comenzada la tracción. Titanio en 10 g/L de yodo en metanol.

En la figura 3.82 se ha representado la longitud del avance intergranular en ensayos interrumpidos en función del tiempo para el caso de titanio, y se encontró que dicha relación es lineal. La pendiente de dicha recta corresponde a la velocidad de avance del ataque intergranular y es, en este caso, igual a $4,5 \times 10^{-8}$ m/s. En la misma figura también se ha representado la longitud de la fisuración intergranular obtenida en ensayos a ruptura y se observa que dichos valores se encuentran sobre la extrapolación de la recta anteriormente citada. Este hecho permite inferir que el tiempo disponible para la fisuración transgranular es muy corto por lo que la velocidad de propagación transgranular debe ser mucho más alta que la intergranular.

Tomando en cuenta el tiempo transcurrido entre el ensayo interrumpido de mayor duración (55 min) y el ensayo a rotura de menor duración (57 min), concluimos que la diferencia entre ambos (120 s) es el máximo tiempo disponible para la propagación transgranular. De las medidas efectuadas en el presente trabajo, el valor promedio de la zona transgranular es del orden de $340 \mu\text{m}$; con lo que se infiere que la velocidad de propagación transgranular debe ser mayor que $2,8 \times 10^{-6}$ m/s. Se observa que esta velocidad es dos órdenes de magnitud superior a la velocidad de fisuración intergranular.

Finalmente, en la figura 3.82, también se representa la longitud de ataque intergranular en ausencia de tensiones y, de la comparación de estos datos con aquellos obtenidos durante los ensayos interrumpidos, se concluye que las tensiones aceleran el avance del ataque intergranular.

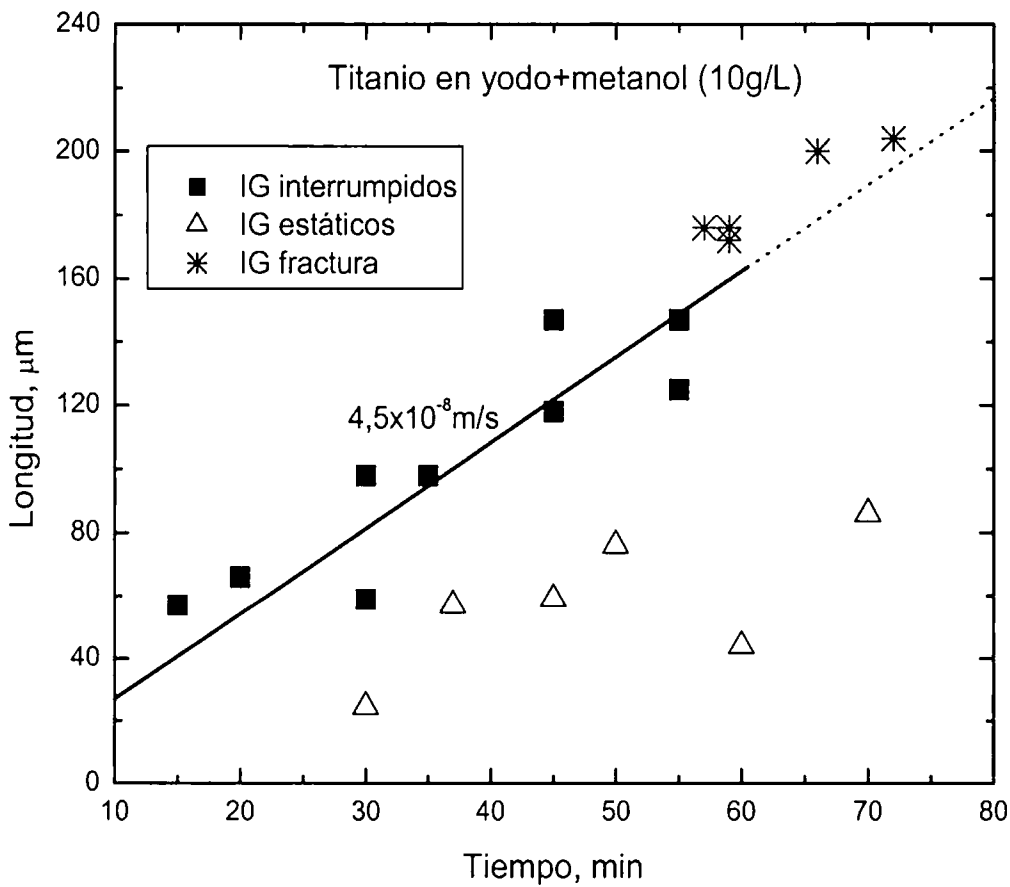


Figura 3.82. Longitud del ataque intergranular (IG) en función del tiempo en ensayos interrumpidos realizados en titanio en 10 g/L de yodo en metanol (■). Longitud de ataque intergranular en ausencia de tensiones (△) y longitud de la zona IG sobre la superficie de fractura de especímenes traccionados hasta ruptura (*).

Se han realizado cálculos similares para circonio y Zircaloy-4 y los resultados se muestran en las figuras 3.83 y 3.84. En el caso de circonio se encontró que la longitud del avance intergranular en ensayos interrumpidos en función del tiempo es lineal, y que la velocidad de avance del ataque es igual a $2,0 \times 10^{-7} \text{ m/s}$. A diferencia de lo encontrado en titanio, la longitud de la fisuración intergranular obtenida en ensayos a ruptura no se encuentra sobre la extrapolación de la recta anteriormente citada. Este hecho parece indicar que la velocidad de propagación intergranular se acelera unos instantes antes del corte de la probeta.

Sin embargo, el mismo razonamiento aplicado en el caso de titanio para calcular la velocidad de propagación transgranular se puede realizar en este caso: tomando en cuenta el tiempo transcurrido entre el ensayo interrumpido de mayor duración (12 min) y el ensayo a

rotura de menor duración (14,5 min), concluimos que la diferencia entre ambos (150 s) es el máximo tiempo disponible para la propagación transgranular. El valor promedio de la zona transgranular es del orden de $360\text{ }\mu\text{m}$; con lo que se infiere que la velocidad de propagación transgranular debe ser mayor que $2,4 \times 10^{-6}\text{ m/s}$. Se observa que esta velocidad es más de un orden de magnitud superior a la velocidad de fisuración intergranular. En este caso también se comprobó que las tensiones aceleran el ataque intergranular pero la penetración del ataque en ausencia de tensiones no se ha representado en la misma figura por no disponer de datos precisos para tiempos tan cortos de exposición.

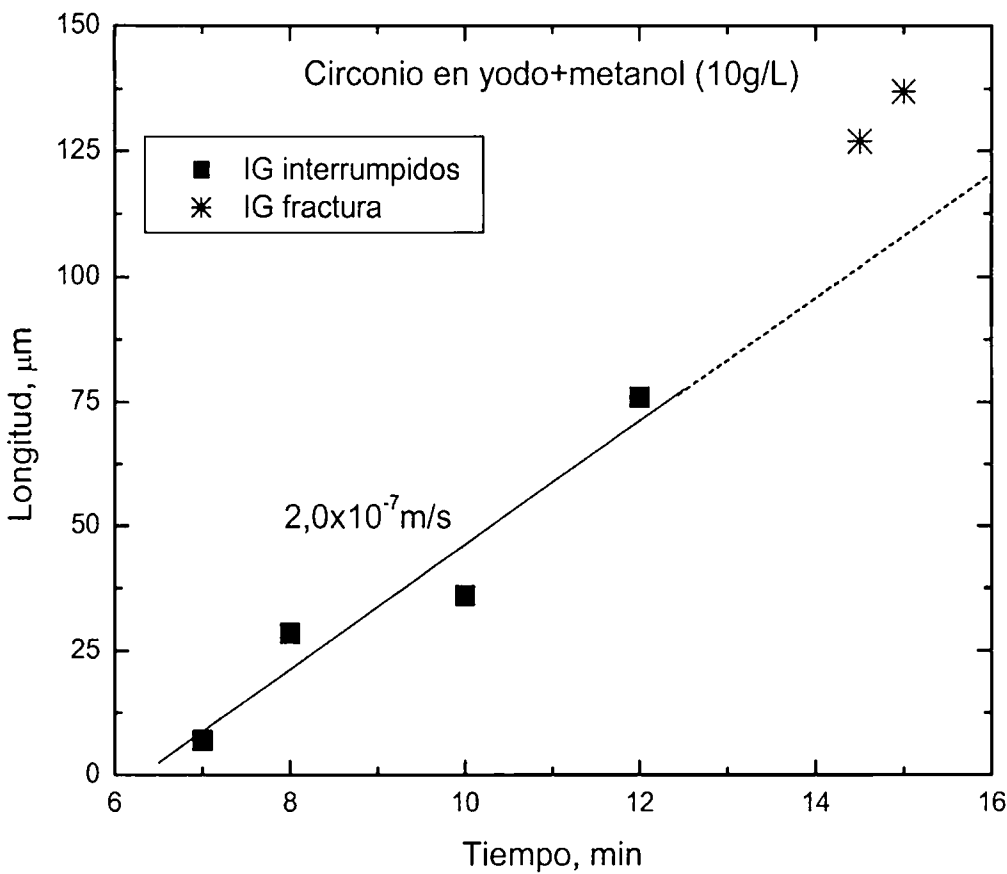


Figura 3.83. Longitud del ataque intergranular (IG) en función del tiempo en ensayos interrumpidos realizados en circonio 10 g/L de yodo en metanol (■). Longitud de la zona intergranular (IG) sobre la superficie de fractura de especímenes traccionados hasta ruptura (*).

En la figura 3.84 se representan los resultados de los ensayos interrumpidos realizados en Zircaloy-4. En este caso se determinó que la velocidad de avance del ataque intergranular es igual a $5,3 \times 10^{-8}\text{ m/s}$. La longitud de la fisuración intergranular obtenida en ensayos a

ruptura tampoco se encuentra sobre la extrapolación de la recta obtenida en ensayos interrumpidos. Este hecho puede estar relacionado o bien con el hecho de que la velocidad de propagación intergranular se acelera unos instantes antes del corte de la probeta (al igual que en circonio) o bien con el pequeño tamaño de grano del Zircaloy-4, el cual podría llevar a imprecisiones en la medida de la longitud del ataque intergranular.

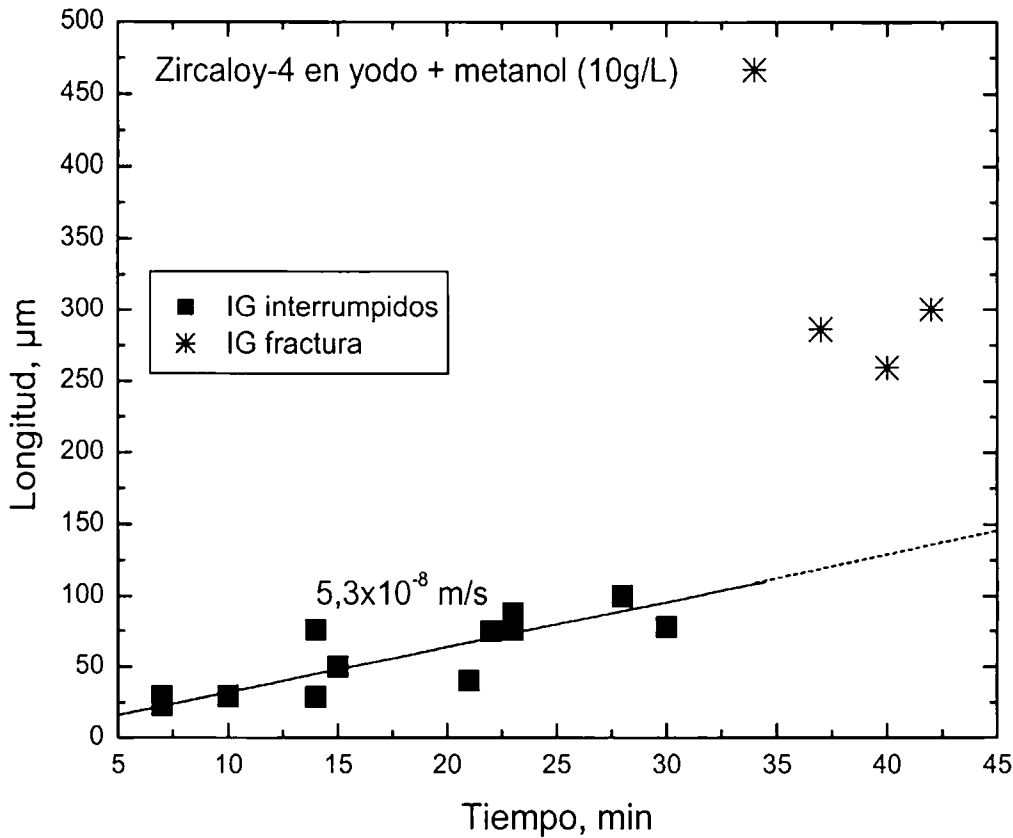


Figura 3.84. Longitud del ataque intergranular (IG) en función del tiempo en ensayos interrumpidos realizados en Zircaloy-4 en yodo en metanol 10g/L (■). Longitud de la zona intergranular sobre la superficie de fractura de especímenes traccionados hasta ruptura (*).

Al igual que en titanio y en circonio es posible calcular la cota mínima de la velocidad de propagación transgranular de Zircaloy-4 tomando en cuenta el tiempo transcurrido entre el ensayo interrumpido de mayor duración (30 min) y el ensayo a rotura de menor duración (34 min). La diferencia entre ambos (240 s) es el máximo tiempo disponible para la propagación transgranular. El valor promedio de la zona transgranular en Zircaloy-4 es del orden de 250 μm ; con lo que se infiere que la velocidad de propagación transgranular debe ser mayor que $1,04 \times 10^{-6} \text{ m/s}$, un orden y medio de magnitud superior a la velocidad de fisuración

intergranular. De la misma manera que en los casos anteriores se comprobó que las tensiones aceleran el ataque intergranular pero la penetración del ataque en ausencia de tensiones no se ha representado en la misma figura por no disponer de datos para tiempos tan cortos de exposición.

3.4.5. Efecto de la presencia de hidruros

Es sabido que tanto el circonio y sus aleaciones como el titanio forman hidruros frágiles en presencia de hidrógeno. En la figura 3.85 (Hardie, 1988) se representa la solubilidad de hidrógeno en circonio y titanio en función de la inversa de la temperatura. En la misma figura se observa que a 25°C, la solubilidad de hidrógeno en circonio es aproximadamente 2×10^{-2} ppm y la solubilidad en titanio es 15 ppm. Por otra parte, la concentración de hidrógeno presente en los materiales ensayados en el presente trabajo (Tabla 2.1) es suficiente para prever la existencia de hidruros. Por tal motivo se procedió a establecer la presencia de hidruros en los materiales *as received* y luego de los ensayos de tracción, y se estudió su eventual vinculación con la pérdida de ductilidad observada.

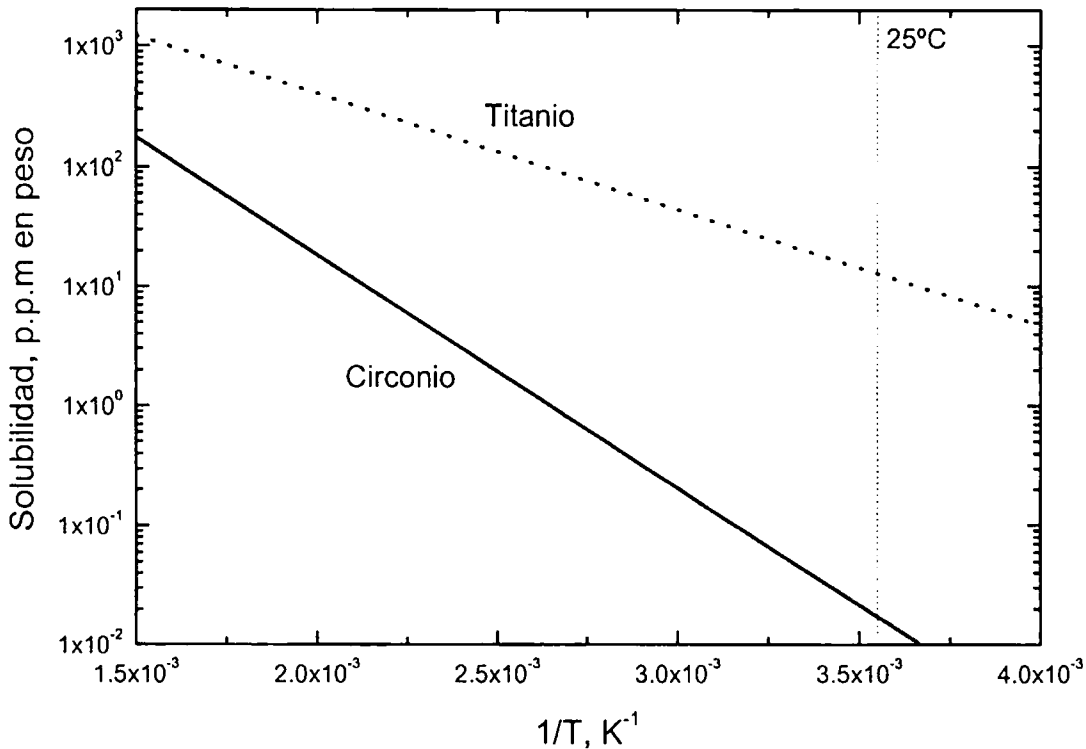


Figura 3.85. Solubilidad terminal de hidrógeno en circonio y titanio (Hardie, 1988).

Para determinar la presencia de hidruros se realizó ataque químico de las muestras (previamente pulidas hasta pasta de diamante de 1 μm) con una solución consistente en 6 ml de ácido fluorhídrico, 45 ml de ácido láctico y 45 ml de ácido nítrico. Las probetas fueron posteriormente observadas en el microscopio óptico con y sin luz polarizada. Con luz polarizada los hidruros son fácilmente identificables dado que se ven como bastones brillantes. La determinación de hidruros en titanio *as received* demostró la existencia de algunos hidruros aislados, crecidos al azar. En general se encontró que los hidruros se hallaban en el medio de los granos y sólo algunos estaban en bordes de grano (figura 3.86 y con más aumento figura 3.87). También se ha observado que los hidruros pueden atravesar los bordes de grano.

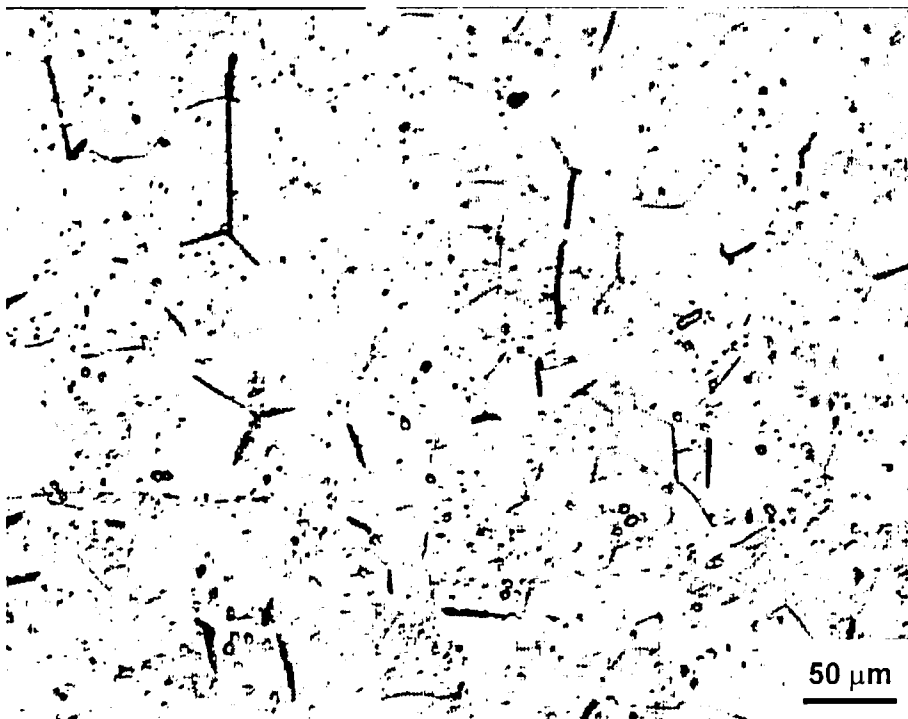


Figura 3.86. Distribución de hidruros en titanio *as received*

Una vez realizados los ensayos de tracción se observó en corte metalográfico la presencia de hidruros y su relación con las fisuras laterales desarrolladas en los alambres. La cantidad y distribución de hidruros en los materiales ya ensayados es esencialmente igual a la hallada en el material *as received*. Se encontró que las fisuras avanzan intergranularmente sin ser afectadas por la presencia de hidruros en el material, como se puede observar en las figuras 3.88a y b y 3.89a y b. En dichas figuras se muestran micrografías de alambres de titanio traccionados en solución de yodo en metanol; en las mismas se observa la presencia de fisuras que avanzan intergranularmente y que atraviesan un hidruro sin modificar la dirección

de su avance. Con luz polarizada se pone de manifiesto en forma concluyente la presencia de los hidruros.

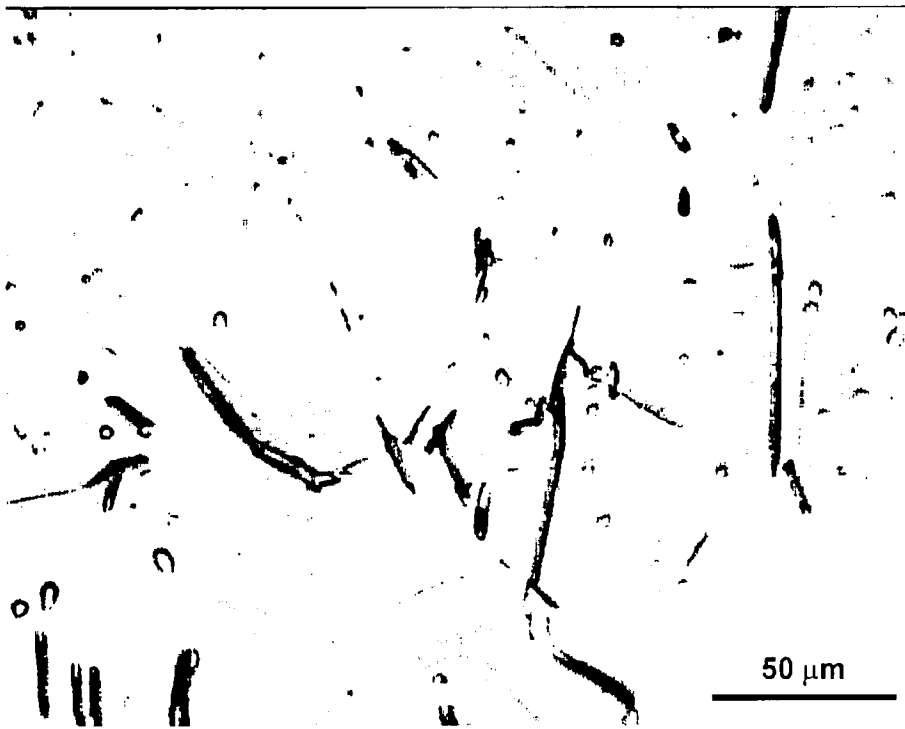


Figura 3.87. Idem anterior.

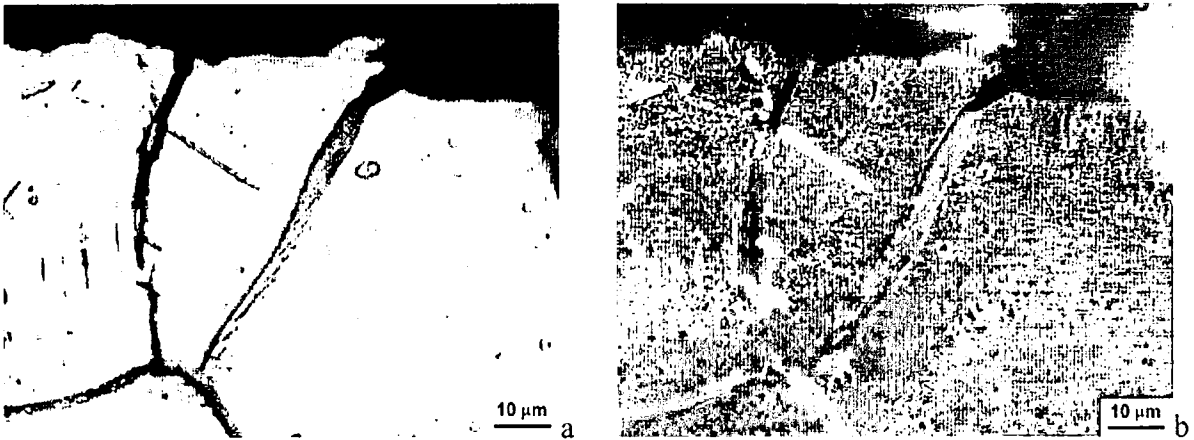


Figura 3.88. Titanio traccionado en yodo en metanol. Se observa que las fisuras intergranulares avanzan independientemente de la presencia de hidruros.

(a) luz sin polarizar; (b) luz polarizada.

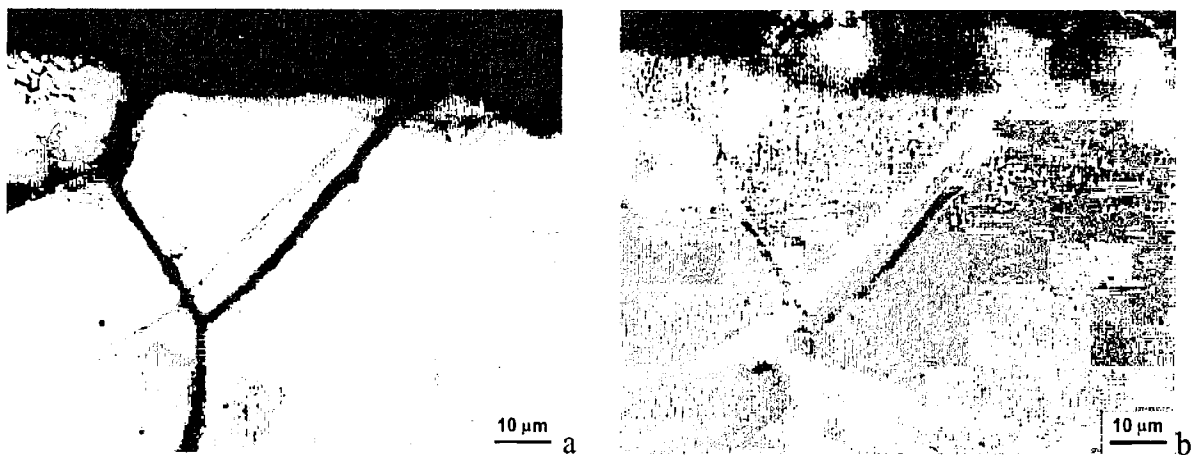


Figura 3.89. Titanio traccionado en yodo en metanol. Se observa que las fisuras intergranulares avanzan independientemente de la presencia de hidruros.

(a) luz sin polarizar; (b) luz polarizada.

Finalmente, en la figura 3.90 se muestra la distribución de hidruros en una muestra de circonio, luego de realizado el tratamiento térmico. Al igual que en titanio se encuentra que esta distribución de hidruros es homogénea y que los mismos parecen estar alineados en la dirección del trefilado. Se observa que algunos hidruros han crecido en los límites de grano y otros han crecido en la matriz de circonio. De todos modos el avance de la fisura no se ve influenciado por la presencia de estos hidruros, tal como se muestra en la figura 3.91.

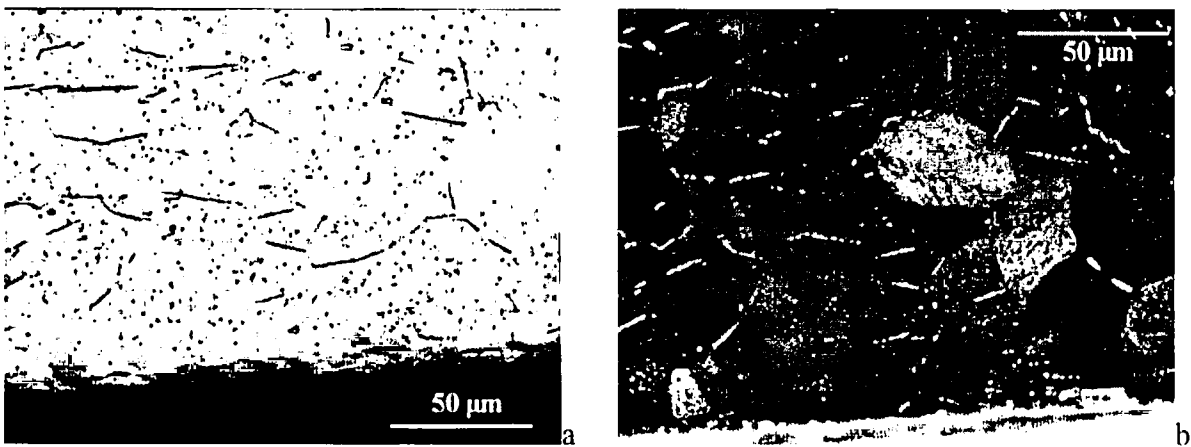


Figura 3.90. Distribución de hidruros en circonio luego del tratamiento térmico.

(a) luz sin polarizar; (b) luz polarizada.

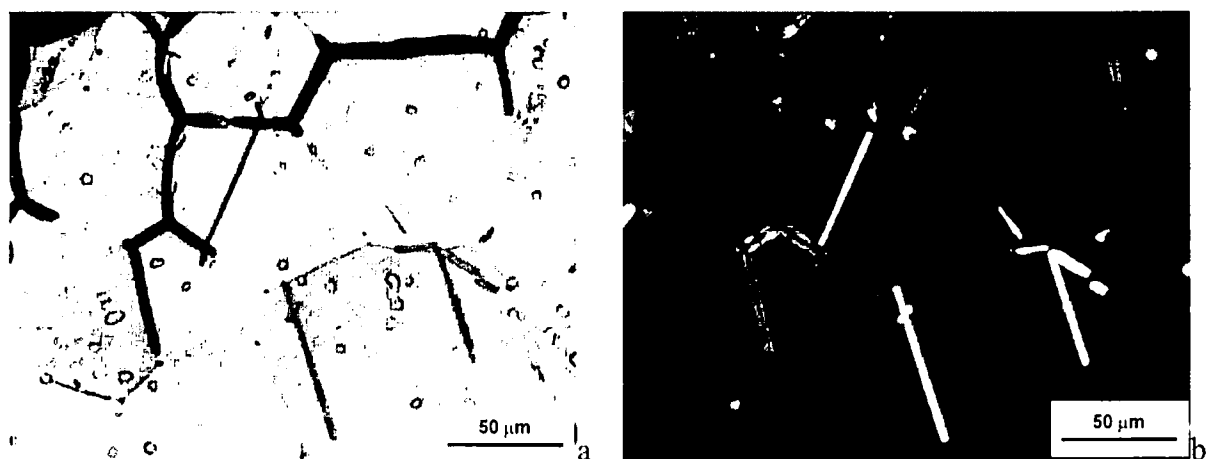


Figura 3.91. Distribución de hidruros en circonio luego del ensayo de tracción en solución yodo 10 g/L en metanol.(a) luz sin polarizar; (b) luz polarizada.

CAPITULO 4

DISCUSIÓN

4.1- ATAQUE INTERGRANULAR

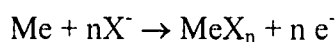
4.1.1. Análisis de los potenciales de corrosión y velocidad de corrosión

Las reacciones electroquímicas que tienen lugar en presencia de solventes no acuosos, se basan en los mismos principios que las correspondientes a medios acuosos. La corrosión se produce a través de un proceso electroquímico con transferencia de carga entre el agente agresivo y el metal por medio de una corriente eléctrica en la fase metal y una corriente iónica en la fase líquida.

La reacción parcial anódica correspondiente al proceso electroquímico de corrosión, puede ser formulada como la formación de un ion metálico solvatado:

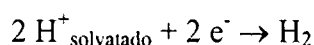


la formación de un complejo con o sin carga, o la formación de un compuesto sólido:

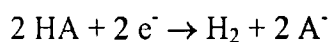


donde X es un ion halógeno, un anión de ácido orgánico, etc.

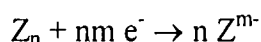
Las correspondientes reacciones parciales catódicas pueden ser la reducción del protón solvatado a hidrógeno:



la reducción de un hidrógeno ácido de un dador de protones:



siendo A el anión de un ácido carboxílico, un ion alcóxido, etc.; la reducción de un oxidante presente en el medio:



siendo $\text{Z}_n = \text{O}_2, \text{Cl}_2, \text{Br}_2, \text{I}_2$, etc., o la reducción de algún catión metálico a un estado de oxidación menor, o de un oxidante que contenga oxígeno (MnO_4^- , ClO^- , NO_3^- , etc.).

A diferencia de lo que ocurre en soluciones acuosas, la medición de los potenciales de electrodo en solventes orgánicos tiene falta de reproducibilidad y poca estabilidad. Un ejemplo al respecto está dado por la influencia del agua en la medición de potenciales de electrodo en etanol puro. LeBas (1960) estableció que el error que se comete en la medición (ΔE) está relacionado con el contenido molal (m) de agua en el solvente a través de la expresión:

$$\Delta E = 0,077 (m_{\text{agua}})^{0,5} \quad (4.1)$$

Luego, para obtener una precisión de 10 mV en la medida del potencial de electrodo, la molalidad del agua debe ser menor a 0,02, que corresponde a un contenido de agua menor que 0,04 % en peso. Esto muestra que, a menos que se tomen recaudos importantes, es imposible en condiciones habituales lograr ese grado de deshidratación.

La teoría del potencial de corrosión en sistemas acuosos, que ha sido desarrollada en detalle, puede ser fácilmente transferida a los procesos electroquímicos que ocurren en solventes orgánicos. Por lo tanto, la teoría del potencial mixto es aplicable a estos casos sin limitaciones. De todas formas, es imposible llevar a cabo una discusión cuantitativa de los valores de los potenciales de corrosión obtenidos en estos sistemas.

En cuanto al conocimiento del comportamiento corriente-potencial para los sistemas orgánicos, también presenta algunas limitaciones que deben ser tenidas en cuenta a la hora de examinar los resultados. La reproducibilidad de las mediciones es pobre; la baja

conductividad de los electrolitos induce a menudo ciertas restricciones (es necesario separar la componente óhmica del potencial aplicado), y no siempre es posible la comparación de los potenciales obtenidos en diferentes solventes (debido a la inexistencia de una escala universal de potenciales para todos los solventes, incluida el agua)

Una ilustración del comportamiento activo-pasivo en solventes orgánicos es la curva de polarización anódica del titanio en soluciones metanólicas de NaCl (0,01N) con contenidos de agua entre 0,1 y 50 % en peso (figura 4.1). El material pasa de disolución activa a pasividad cuando el contenido de agua es superior al 4% en peso (Heitz, 1974). Para bajos contenidos de agua, el material sufre ataque intergranular, mientras que para mayores contenidos de agua, el material se pasiva, pero para potenciales más altos, sufre picado.

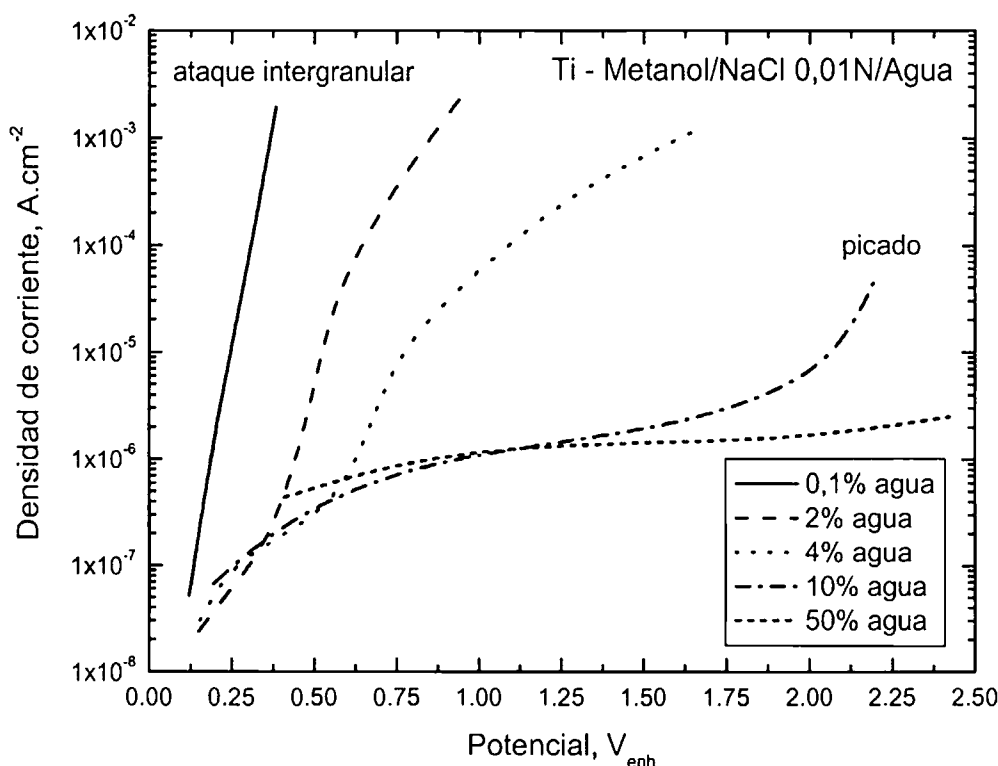


Figura 4.1. Curva de polarización anódica del titanio en soluciones metanólicas de NaCl (0,01N) con contenidos de agua entre 0,1 y 50 % en peso (Heitz, 1974).

Otro ejemplo importante de la acción del agua sobre los solventes orgánicos fue reportado por Meshcheyakova *et al.* (citado por Heitz, 1974) quienes en una solución no acuosa de HCl 20% en metanol observaron que el titanio exhibe una velocidad de corrosión

de 5 mm/año; cuando el contenido en agua está entre 4% y 6% ocurre picado (mostrando la coexistencia de zona pasiva y activa), mientras que se obtiene una pasivación completa para contenidos de agua entre 9% y 32%, donde la velocidad de corrosión es menor que 0,01 mm/año. Resultados similares fueron obtenidos por Mansfeld (1971) para titanio en soluciones de metanol/HCl. Este comportamiento también fue citado por Buhl (1973) quien encuentra que la velocidad de repasivación de aleaciones de titanio en soluciones de halogenuros en metanol se ve fuertemente influenciada por el contenido de agua.

Los datos de los potenciales de corrosión mostrados en la figura 3.3, con todas las limitaciones señaladas al respecto, muestran un comportamiento creciente del potencial de corrosión con el aumento del tamaño de la molécula de alcohol, tanto para el circonio como para el Zircaloy-4. Esto indicaría una tendencia de estos materiales a ser más nobles cuanto más grande es la cadena carbonada. También son consistentes los valores de potenciales de corrosión en presencia de agua, ya que a mayor contenido de la misma, mayor es el valor de dicho potencial, indicando la facilidad del proceso de pasivación pese al efecto del yodo en cuanto a su tendencia a romper químicamente la película pasivante de ZrO_2 .

El análisis de las reacciones parciales está basado en el mismo esquema que el empleado para el tratamiento de la corrosión en medios acuosos:

- a) Transporte de especies oxidantes hacia la interfase metal-solución.
- b) Reacciones electroquímicas en la interfase metal-solución.
- c) Transporte de los productos de reacción desde la interfase metal-solución.

Los pasos (a) y (c) de la secuencia de reacciones parciales están generalmente controlados por difusión. Ambos procesos están, por lo tanto, determinados por la viscosidad cinemática de los solventes y por los coeficientes de difusión de las especies activas. Los coeficientes de difusión están influenciados por el solvente a través de la viscosidad y el tamaño de la partícula transportada.

A menudo, la corrosión en presencia de pequeñas concentraciones de especies agresivas está controlada por transporte de materia. En muchos sistemas, en presencia de una serie homóloga de solventes, la velocidad de corrosión disminuye con el incremento de la longitud de la cadena carbonada; y esto puede ser explicado por el incremento de la viscosidad y la

disminución de los coeficientes de difusión de acuerdo con la relación de Einstein-Stokes (Taylor y Glasstone, 1952; Watts y McGee, 1976). Esto ocurre en, por ejemplo, la disolución de Zn, Fe y Ni en presencia de HCl 0,01N y LiCl 1N disueltos en diferentes alcoholes; o la corrosión de Fe en ácidos fórmico, acético, propiónico y butírico (Heitz, 1974). Otra explicación a este fenómeno está relacionada con el hecho de que existe impedimento estérico debido al incremento del grupo alquilo unido al carboxilo.

En el presente trabajo se determinó que tanto para el circonio como para el Zircaloy-4 y el titanio, al aumentar el tamaño de la molécula de solvente empleado, la velocidad de ataque intergranular disminuye (figuras 3.5, 3.7 y 3.8). En un principio se pensó que este hecho podría estar relacionado con diferencias en la velocidad de ataque en cada solvente. A fin de evaluar dicha hipótesis se midieron las velocidades de corrosión en monocristales (es decir, en ausencia de bordes de grano) y se encontró que, a pesar de que se observa cierta dispersión en las medidas (Tabla 3.1), la velocidad de corrosión es independiente del solvente empleado. Este hecho descarta la posibilidad de que las diferentes velocidades de ataque intergranular en los diversos alcoholes se deban a un efecto específico del solvente.

En la figura 4.2 se muestran los valores de velocidades de corrosión (en términos de densidad de corriente), correspondientes a los sistemas citados en la literatura (Heitz, 1974), sobre los que se han superpuesto los resultados correspondientes a la velocidad de corrosión de monocristales de circonio medidos en el presente trabajo, y a la del ataque intergranular del mismo material (tomando como base en todos los casos, la longitud del ataque luego de 24 hs de exposición al medio corrosivo). Si bien del análisis de la corriente de corrosión correspondiente a muestras policristalinas de circonio, donde sólo ocurre ataque intergranular, se infiere un efecto similar al informado en la literatura en cuanto a la disminución de la susceptibilidad a la corrosión a medida que aumenta el número de átomos de carbono en el solvente (debido a dificultades de impedimento estérico y/o difusión de las especies reactivas por el incremento en la viscosidad del medio); se encuentra que, cuando se analiza el comportamiento de monocristales de circonio, pese a la alta dispersión encontrada, se observa que su velocidad de corrosión es independiente del solvente empleado. La conclusión importante en este tópico, es que sólo se pone de manifiesto una diferencia en el comportamiento con los diferentes alcoholes, cuando se trata de ataque intergranular (donde la especie agresiva tiene que penetrar por entre los granos), ya que cuando el ataque se produce sobre superficies libres (monocristales), dicha diferencia desaparece.

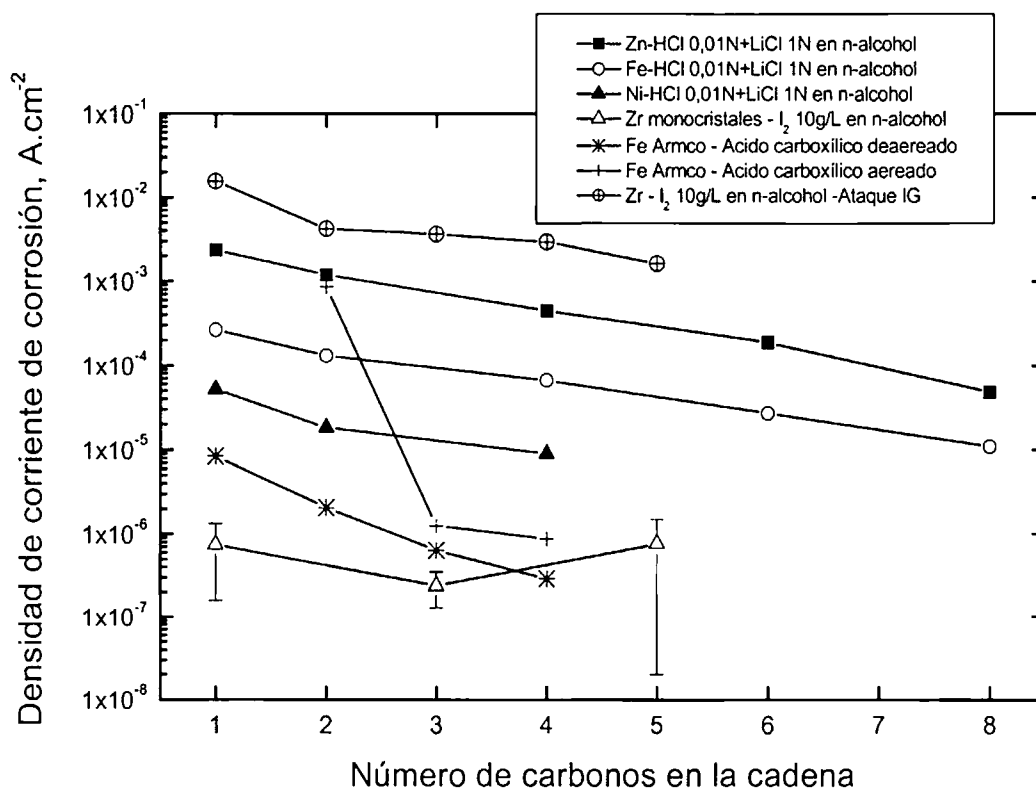


Figura 4.2. Velocidades de corrosión de Zn, Fe, Ni y circonio en especies agresivas disueltas en diferentes compuestos carbonados.

A efectos de determinar el mecanismo operante, se realizaron ensayos estáticos de ataque intergranular en función del tiempo para distintas concentraciones de yodo en metanol. Se determinó que se trata de un proceso difusivo, en el cual, independientemente de la concentración de yodo empleada, la penetración del ataque aumenta con la raíz cuadrada del tiempo (figura 3.10). Se puede concluir que el ataque intergranular en estos materiales en soluciones metanólicas se debe a disolución de los bordes de grano controlado por la difusión de yodo (Sedriks *et al.*, 1968; Sanderson y Scully, 1968; Powell y Scully, 1968; Menzies y Averill, 1968; Sedriks, 1969; Sedriks y Green, 1971; Simbi, 1996; Simbi y Scully, 1993 y 1997). Sin embargo, cuando se analizan dichas pendientes para soluciones 10g/L de yodo en los otros alcoholes (en los casos en los que se disponía de suficientes datos) se encuentra una clara tendencia a disminuir el valor de esta pendiente con el incremento de la longitud de la cadena carbonada (Tabla 4.1). Los resultados se representan en la figura 4.3. Esto pone de manifiesto que el proceso difusivo se ve dificultado, pues de no ser así todas las pendientes deberían ser igual a 0,5 (esta conclusión se fundamenta en el hecho de que la velocidad de corrosión en yodo disuelto en distintos solventes es la misma).

Tabla 4.1. Pendiente de las rectas log (longitud ataque intergranular) vs log (tiempo) en las distintas soluciones alcohólicas de yodo (10 g/L) para los tres materiales estudiados.

	Circonio	Zircaloy-4	Titanio
Metanol-yodo	0,60±0,08	0,42±0,04	0,53±0,05
Etanol-yodo	0,43±0,03	0,47±0,10	
Propanol-yodo	0,24±0,06	0,25±0,01	
Butanol-yodo		0,25±0,01	
Pentanol-yodo		0,27±0,07	
Octanol-yodo	0,27±0,24	0,16±0,14	

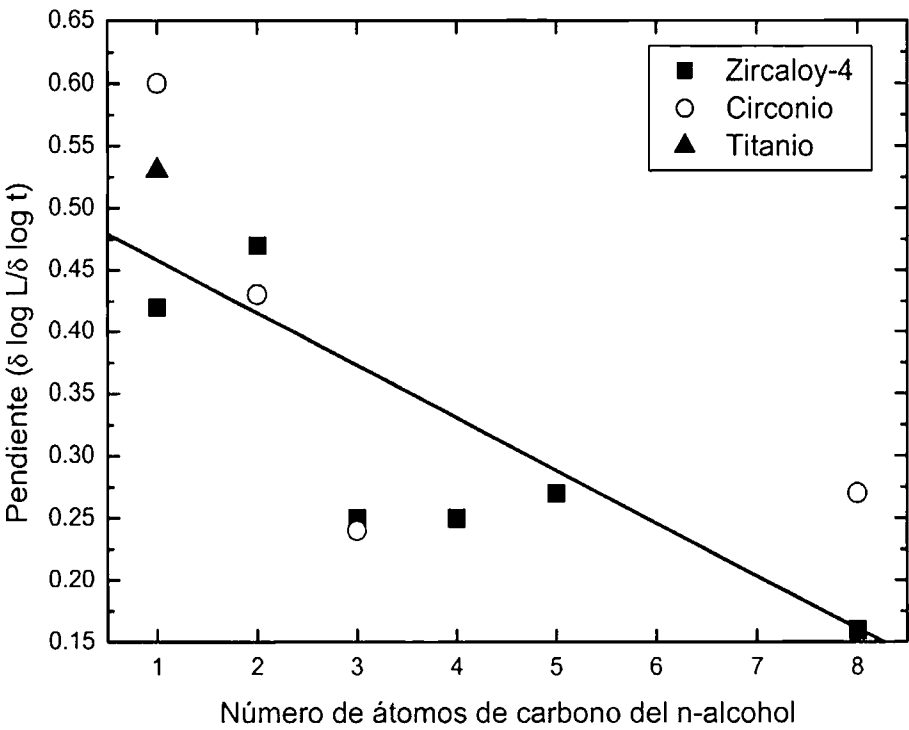


Figura 4.3. Pendiente de las rectas log (longitud ataque intergranular) vs log (tiempo) en las distintas soluciones alcohólicas de yodo (10 g/L) para los tres materiales estudiados.

Antes de retomar este tema y evaluar las razones por las cuales la velocidad de ataque intergranular disminuye al aumentar el tamaño de la molécula de solvente, es necesario realizar un breve resumen de la química de las soluciones de yodo en alcoholes.

4.1.2. Complejos de transferencia de carga o donador-aceptor

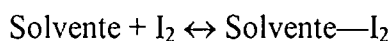
Es un hecho conocido desde hace muchos años que el color de las soluciones de yodo varía con la naturaleza del solvente: las soluciones del halógeno son de color violeta en solventes como hidrocarburos alifáticos o tetracloruro de carbono; mientras que en otros solventes, como por ejemplo alcoholes, cetonas, éteres y benceno, son de color marrón (Lachman, 1903).

El máximo de absorción en la zona del espectro visible de las soluciones de color violeta está localizado entre 520 y 540 nm, con un espectro similar al del yodo al estado vapor; mientras que las soluciones de color marrón tienen un máximo de absorción a menores longitudes de onda (460 a 480 nm). A su vez, la solubilidad y, fundamentalmente, la reactividad química del yodo es mayor en los solventes que dan soluciones de color marrón respecto de aquellos que dan soluciones violeta (Kleinberg y Davidson, 1948).

Por otra parte, las soluciones de color violeta se transforman en marrón cuando se les agrega solventes como éteres o alcoholes (solventes *activos*), mientras que las soluciones marrones se transforman en violeta durante un calentamiento, pero vuelven a su color marrón luego de ser enfriadas. Aunque la masa molecular del yodo en ambos tipos de solvente corresponde a una unidad diatómica, I_2 , se observa un decrecimiento anormal en el punto de fusión cuando se agrega una pequeña cantidad de solvente formador de soluciones marrones a una solución de color violeta (Bailar *et al*, 1973).

Se han formulado varias propuestas para explicar los diferentes colores de las soluciones de yodo: la presencia de partículas coloidales, la dimerización de la molécula de yodo, la solvatación de las moléculas o formación de asociaciones moleculares. Sin embargo, la formación de *complejos moleculares* sugerida inicialmente por Hildebrand y Glascock en 1909, fue demostrada categóricamente por Benesi y Hildebrand (1948 y 1949) a través de trabajos de espectroscopía visible y ultravioleta de soluciones de yodo en diferentes solventes. El punto más significativo de su trabajo, fue el descubrimiento de una banda de absorción muy intensa en la zona del ultravioleta, cercano a 300 nm, que no podía ser atribuida ni al solvente ni a la molécula de yodo libre. Estudiando los cambios de la intensidad de esta absorción con la concentración (empleando un solvente inerte), se demostró que dicha banda de absorción corresponde a un complejo 1:1 entre el yodo y el solvente, formado según la

siguiente reacción (Hildebrand y Glascock, 1909; Benesi y Hildebrand, 1948 y 1949; Ham, 1952):



Estos complejos, llamados originalmente de *transferencia de carga*, han visto modificado su nombre en pos de una explicación más amplia por el de *complejos donor-aceptor*. De acuerdo con la teoría de Mulliken, el complejo donor-aceptor en su estado basal, está representado por un híbrido en resonancia que recibe una pequeña contribución por parte de un enlace dativo originado por los electrones que aporta el donor, que pueden ser electrones del tipo Π provenientes de compuestos con enlaces múltiples (compuestos aromáticos, por ejemplo), o electrones del tipo n provenientes de compuestos que contengan átomos con pares electrónicos sin compartir (el oxígeno de los alcoholes o éteres, o el nitrógeno de aminas, por ejemplo) que son transferidos hacia orbitales no enlazantes del compuesto aceptor (halógenos, y en el presente caso, yodo en particular) (Mulliken, 1950; 1952; 1955a y 1955b).

A partir del descubrimiento de la existencia de estos complejos, se han llevado a cabo diferentes revisiones y monografías sobre el tema (Andrews y Keefer, 1961; Mulliken y Person, 1962; Prout y Wright, 1968; Bent, 1968; Bailar *et al.*, 1973 y Foster, 1976).

De dichas revisiones, surge que los complejos donor-aceptor más estudiados corresponden a los formados entre halógenos (cloro, bromo o yodo) o interhalógenos (cloruro de yodo, por ejemplo) con compuestos aromáticos (benceno y sus derivados) y compuestos que contengan oxígeno (alcoholes, éteres y cetonas). El objetivo de dichos estudios fue, por un lado determinar si las bandas de absorción encontradas en los espectros correspondían a las predicciones teóricas de la teoría donor-aceptor, y por el otro, el cálculo de las constantes de equilibrio correspondientes y diversos parámetros termodinámicos (energía libre, entalpía y entropía) relacionados con la formación de estos compuestos.

La constante de equilibrio K de formación del complejo tiene la forma:

$$K = \frac{[\text{complejo}]}{[\text{yodo}][\text{solvente}]}$$

donde, cuando las concentraciones de complejo, yodo y solvente se expresan en moles/L, se obtiene una constante K_c cuyas unidades son L/mol: sin embargo en algunos casos, es conveniente expresar la concentración del solvente en unidades de fracción molar, quedando de esa manera una constante K_n adimensional.

A continuación se efectuará una breve reseña de los escasos valores de constantes de equilibrio entre yodo y alcoholes disponibles en la literatura. El primer dato disponible surge del trabajo de Hildebrand y Glascock quienes, por medio de la técnica del descenso crioscópico, estudiaron el sistema yodo-etanol empleando tetracloruro de carbono (CCl_4) y disulfuro de carbono (CS_2) como solventes inertes. Las constantes de equilibrio obtenidas, K_c , fueron 1,23 L/mol y 1,26 L/mol, respectivamente, poniendo de manifiesto la independencia del solvente inerte empleado en la determinación de la constante.

Keefer y Andrews obtuvieron la constante K_c para los sistemas yodo-terpentanol en tetracloruro de carbono ($1,00 \pm 0,12$ L/mol), yodo-isopropanol en ciclohexano ($1,11 \pm 0,15$ L/mol) y yodo-terbutanol en ciclohexano ($1,44 \pm 0,09$ L/mol) determinando de esa forma el efecto de la acidez sobre el carácter dador del alcohol, siendo mayor la constante de equilibrio cuanto menos ácido es el alcohol correspondiente (Keefer y Andrews, 1953).

Este hecho se confirma con trabajos efectuados en sistemas yodo-ácidos orgánicos, donde se llega a la misma conclusión en cuanto a la relación existente entre la constante de equilibrio del complejo-constante de acidez del solvente (Andrews y Keefer, 1961).

De Maine (1957a, b y c) realizó estudios sistemáticos sobre complejos de yodo en diferentes solventes *activos*, y determinó valores de la constante de equilibrio, K_n , a 25°C igual a 4,65 para el sistema yodo-metanol (en CCl_4) y de 4,00 para el sistema yodo-etanol (en CCl_4). Como el autor trabajó a distintas temperaturas, también es posible a partir de sus trabajos, calcular la energía de activación de formación de los complejos.

Un trabajo posterior de Person y colaboradores, a través de refinadas técnicas espectroscópicas, concluye que los valores informados oportunamente por Hildebrand y Glascock están sobrestimados, y que los valores más probables de la constante de equilibrio

del sistema yodo-etanol son $0,96 \pm 0,05$ empleando n-heptano como solvente inerte, y $0,26 \pm 0,02$ empleando cloruro de metileno (Julien *et al.*, 1969).

A partir de los valores más confiables de la constante de equilibrio K_c del sistema yodo-etanol ($0,96 \text{ L/mol}$), es posible obtener el porcentaje de moléculas de yodo complejadas, respecto de la cantidad de yodo presente en el sistema, y este valor es aproximadamente igual a 94,3 %. El porcentaje debe ser levemente menor para el caso del sistema yodo-metanol; y mayor para los sistemas formados por el yodo y los alcoholes superiores empleados en el presente trabajo (1-propanol, 1-butanol, 1-pentanol y 1-octanol) ya que, como se dijo anteriormente, la constante de equilibrio aumenta conforme disminuye la acidez de los solventes complejantes.

Con lo expuesto se concluye que la especie activa (yodo molecular) que inducirá al fenómeno de ataque intergranular, debe ingresar a la fisura en propagación, no al estado libre, sino en forma de complejo con el alcohol empleado como solvente.

Una vez determinado que el yodo se encuentra mayoritariamente complejado en presencia de alcoholes, surge la necesidad de calcular el tamaño de cada uno de los complejos formados para poner de manifiesto el problema del impedimento estérico; y para ello se hará uso del *modelado molecular*.

Estos métodos computacionales involucran una variedad de métodos matemáticos que caen dentro de dos categorías según los principios físicos en los que se basan. Por una lado está la *mecánica molecular* que se basa en la mecánica clásica considerando a los átomos como partículas puntuales (dotadas de masa y carga) interactuando unos con otros mediante enlaces que se asimilan mayormente a resortes y por otro lado están los métodos de *estructura electrónica* que se basan en la aplicación de la mecánica cuántica a los sistemas electrónicos y moleculares.

Tanto la mecánica molecular como los métodos de estructura electrónica permiten calcular un conjunto básico de propiedades, cuyos exponentes más destacados son la **energía** de un determinado arreglo de núcleos (conformación de una molécula), la **geometría óptima** de un sistema molecular (el arreglo geométrico de los núcleos considerados que brinde la energía más baja por el método de cálculo empleado) y otras propiedades moleculares (no

todas ellas para todos los métodos) como ser las **frecuencias vibracionales** y el **momento dipolar**.

Los distintos métodos dentro de la mecánica molecular se diferencian por el tipo de ecuaciones que definen cómo varía la energía potencial de una molécula con la geometría de sus átomos componentes; por el tipo de los átomos, entendiéndose por ello las características que definen a un átomo de número atómico dado en el entorno molecular en que se encuentre (por ejemplo, un oxígeno unido con un doble enlace a un carbono es distinto a uno unido a través de un enlace simple), y por el conjunto de parámetros que ajustan las ecuaciones mencionadas. Estos tres componentes constituyen lo que se conoce como el **campo de fuerza** y definen completamente un método de mecánica molecular.

Los métodos de estructura electrónica emplean la mecánica cuántica en lugar de la mecánica clásica para estudiar el comportamiento de núcleos y electrones (y no sólo de los núcleos como ocurre en los métodos de mecánica molecular) que se consideran como partículas puntuales con carga y masas fijas e invariables, interactuando según la ley de Coulomb. Los métodos de estructura electrónica se dividen en dos grupos principales: los *ab-initio* y los semiempíricos en función de que no se usen más que las constantes atómicas fundamentales o se empleen datos experimentales para parametrizar parte de los cálculos. Todos los métodos de estructura electrónica se basan en el planteo y solución aproximada de la ecuación de Schrödinger.

Los cálculos más precisos efectuados por modelado molecular, son los que se llevan a cabo por métodos *ab-initio*. Sin embargo, la aplicación de estos métodos a los complejos de yodo es prácticamente prohibitivo por el tiempo que requiere una PC para trabajar con la gran cantidad de electrones presentes en el átomo de yodo. Otros métodos menos exigentes en cuanto a tiempo de cálculo, son los *semi empíricos*, puesto que los parámetros requeridos en ellos, son obtenidos a partir del ajuste de determinados resultados experimentales y requieren un tiempo relativamente corto de PC. En lo que respecta a complejos de yodo en alcoholes, en la literatura se encuentran únicamente resultados de modelado de complejos de yodo con metanol y etanol obtenidos por la aplicación de un método semiempírico denominado INDO SCF (*incomplete neglected differential overlap, self-consistent field*) (Khan, 1992). En dicho trabajo se han calculado las longitudes y los ángulos de enlace de dichos complejos, y los resultados se muestran en la Tabla 4.2.

En el presente trabajo, y para abaratar aún más el tiempo de cálculo, se han modelado los complejos de yodo con los diferentes alcoholes, utilizando para ello el método de *mecánica molecular* y empleando un campo de fuerzas denominado MM+. Para este modelado se ha utilizado un software comercial denominado Hyperchem 5.02 para Windows con la extensión ChemPlus que permite mejores visualizaciones de los resultados. Para determinar la validez de los resultados obtenidos, luego del modelado se compararon los resultados de longitudes y ángulos de enlace de los complejos metanol-yodo y etanol-yodo con los informados en la literatura (Tabla 4.2).

Tabla 4.2. Comparación de longitudes (en Angstroms) y ángulos (en grados) de enlace en los complejos metanol-yodo y etanol-yodo, calculados por dos métodos de modelado molecular.

Complejo	Enlace o ángulo	Dato INDO SCF (Khan, 1992)	Dato MM+
Yodo-Metanol	I—I	2,88 A	2,66 A
Yodo-Metanol	O—I	2,10 A	2,00 A
Yodo-Metanol	O—H	1,02 A	0,94 A
Yodo-Metanol	C—O	1,39 A	1,41
Yodo Metanol	C—H	1,10 A	1,11
Yodo-Metanol	O—I—I	178°	179°
Yodo-Metanol	C—O—H	107°	107,6°
Yodo-Etanol	I—I	2,88 A	2,66 A
Yodo-Etanol	O—I	2,09 A	2,00 A
Yodo-Etanol	O—H	1,02 A	0,94 A
Yodo-Etanol	C2—H	1,10 A	1,11 A
Yodo-Etanol	C—O—H	108°	107,2°

En las figuras 4.4 y 4.5 se muestran las longitudes y ángulos de enlace obtenidos con el método empleado en el presente trabajo para los complejos yodo-metanol y yodo-etanol, valores que se incluyen en la Tabla 4.2. De la comparación de los resultados obtenidos empleando ambos métodos (INDO SCF y MM+) se concluye que los errores cometidos con la aplicación del método de mecánica molecular con el campo de fuerzas MM+, son inferiores al 8% para las longitudes de enlace y del 1% para los ángulos de enlace.

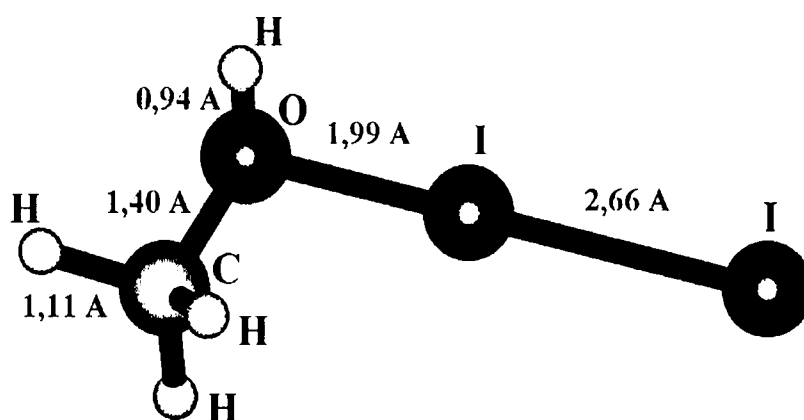


Figura 4.4. Complejo de transferencia de carga entre metanol y yodo, mostrando la distancia interatómica calculada por mecánica molecular.

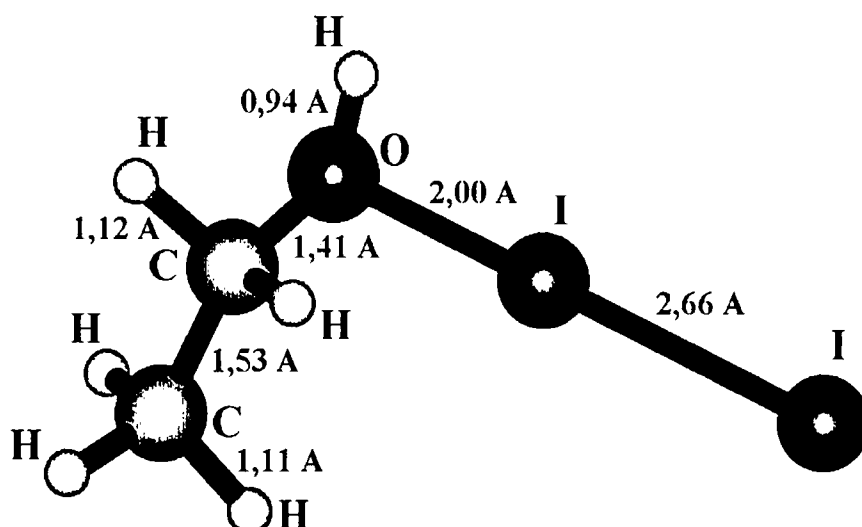


Figura 4.5. Complejo de transferencia de carga entre etanol y yodo, mostrando la distancia interatómica calculada por mecánica molecular.

Esto lleva a concluir que no se comete un error excesivo al utilizar este método, y por ese motivo, se modelaron todos los complejos yodo-alcoholes empleados en este trabajo, con la técnica mencionada y los resultados de las longitudes promedio de cada complejo se muestran en la figura 4.6.

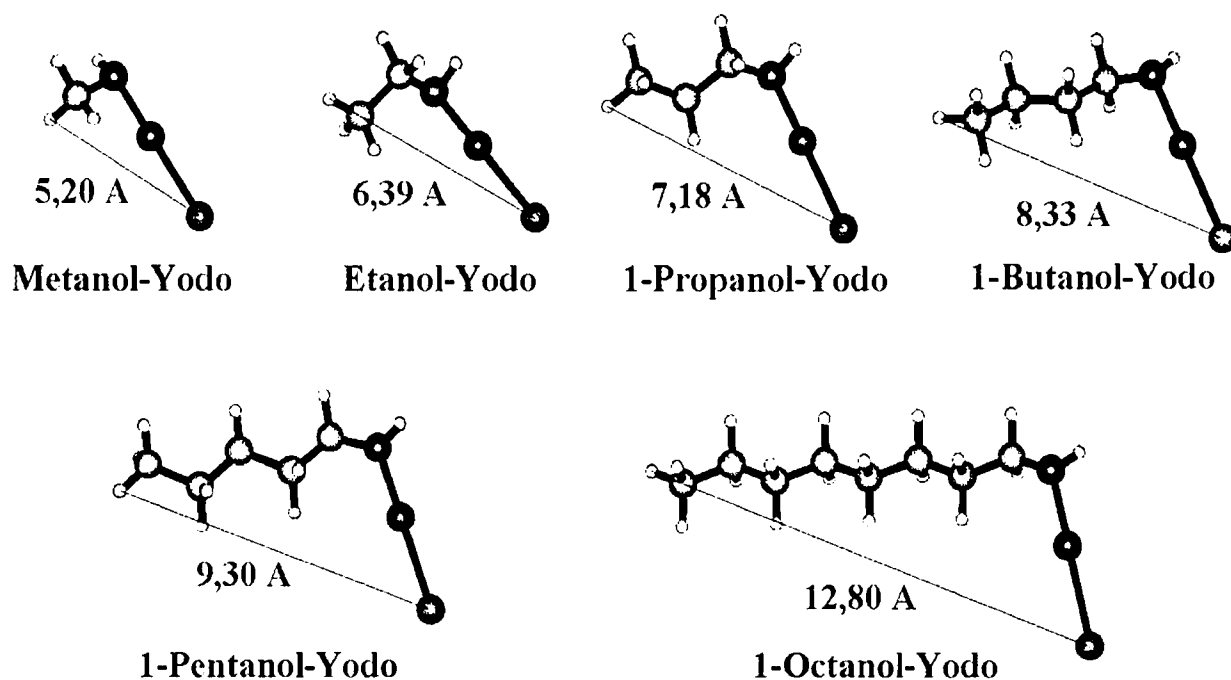


Figura 4.6. Máxima distancia entre átomos en los complejos de transferencia de carga entre 1-alcoholes y yodo, calculada por mecánica molecular.

Se puede apreciar que dicha longitud varía en forma monótona creciente al pasar del complejo yodo-metanol a yodo-1-octanol (de 5,20 Angstroms a 12,80 Angstroms).

Con los valores aproximados de los tamaños de cada uno de los complejos alcohol-yodo, es factible calcular con la ayuda de la ecuación de Einstein-Stokes (Taylor y Glasstone, 1952; Watts y McGee, 1976), el coeficiente de difusión efectivo de cada uno de estos complejos en su correspondiente solvente.

Einstein desarrolló una expresión para el coeficiente de difusión (D), que es el cociente entre la energía térmica promedio del medio ($k.T$, siendo k la constante de Boltzman y T la temperatura absoluta) y la fricción (f) entre el soluto y el solvente:

$$D = \frac{k.T}{f}$$

La fricción, es calculada a partir de la ecuación de Stokes, la cual predice para un soluto de forma esférica, una fricción entre este soluto y el solvente dada por:

$$f = 6.\pi.\eta.r$$

donde η es la viscosidad del solvente (dependiente de la temperatura) y r es el radio del soluto considerado como esfera. Combinando ambas ecuaciones, se obtiene que:

$$D = \frac{k.T}{6.\pi.\eta.r} \tag{4.2}$$

que es la conocida relación de Einstein-Stokes empleada frecuentemente para determinar coeficientes de difusión de especies iónicas, o radios efectivos de partículas que se mueven con movimientos Brownianos.

Como aproximación, se asume que las longitudes de complejos mostradas en la figura 4.6 corresponden al diámetro de una esfera que representa al complejo. En la Tabla 4.3 se muestran los valores de los radios de cada uno de los complejos, la viscosidad de los solventes empleados (Weast, 1973/4) y los correspondientes coeficientes de difusión calculados.

Tabla 4.3. Coeficientes de difusión de los complejos alcohol-yodo en solución del alcohol correspondiente.

Solvente	Viscosidad (cp) a 20°C	Complejo	Radio (m)	Coef. de difusión (m ² /s)
Metanol	0,597	Metanol-Yodo	2,6x10 ⁻¹⁰	1,38x10 ⁻⁹
Etanol	1,2	Etanol-Yodo	3,2x10 ⁻¹⁰	5,59x10 ⁻¹⁰
1-Propanol	2,256	1-Propanol-Yodo	3,6x10 ⁻¹⁰	2,64x10 ⁻¹⁰
1-Butanol	2,948	1-Butanol-Yodo	4,15x10 ⁻¹⁰	1,75x10 ⁻¹⁰
1-Pentanol	4,1	1-Pentanol-Yodo	4,65x10 ⁻¹⁰	1,13x10 ⁻¹⁰
1-Octanol	10,6 (a 15°C)	1-Octanol-Yodo	6,4x10 ⁻¹⁰	3,16x10 ⁻¹¹

Los resultados se muestran en la figura 4.7, donde se puede observar la tendencia decreciente del coeficiente de difusión, el cual disminuye casi dos órdenes de magnitud con el incremento del tamaño de la molécula de solvente (y por ende, de complejo).

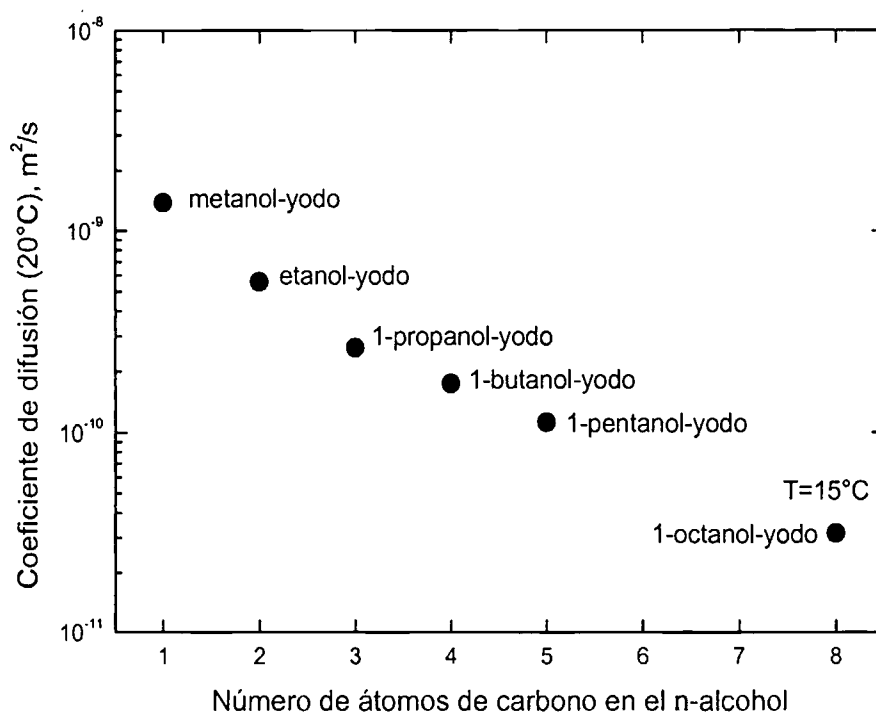


Figura 4.7. Coeficientes de difusión de los complejos alcohol-yodo en solución del alcohol correspondiente.

Por todo lo expuesto se demuestra que en soluciones de yodo en metanol, el ataque intergranular presenta control difusivo debido a que la longitud del ataque intergranular aumenta con la raíz cuadrada del tiempo. En el resto de las soluciones, si bien el coeficiente de difusión disminuye con el aumento de la cadena carbonada, el hecho de que las pendientes sean menores que 0,5 es indicativo de que existe otro fenómeno que limita la difusión. Este fenómeno es el impedimento estérico que dificulta la llegada del complejo yodo-alcohol al sitio de reacción. Este fenómeno es similar al citado por Mori *et al.* (1966) para titanio y circonio en soluciones de HCl disuelto en diversos alcoholes, quienes encontraron que la susceptibilidad al ataque intergranular disminuye conforme aumenta la masa molar de los alcoholes empleados como solvente.

4.2- CORROSIÓN BAJO TENSIÓN

La corrosión bajo tensión del circonio, su principal aleación, el Zircaloy-4, y del titanio, presenta en las soluciones alcohólicas de yodo características similares que pueden ser resumidas como se muestra a continuación:

- 1) Ruptura de la película protectora de óxido para iniciar la fisuración.
- 2) Fisuración con morfología intergranular en sus inicios.
- 3) Transición de la morfología de fisuración del tipo intergranular a transgranular.
- 4) Fisuración del tipo transgranular seguida de una rotura del tipo dúctil cuando el ligamento remanente está sometido a una tensión superior a la de rotura del material.

Este comportamiento del circonio y sus aleaciones parece ser común en una amplia variedad de sistemas (Cox, 1975; Farina, 2001 y Farina *et al.*, 2002a y b).

Es un hecho conocido que el circonio pertenece a una familia de elementos entre los que se incluyen al titanio y al aluminio, entre otros, que tienen una alta resistencia a la corrosión debido a la presencia en su superficie, de una película adherente y protectora de óxido (en este caso, ZrO_2). Debido a ello, tanto el metal como sus aleaciones permanecen protegidos en la mayoría de las condiciones oxidantes, neutras o débilmente reductoras. El titanio es severamente atacado en condiciones fuertemente reductoras o formadoras de complejos, mientras que el circonio se ataca en condiciones oxidantes en presencia de cloruro sufriendo picado. Debido a ello, es de esperar que la película de óxido de circonio (zirconia) formada naturalmente al aire, o durante los diversos tratamientos térmicos, sea protectora y para que la corrosión bajo tensión tenga lugar, es necesario primero romper, ya sea mecánica, química o electroquímicamente, dicha película de óxido. Por ejemplo, en un trabajo previo (Farina, 2001) se ha encontrado que para especímenes lisos de circonio y Zircaloy-4 (como los alambres empleados en este trabajo), en soluciones acuosas de halógenos, dicha ruptura se produce únicamente a potenciales por sobre el de picado. En tales condiciones se produce la rotura local de la película de óxido necesaria para la iniciación de la fisuración.

Sin embargo, existen otras instancias en las que, sin necesidad de formación de picaduras, también se produce corrosión bajo tensión. Por ejemplo, en soluciones de bromuro de potasio con el agregado de bromo (en esencia, una solución de agua de bromo), de yoduro de potasio en presencia de yodo, y de yoduro de potasio en presencia de ácido yodhídrico, también se produce corrosión bajo tensión del Zircaloy-4 sin necesidad de control externo del potencial (al potencial de corrosión, Speidel, 1971). Eso se debe al hecho de que la película de óxido de circonio, en presencia de medios fuertemente ácidos, tales como HCl o HI, como en presencia de halógenos, es inestable, se disuelve (Mellor, 1952; Pascal, 1963) y posteriormente induce al fenómeno de corrosión bajo tensión si el material se encuentra sometido a tensiones de tracción.

En todas las instancias de corrosión bajo tensión del circonio y sus aleaciones, se observa que el medio tiene un efecto directo sobre la película protectora de óxido disolviéndola o inestabilizándola de alguna u otra manera, como por ejemplo en presencia de halógenos puros o en soluciones que los contienen (Cox, 1972 y 1973a; Wood, 1972/73; Farina *et al.* 2001a), en ácido nítrico (Beavers *et al.*, 1981; Yau, 1983) o en presencia de metales líquidos o sales fundidas (Cox, 1972), por citar sólo algunos de los ejemplos más relevantes.

La película pasivante de óxido de titanio también puede ser desintegrada al ser expuesta a soluciones que contienen cloruros, en particular en presencia de solventes orgánicos que inhiben la reformación de la capa protectora (Mori *et al.*, 1966; Hardie, 1988). A pesar de que las aleaciones de titanio en general presentan muy buen comportamiento pasivo en metanol puro, pequeñas cantidades de cloruro rompen la pasividad y producen picado y ataque intergranular (Ambrose y Kruger, 1974). Dependiendo de la composición de la aleación y de la concentración de cloruro presente, la cantidad de agua necesaria para restaurar la pasividad varía entre 1 y 10 % en volumen (Levy y Seitz, 1969).

En el presente trabajo, la ruptura de la capa de óxido ocurre por la acción química de la molécula de yodo complejada con los respectivos alcoholes, donde se demostró que en estas condiciones la reactividad del yodo es mayor (Klcinberg y Davidson, 1948), lo que permite desestabilizar dicha película. En la literatura existen evidencias de ataque corrosivo por parte del yodo en ausencia de tensiones, el cual penetra la película de óxido formada al aire, aún cuando dicha película no sea rota mecánicamente (Cubicciotti *et al.*, 1978). En ausencia de

agua no ocurre la repasivación y el ataque progresa por los límites de grano, debido a la disolución del material. Llegado este punto es importante destacar que el mecanismo de corrosión intergranular de circonio y titanio en soluciones alcohólicas de yodo es desconocido. Podría deberse a un proceso de disolución química debido al desarreglo cristalográfico existente en los bordes de grano, o al ataque selectivo sobre alguna especie segregada en los mismos. De las observaciones realizadas en el presente trabajo no fue posible determinar esta cuestión. Se puede observar (figura 3.3) que para ambos materiales, circonio y Zircaloy-4, en las soluciones alcohólicas de yodo ensayadas, al aumentar el contenido de agua, el potencial de corrosión se hace más noble que en ausencia de agua, indicando la tendencia a pasivarse de estos materiales.

El estudio detallado de las superficies de fractura obtenidas en el presente trabajo revela que la fisuración siempre se inicia en forma intergranular y que, dado el hecho de que en los cortes metalográficos, en todos los casos, las fisuras observadas responden a la morfología intergranular, se presume que las velocidades de propagación de las fisuras intergranulares son mucho menores que las correspondientes a las fisuras transgranulares. Este fenómeno ya había sido observado por Hickman *et al.* (1969) para aleaciones de titanio en soluciones metanólicas de cloruros.

No es de extrañar la propagación inicial de fisuras del tipo intergranular, ya que como fue demostrado en este trabajo en todos los medios estudiados, ocurre ataque intergranular en ausencia de tensiones. Por lo tanto es de esperar que la fisuración con morfología intergranular en sus inicios corresponde a un fenómeno de ataque intergranular asistido por tensiones.

Con respecto al mecanismo mediante el cual avanza el ataque intergranular, surgen datos importantes del análisis de la literatura, que conducen a adoptar un mecanismo de disolución anódica. Por ejemplo, Cox (1975) observó una correlación directa entre el tiempo de fractura y la pérdida de peso en función del potencial para probetas de Zircaloy-2 en soluciones de yodo en metanol donde la fisuración es completamente intergranular, encontrando que los tiempos de fractura son menores cuanto mayor es la pérdida de peso sufrida por el material. Por otra parte, se menciona (Cox, 1972, 1975) que la penetración intergranular que se observa en yodo en metanol y en soluciones de ácido clorhídrico en

metanol, no requiere de la presencia de tensiones y que son ejemplos típicos de un proceso controlado por disolución anódica. La cantidad de material disuelto es relativamente pequeña, correspondiendo a una banda de aproximadamente 400 Angstroms para el Zircaloy-2 y algo menor para aleaciones Zr-Nb.

La penetración intergranular en sales fundidas a altas temperaturas es aparentemente similar en cuanto a que no son necesarias las tensiones, pero en este caso las tensiones internas generadas por la severa oxidación interna a lo largo de las paredes de las fisuras, es un factor que complica el análisis. La aplicación de tensiones en los medios mencionados más arriba, simplemente acelera la penetración intergranular en soluciones de yodo en metanol y en sales fundidas, aunque la textura del material presente algún efecto ya que existe cierta preferencia de ataque a lo largo de determinados límites de grano. Cox (1990) señala que para el caso particular de soluciones alcohólicas de yodo, la propagación intergranular de las fisuras está asociada a un proceso de pérdida de peso de los especímenes, proceso indicativo de que el mecanismo primario es la disolución de los límites de grano (la propagación intergranular en vapores de halógenos secos está asociado a la remoción de material desde los límites de grano en forma de halogenuros de circonio volátiles).

Otra evidencia que avala el hecho de que el ataque intergranular es debido a la disolución anódica es que en soluciones orgánicas conteniendo yodo o ácido clorhídrico, donde las fractografías muestran únicamente morfología del tipo intergranular, el tiempo de fractura aumenta con la polarización catódica, y disminuye con la polarización anódica (Cox, 1975 y 1990), y que la susceptibilidad al fenómeno es fuertemente dependiente del contenido de agua en la solución. Eso es debido a que la disolución anódica que produciría la propagación del ataque intergranular se ve desfavorecida por la presencia de agua ya que ésta incrementa la velocidad de repasivación de los especímenes.

Los resultados del presente trabajo muestran que, en el caso de circonio, la aplicación de un potencial anódico en soluciones de yodo en metanol incrementa la longitud del ataque intergranular (pág. 59 y 60) así como la cantidad de fisuras y granos desprendidos en las superficies laterales de los alambres (figuras 3.24 y 3.25). En el caso del Zircaloy-4, la aplicación de un potencial anódico no tiene efecto apreciable sobre la magnitud del ataque intergranular, pero se debe destacar que el tamaño de grano de este material es tan pequeño

que no permite medidas tan precisas como las obtenidas en circonio.

Por todo lo expuesto es posible concluir sin ambigüedades que la propagación con morfología intergranular, más que a un proceso de corrosión bajo tensión, corresponde a un proceso de ataque intergranular asistido por tensiones, donde la disolución de los bordes de grano juega un papel excluyente. Este comportamiento ya había sido establecido para titanio en diversas condiciones (Sedriks *et al.*, 1968; Sanderson y Scully, 1968; Powell y Scully, 1968; Menzies y Averill, 1968; Sedriks, 1969; Sedriks y Green, 1971; Simbi, 1996; Simbi y Scully, 1993 y 1997) y para Zircaloy-4 en soluciones de metanol/HCl (Hong *et al.*, 1990).

Un detalle interesante fue citado por Haney y Wearmouth (1969) para la fisuración del titanio en soluciones metanólicas de HCl. A medida que el contenido de agua se incrementa, también se incrementa el tiempo se fractura hasta llegar a inhibirse por completo la fisuración (figura 4.8). Los datos también sugieren que existe un umbral de concentración de especies agresivas (HCl en este caso) por debajo del cual el material no presenta susceptibilidad a la corrosión bajo tensión. Resultados similares fueron encontrados en el presente trabajo: para Zircaloy-4 se encontró que pequeñas cantidades de agua en soluciones de yodo en etanol facilitan la repasivación del material y disminuyen la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión. Con porcentajes de agua comprendidos entre 5 y 15% no se observa propagación transgranular y si bien dichos porcentajes no son suficientes para inhibir por completo el ataque intergranular, al menos lo minimizan. De hecho, el mejor inhibidor de la corrosión bajo tensión del Zircaloy en soluciones alcohólicas de yodo es el agua. A su vez se ha determinado que concentraciones de yodo en metanol menores o iguales a 10^{-2} g/L (4×10^{-5} M) inhiben por completo el fenómeno de corrosión bajo tensión, comportamientos similares al mostrado en la figura 4.8.

Luego de que la fisura ha penetrado en el material una cierta distancia, que depende del tamaño de la molécula de alcohol empleado como solvente (figuras 3.21 y 3.34), ocurre la transición a un modo de fisuración transgranular.

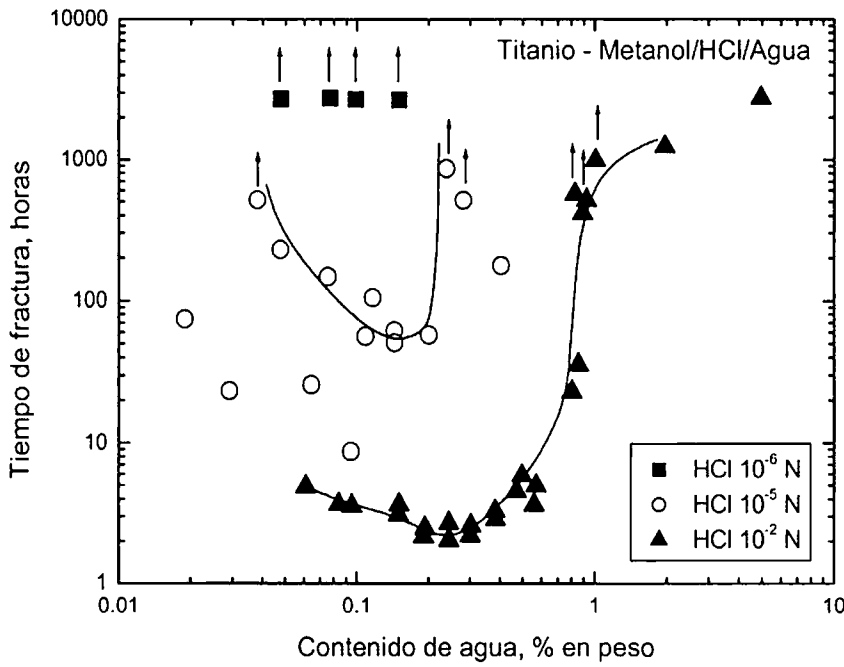


Figura 4.8. Corrosión bajo tensión de titanio en soluciones de metanol + diversos contenidos de HCl y agua (Haney y Wearmouth, 1969).

Para entender por qué ocurre esta transición de morfología se postula una explicación del tipo mecánico que asume que la fisuración comienza intergranularmente por un proceso de disolución (tal como fue explicado más arriba) y que luego progresa transgranularmente una vez que el factor de intensidad de tensiones (K_I) en la punta de la fisura crecida intergranularmente, excede un valor crítico (Cox, 1972 y 1990b; Schuster y Lemaignan, 1989). Esto está avalado por el hecho de que cuando el valor del factor de intensidad de tensiones es muy bajo como para que ocurra la transición, la fisura sigue propagándose en forma completamente intergranular. El valor de K_I está relacionado con la tensión en la punta de la fisura (σ) y la longitud de la misma (a) a través de la expresión:

$$K_I \propto \sigma \cdot \sqrt{a} \quad (4.3)$$

De ser así, para el caso de las soluciones metanólicas, donde los ensayos duran unos pocos minutos, σ no llega a ser muy alta, pero dado que la velocidad de ataque intergranular en este medio es elevada, la penetración intergranular es importante, de forma tal que se alcanzaría el valor de K_I crítico con altos valores de a y bajos valores de σ . El caso opuesto ocurre en solución de 1-pentanol o 1-octanol, donde la profundidad de ataque intergranular es

pequeña pero los ensayos tienen una mayor duración permitiendo alcanzar altos valores de σ en el fondo de la fisura. En este último caso, el K_I crítico se obtiene de considerar grandes σ y longitudes de fisura pequeñas. Este planteo justificaría por qué en solución de metanol se encuentra una extensa región de fisuración intergranular antes del pasaje a transgranular, mientras que en solución de 1-pentanol o 1-octanol, la región intergranular, luego de la cual se produce la transición intergranular-transgranular, es mucho menor. En el presente trabajo se ha demostrado que la presencia de entallas induce fragilidad aún a las velocidades de deformación más altas.

Para llevar a cabo una comprobación cuantitativa de esta suposición se utilizó el modelo propuesto por Elices (1998) (Valiente y Elices, 1998) según el cual es posible calcular el valor del factor intensidad de tensiones (K_I) en la punta de una fisura (A) cuando ésta avanza desde el borde del alambre de diámetro D sometido a una carga P y tiene forma aproximadamente elíptica (con semiejes a y b), tal como se muestra en la figura 4.9a.

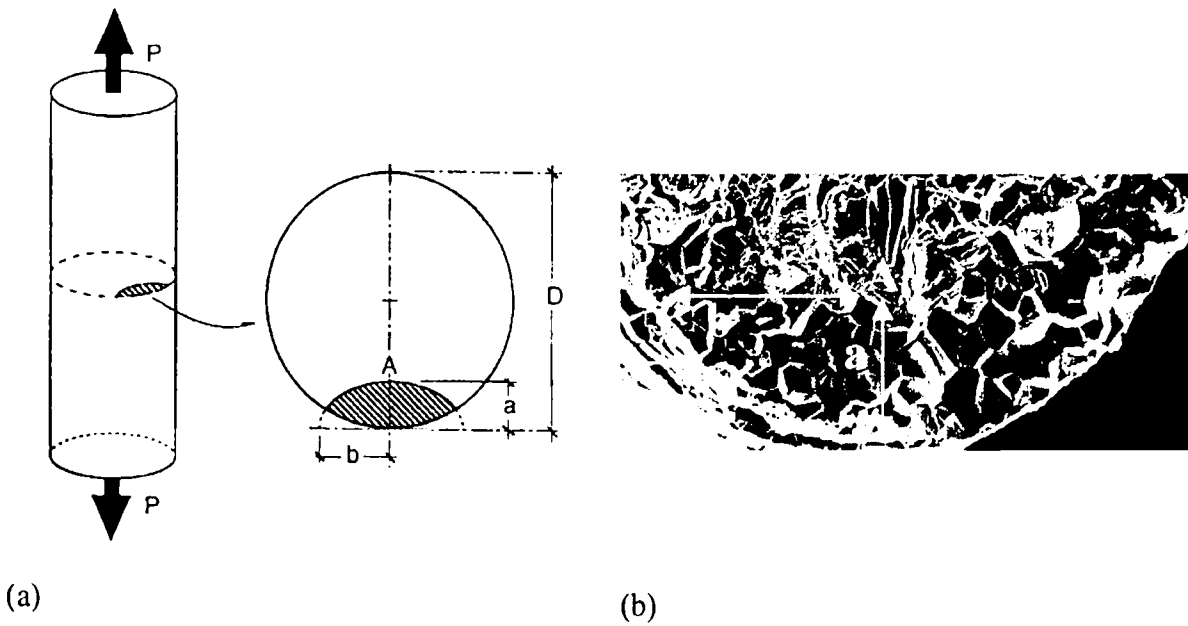


Figura 4.9. (a) Geometría y notación para la fisura según el modelo propuesto por Elices (1998). (b) Aplicación del modelo a los especímenes usados en el presente trabajo (b).

Para $b > a$, el máximo valor del factor intensidad de tensiones se alcanza en A y puede ser calculado a través de:

$$K_I = \frac{4.P}{\pi.D^2} \sqrt{\pi.a} \sum_{i=0, i \neq 1}^4 \sum_{j=0}^3 C_{ij} \left(\frac{a}{D} \right)^i \left(\frac{a}{b} \right)^j \quad (4.4)$$

donde los coeficientes C_{ij} se muestran en la Tabla 4.4.

Tabla 4.4. Valores de C_{ij}

C_{ij}	$j=0$	$j=1$	$j=2$	$j=3$
$i=0$	1,118	-0,179	-0,339	0,130
$i=2$	1,405	5,902	-9,057	3,032
$i=3$	3,891	-20,370	23,217	-7,555
$i=4$	8,328	21,895	-36,992	12,676

A bajas velocidades de deformación, donde se nuclean pocas fisuras, las superficies de fractura presentan un inicio de fisuración intergranular de aspecto similar al propuesto en el modelo de Elices. Por otra parte, para altas velocidades de deformación, en general, se observan numerosos inicios de fisuración sobre la superficie de fractura así como ocurre para soluciones 0,1 g/L de yodo en metanol (figura 3.59) y, en ese caso la aplicación del modelo de Elices es cuestionable. Algo similar ocurre para Ti, donde el ataque intergranular avanza mayormente en forma radial (figura 3.41) hacia el centro del alambre y la aplicación del mencionado modelo no es factible.

Por lo dicho anteriormente, sólo para Zircaloy-4 en soluciones de yodo en diversos alcoholes a bajas velocidades de deformación, es factible aplicar el modelo descrito (figura 4.9b). Luego, se calculó el factor intensidad de tensiones en la punta de la fisura crecida intergranularmente, en función del solvente empleado. Para ello se utilizó la ecuación (4.4), midiendo en cada caso sobre la superficie de fractura los valores de los semiejes a y b . La carga P aplicada se estimó de la siguiente manera: determinada la deformación a la ruptura (ϵ_{rupt}), y asumiendo que dicha deformación es prácticamente igual a la deformación existente en el momento que ocurre la transición intergranular-transgranular, se puede obtener la tensión correspondiente (σ_{rupt}) a través de la curva de carga. Luego, se calculó el área remanente (A_0) y la carga resulta $P = \sigma_{rupt} \cdot A_0$. Los resultados se muestran en la figura 4.10. En dicha figura se puede observar que el factor intensidad de tensiones calculado, y correspondiente a la transición entre la zona intergranular y transgranular, es aproximadamente igual en todos los solventes y su valor es cercano a $9 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$. Podemos concluir entonces que para que la transición intergranular-transgranular ocurra es necesario alcanzar un valor crítico de K_I .

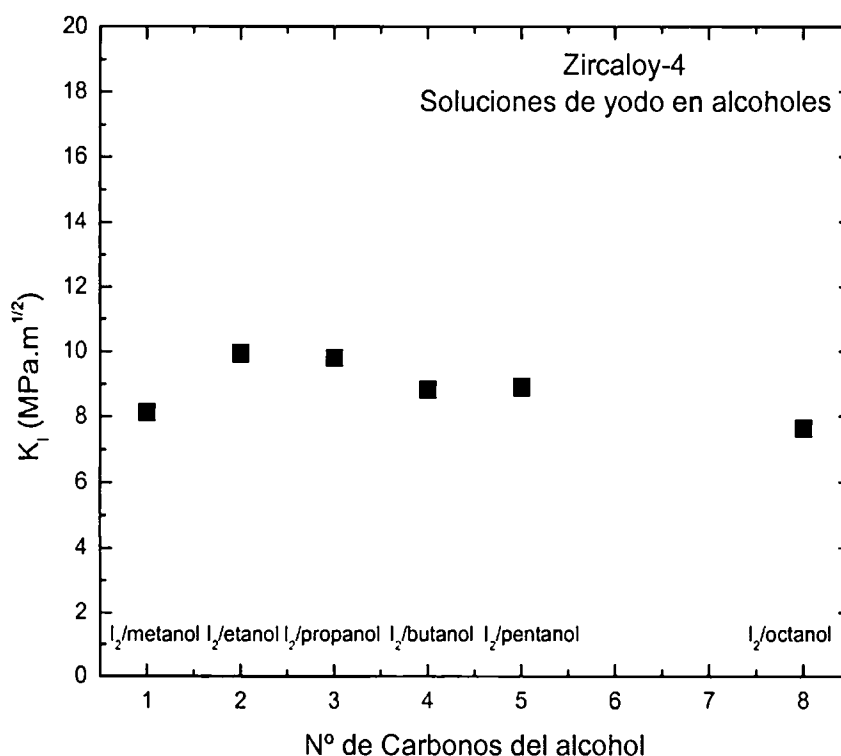


Figura 4.10. Factor intensidad de tensiones en la punta de la fisura crecida intergranularmente para Zircaloy-4 en soluciones de yodo en diversos alcoholes. La transición intergranular-transgranular ocurre para un valor de K_I cercano a $9 \text{ MPa.m}^{1/2}$.

En ensayos de tracción de aleaciones fcc no es necesario superar un valor crítico del factor intensidad de tensiones para iniciar la fisuración, por el contrario, la fisuración comienza al iniciarse la tracción. Esto es debido a que, tal como se demostró experimentalmente (Meletis y Hochman, 1986), en estos materiales las fisuras pueden propagarse tanto en la familia de planos $\{100\}$ (que involucra 3 planos) como en la familia de planos $\{110\}$ (6 planos) y $\{111\}$ (4 planos) (figura 4.11). A pesar de que las fisuras siempre se propagan en una dirección perpendicular a la dirección de tracción, la gran cantidad de planos disponibles para que la fisura se propague (13 en total) hace que no exista ninguna limitación mecánica a la propagación de las mismas.

Por el contrario, en los materiales de estructura hcp las fracturas por corrosión bajo tensión sólo pueden propagarse a lo largo de los planos basales, los cuales constituyen una única familia (Cox, 1990b) (figura 4.11). Luego, dado que las fisuras siempre se deben propagar en una dirección perpendicular a la dirección de tracción, es poco probable que la

fisura en su avance encuentre todos los granos del material adecuadamente orientados para que la fisuración avance por el plano basal. Por ejemplo, en la figura 4.12 se representan distintos granos de un material hcp con diferente orientación cristalográfica. Vemos que los granos 1 y 5 poseen el plano basal perpendicular a la dirección de tracción y en consecuencia la fisura podrá avanzar fácilmente a lo largo de ellos. Por otro lado, el grano 4 tiene una orientación cristalográfica claramente desventajosa para la fisuración dado que el plano basal es paralelo a la dirección de tracción. Finalmente, los granos 2 y 3 poseen orientaciones intermedias, lo cual implica que dependiendo de cuál sea la tensión resuelta sobre el plano basal fisurarán o no.

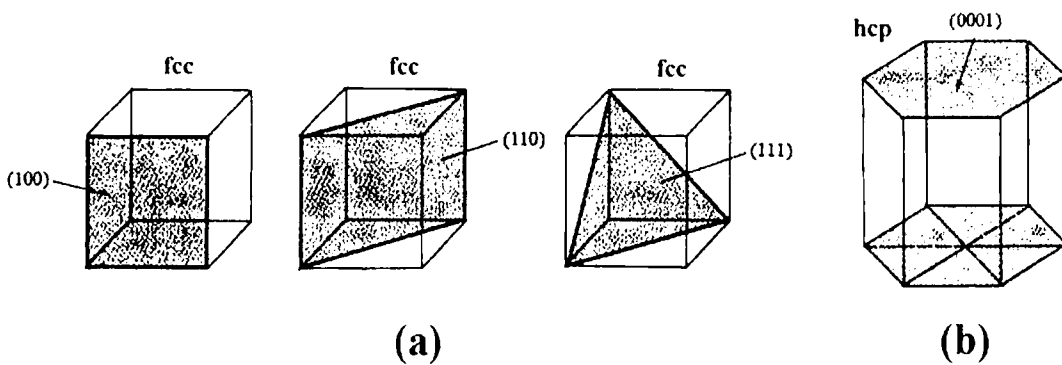


Figura 4.11. Familia de planos de fractura para la corrosión bajo tensión de
(a) materiales fcc y (b) materiales hcp.

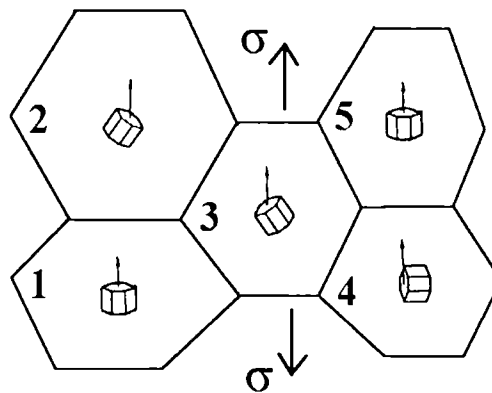


Figura 4.12. Esquema de la posible orientación cristalográfica de un material hcp policristalino.

De esta manera se demuestra que es necesario superar un valor crítico de K_I para iniciar la fisuración transgranular en materiales hcp ya que como fue esbozado en la página 52. La fisuración transgranular de estos materiales debe ocurrir por un mecanismo mixto de fractura

a lo largo de los planos basales y ruptura dúctil uniendo los planos basales entre sí. La tensión resuelta necesaria para la fractura a lo largo de los planos basales fue calculada por Haddad y Dorado (1994) y está comprendida entre 33 y 69 MPa aproximadamente (notar que estos valores son muy bajos comparados con el punto de fluencia del material, que es del orden de 300 MPa). Sin embargo, en una muestra policristalina no todos los granos estarán orientados de modo tal que la tensión resuelta sobre todos los planos basales sea suficiente para causar la fractura. Luego, el frente de fisuración puede “esquivar” estos granos mal orientados dejando zonas sin fisurar detrás de sí (Cox, 1990b). Al aumentar la tensión, estos granos sufren deformación plástica (dando el típico aspecto de *fluting*) hasta que se rompen en forma dúctil. Este proceso requiere de una alta energía y por dicho motivo es necesario superar un determinado valor del factor intensidad de tensiones que es el calculado en el presente trabajo.

Por otra parte, cabe destacar que el cociente entre la longitud de la zona transgranular y la zona intergranular es en todos los casos próximo a la unidad. Esto significa que si bien la penetración del ataque intergranular disminuye al aumentar la masa molecular de la molécula de solvente, la longitud de la zona transgranular también disminuye en la misma proporción. Esto lleva a deducir que, mientras la fisura se propaga intergranularmente, se va “acumulando información” respecto a cuánto puede propagarse la fisura transgranular. Esto puede ser explicado en base a dos propuestas: o lo que se acumula durante la propagación intergranular es hidrógeno, que posteriormente, y dependiendo de la cantidad acumulada, va a dar origen a una determinada longitud de fisuración transgranular (suposición que será descartada cuando se explique el por qué de la fisuración transgranular); o se está acumulando algún producto químico (probablemente tetrayoduro de circonio o titanio, según corresponda) de manera que cuando se alcancen las condiciones mecánicas para la fisuración transgranular, dará origen a una determinada longitud de fisuración transgranular dependiendo de la cantidad de tetrayoduro acumulado.

Por lo tanto, a partir de los resultados obtenidos en este trabajo y de los datos de la literatura, se concluye que la transición intergranular-transgranular se produce por un efecto mecánico (obtención de un valor crítico de K_{I1}), y que la cantidad de productos químicos acumulados determina la magnitud de la zona de propagación transgranular.

Por la información acumulada hasta el presente, se deduce que durante la fisuración con morfología transgranular, es cuando se produce el “verdadero” fenómeno de corrosión bajo tensión en los sistemas estudiados. Por este motivo, cualquier intento de explicación mecanística del fenómeno requiere conocer la velocidad de propagación de fisuras transgranular.

Una primera aproximación al valor de estas velocidades de fisuración transgranular se realizó a partir de los ensayos de tracción de Zircaloy-4 a distintas velocidades de deformación, a partir de los cuales fue posible obtener una cota mínima para la velocidad de propagación transgranular a altas velocidades de deformación (figura 3.80).

Luego, se realizaron ensayos de tracción lenta interrumpidos con el objeto de determinar el momento de la transición intergranular-transgranular. Pero se encontró que la determinación exacta de la velocidad de propagación transgranular requiere de una técnica más precisa que los ensayos interrumpidos llevados a cabo en el presente trabajo, ya que la fisuración transgranular es tan rápida que no permite su detección mediante la técnica de tracción a velocidad de deformación constante. Sin embargo, fue posible hallar nuevamente una cota mínima para dicha velocidad en cada uno de los materiales estudiados (Tabla 4.5).

Tabla 4.5. Cota mínima para la velocidad de fisuración transgranular en soluciones de yodo en metanol (en m/s) a bajas velocidades de deformación.

Material	Velocidad de propagación (m/s)
Circonio	$2,4 \times 10^{-6}$
Zircaloy-4	$1,04 \times 10^{-6}$
Titanio	$2,8 \times 10^{-6}$

En la literatura (Cox, 1975), se encuentran valores de velocidad transgranular de propagación de fisuras de Zircaloy-2 en solución 1% de yodo en metanol igual a $1,5 \times 10^{-4}$ m/s (*split rings*) y mayores que 5×10^{-6} m/s (especímenes tipo *double cantilever beam*). Estos valores están en concordancia con los resultados experimentales encontrados en el presente trabajo.

Llegado este punto es necesario hacer algunas consideraciones relacionadas con la validez de la técnica experimental empleada. Serebrinsky (2000) encontró que la técnica de tracción a velocidad de deformación constante (CERT: *constant elongation rate test*) es válida para la medición de velocidades de propagación de fisuras dentro de ciertos límites. Existe un límite inferior de detección de la técnica experimental (*LID*) dado por la mínima longitud de fisura que se puede medir con el microscopio óptico ($L_{f, \min}$, aproximadamente $7\mu\text{m}$) y el tiempo máximo de duración de un ensayo de tracción ($t_{\text{rupt, máx}}$, correspondiente al tiempo de duración de un ensayo en medio inerte para cada velocidad de deformación, $\dot{\epsilon}$). De esta manera se obtiene la mínima velocidad detectable:

$$LID = \frac{L_{f, \min}}{t_{\text{rupt, máx}}} = \frac{L_{f, \min}}{\epsilon_{\text{rupt}}(\text{medio inerte})} \dot{\epsilon} \quad (4.5)$$

Por otra parte, también existe un límite superior de detección (*LSD*). Las curvas de carga $\sigma - \epsilon$ en corrosión bajo tensión siguen aproximadamente la misma traza que en medio inerte, salvo que la ruptura puede ocurrir a valores menores de σ . Si la velocidad de deformación es muy baja, la tensión de ruptura puede valer inclusive un poco menos que $\sigma_{0.2}$. En estos casos la ruptura ocurre antes de que la fisura adquiera su máxima velocidad y en la práctica se encuentra que la velocidad así medida V_p es menor que la velocidad obtenida en ensayos de fractomecánica $V_{p, \text{fract}}$. Si en un dado sistema se está traccionando a una velocidad de deformación baja y la probeta rompe con una tensión remota del orden de $\sigma_{0.2}$, la deformación mínima que se alcanza es

$$\epsilon_{\min} \approx \epsilon(\sigma_{0.2}) \approx 0,5\% \quad (4.6)$$

donde se ha considerado la deformación plástica más la elástica. Esto impone un tiempo mínimo de ensayo ($t_{\text{rupt, mín}}$) que resulta en un límite superior de detección (*LSD*) para la velocidad de propagación de fisuras:

$$LSD = \frac{L_{f, \max}}{t_{\text{rupt, mín}}} = \frac{L_{f, \max}}{\epsilon / \dot{\epsilon}} = \frac{Diám / 2}{0,5\%} \cdot \dot{\epsilon} \quad (4.7)$$

donde se ha considerado que $L_{f\text{ máz}} = D/2$ para probetas cilíndricas de diámetro D . En estos casos la velocidad medida está limitada por la técnica y probablemente sea $V_p < V_{p, \text{ fract.}}$. De esta manera vemos que existe una ventana en el plano $V_p - \dot{\epsilon}$ dentro de la cual la técnica de tracción a velocidad de deformación constante (CERT) da valores que se pueden considerar como válidos y que son comparables con los obtenidos por fractomecánica. Se ha calculado la ventana de validez de mediciones en alambres de Zircaloy-4 de 1mm de diámetro y los resultados se muestran en la figura 4.13.

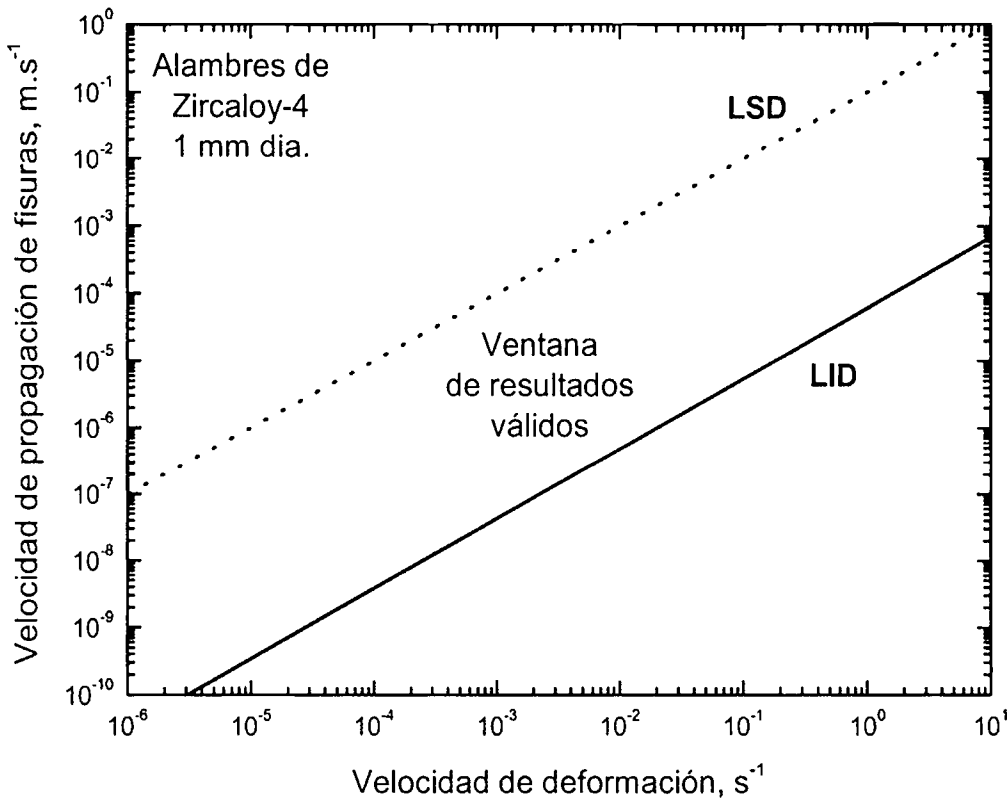


Figura 4.13. Ventana en el plano $V_p - \dot{\epsilon}$ dentro de la cual la técnica de tracción a velocidad de deformación constante CERT da valores válidos para el caso de Zircaloy-4.

LSD y LID: límites superior e inferior de detección de la técnica de tracción a velocidad de deformación constante.

En la figura 4.14 se representan las cotas mínimas de velocidad de fisuración transgranular encontradas en el presente trabajo, los límites de validez de la técnica utilizada y los datos de velocidad de fisuración encontrados en la literatura (Cox, 1975). De dicha figura se deduce que a partir de ensayos de tracción lenta no es posible obtener las velocidades de

propagación transgranular que desarrollan estos sistemas, dado que para velocidades de deformación del orden de 10^{-6} s^{-1} , por ejemplo, la máxima velocidad de fisuras medible (dada por el LSD) es aproximadamente $5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$, valor menor a las cotas mínimas obtenidas en el presente trabajo.

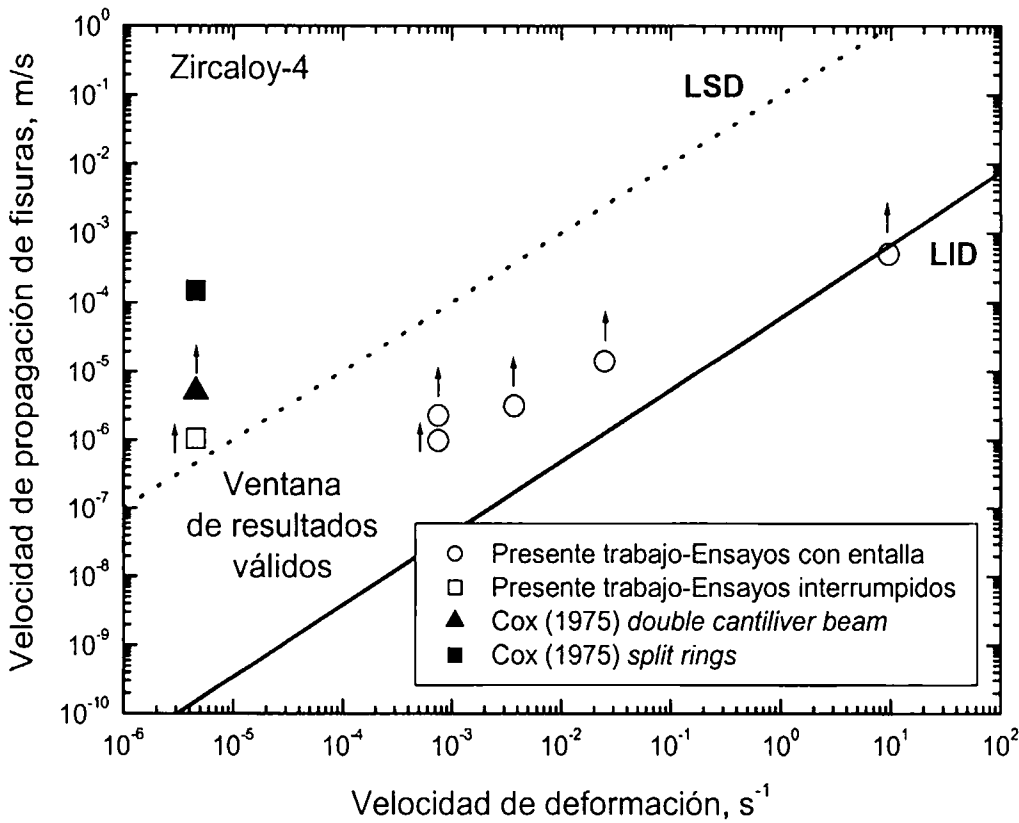


Figura 4.14. Velocidades de fisuración transgranular de Zircaloy-4 obtenidas en el presente trabajo y datos reportados en la literatura (Cox, 1975). Se muestran también los límites superior (LSD) e inferior (LID) de detección de la técnica de tracción a velocidad de deformación constante.

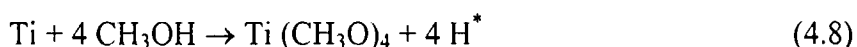
4.3- MECANISMOS DE CORROSIÓN BAJO TENSIÓN

Uno de los mecanismos postulados para explicar la corrosión bajo tensión de circonio y titanio es el de disolución anódica. Fue originalmente propuesto por Beck (1968, 1969, 1971) para explicar la corrosión bajo tensión de titanio en soluciones acuosas y también ha sido citado por otros autores para explicar la corrosión bajo tensión de aleaciones de titanio en soluciones de metanol/HCl (Levy y Seitz, 1969); para circonio en solución de metanol/HCl

(Elayaperumal *et al.*, 1971) y para Zircaloy-2 en solución metanol/yodo (Elayaperumal *et al.*, 1972/3).

Según este mecanismo, se postula que los escalones de deslizamiento al arribar a la superficie del material producen la ruptura de la película de óxido protectora. Si esta película no se repasiva rápidamente, se forma una hendidura activa a partir de la disolución localizada de dicha zona. Si esta zona activa es lo suficientemente localizada, puede iniciarse el proceso de propagación de la fisura. Todos estos fenómenos dependerán en forma importante de la cinética de repasivación y de la velocidad de deformación del material.

Debido a que la formación de la película de MeO_2 no es posible en un medio anhidro (o al menos la velocidad de su reformación es extremadamente lenta), es factible la disolución directa de los materiales en el medio orgánico. Según algunos autores, esta disolución (para el caso del titanio en metanol) se produce según:



donde H^* representa átomos de hidrógeno adsorbidos en el metal. El efecto del yodo en estos sistemas parece estar asociado a una competencia con trazas de O_2 y H_2O para prevenir la pasivación (Cox, 1977).

Sin embargo, el mecanismo de disolución anódica se enfrenta con la dificultad de que las velocidades de propagación de fisuras transgranular encontradas en el presente trabajo ($>2 \times 10^{-6}$ m/s) y las obtenidas a partir de la literatura ($1,5 \times 10^{-4}$ m/s), requieren densidades de corriente anódica extremadamente altas, del orden de 500 A/cm^2 , y su existencia no ha sido mostrada hasta el presente.

Un segundo mecanismo propuesto postula al hidrógeno absorbido como principal agente causante de la propagación de las fisuras (Gegel *et al.*, 1969; Scully y Adepoju, 1977; Hardie, 1988; Hollis y Scully, 1993a y b; Simbi y Scully, 1997). El hidrógeno, puede ser producido tal como se muestra en la ecuación (4.8). Asumiendo que la película pasivante en la punta de la fisura esté rota o en un estado de deficiente repasivación (debido, por ejemplo, a la acción deletérea del yodo), se produce la absorción de hidrógeno que impide el movimiento de dislocaciones, probablemente debido a la formación de núcleos de hidruros sobre los

planos de deslizamiento operativos. Esto produce la formación de una fisura por *clivaje* que se propaga hasta que es arrestada. Este modelo no es cuantitativo y no puede explicar los efectos de la concentración de especies agresivas, la velocidad de deformación y la temperatura, entre otros. Además la difusión de hidrógeno en la matriz de estos materiales es menor que las máximas velocidades de propagación obtenidas en un factor 100 y, para salvar esta discrepancia, se ha postulado el llamado “efecto de largo alcance”. Esto significa que el hidrógeno absorbido en la región de la punta de la fisura puede causar su propagación a mayores distancias a las cuales difunde (sin embargo, no ha sido ofrecida ninguna explicación adecuada respecto a cómo ocurre esto).

Por otra parte, en el presente trabajo se ha determinado la presencia de hidruros en el material; sin embargo, no se ha encontrado ninguna correlación entre éstos y el avance de la fisura. Tanto en titanio como en circonio se encuentra que el avance de las fisuras es independiente de la presencia de hidruros, pudiendo éstas atravesar a los hidruros sin desviar su propagación. Finalmente, cabe mencionar que la fragilización por hidrógeno ofrece una fractografía característica (Cox, 1990) aunque según algunos autores (Cox, 1979) los hidruros de circonio frágiles sí pueden actuar como iniciadores del proceso de corrosión bajo tensión. Según Cox (1978) se establece una pauta para distinguir entre una fractura por corrosión bajo tensión y una por fisuración retardada por hidruros (DHC) basado en la presencia de *fluting* y en la escala en que se da la fractura: si se da en escala menor que el tamaño de grano, corresponde a la fractura de las pequeñas plateletas de hidruro; mientras que una fractura en una escala del orden del tamaño de grano, corresponde a un fenómeno de corrosión bajo tensión. Esta última es la morfología obtenida en el presente trabajo.

Un tercer mecanismo para la explicación de la propagación transgranular de las fisuras en estos materiales está basado en el concepto de absorción selectiva de iones halogenuros (yoduro, en el presente caso) en la región tensionada del material en la punta de la fisura, y que conlleva a la disminución de la fuerza de enlace interatómica, que produce la ruptura del enlace y la consecuente propagación de la fisura. Sin embargo, cabe destacar que se llega a este mecanismo más por descarte de los mecanismos de fragilización por hidrógeno y disolución anódica que por evidencias a su favor (Cox, 1972 y 1990a; Jones, 1996). Cox, quien propuso este mecanismo estudió la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión de las aleaciones de circonio en soluciones de yodo en diversos solventes orgánicos y determinó que se pueden distinguir dos grupos de solventes: aquellos en los que la fisuración sólo se produce

sobre especímenes prefisurados y aquellos en los que la corrosión bajo tensión se produce sobre cualquier tipo de espécimen. Estos dos grupos se diferencian entre sí por el grado de estabilidad del complejo formado entre el yodo y dichos solventes, de lo que dependerá el grado de adsorción de la molécula de yodo sobre la superficie metálica (Cox, 1973b y 1975).

En lo que sigue aplicaremos el mecanismo de movilidad superficial (Galvele, 1987, 1990, 1995 y 2001) para explicar la corrosión bajo tensión de los materiales utilizados en el presente trabajo. El citado mecanismo (descrito en el capítulo 1) predice corrosión bajo tensión en aquellos casos donde, por la acción del medio sobre el metal o aleación, se forma un compuesto de bajo punto de fusión que acelera la movilidad superficial de las vacancias y que conduce al avance de las fisuras. Dicho mecanismo permite predecir la velocidad de propagación de fisuras, la cual viene dada por la siguiente ecuación:

$$V_p = D_s / L [\exp(\sigma a^3 / kT) - 1] \quad (4.9)$$

donde D_s es el coeficiente de autodifusión superficial, L es el camino de difusión de un adátomo o vacancia (típicamente 10^{-8} m), σ es la máxima tensión en el fondo de la fisura (habida cuenta de la poca deformación plástica que se encuentra en los procesos de corrosión bajo tensión, se la aproxima por el límite de fluencia del material), a es el diámetro atómico, k la constante de Boltzmann y T la temperatura en K.

En aquellos casos donde se forma un compuesto superficial sobre la aleación, se utiliza la siguiente ecuación empírica para determinar el valor de D_s :

$$D_s = A \exp(-30T_m/RT) + B \exp(-13T_m/RT) \quad (4.10)$$

donde R es la constante de los gases, T la temperatura en K, T_m el punto de fusión del metal en K, $A=740 \times 10^{-4}$ m²/s y $B=0,014 \times 10^{-4}$ m²/s. Asumiendo que los compuestos formados en el presente trabajo son ZrI₄ y TiI₄, cuyos puntos de fusión son 499°C y 150°C, respectivamente y que la temperatura de trabajo es igual a 20°C, se calculó el valor de D_s usando la ecuación (4.10). De las mediciones del punto de fluencia de los tres materiales a velocidades lentas de deformación (316 MPa para circonio, 280 MPa para Zircaloy-4 y 183 MPa para titanio) y conocido el valor del diámetro atómico del titanio (2,92 Å) y del circonio (3,20 Å), se puede

calcular la velocidad de propagación de fisuras usando la ecuación (4.9). Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.6.

Los valores de propagación de fisuras predichas por el mecanismo están en concordancia con los resultados obtenidos en el presente trabajo, dado que en todos los casos dichas velocidades son mayores que las estimadas a partir de los resultados obtenidos.

Tabla 4.6. Velocidades de propagación de fisuras (en m/s) de circonio, Zircaloy-4 y titanio en solución de yodo en metanol predichas por el mecanismo de movilidad superficial para velocidades lentas de deformación.

Material	Velocidad de propagación (m/s)
Circonio	$5,45 \times 10^{-5}$
Zircaloy-4	$3,96 \times 10^{-5}$
Titanio	$2,83 \times 10^{-2}$

Como se ha visto, el mecanismo de movilidad superficial involucra la tensión en la punta de las fisuras. Según Serebrinsky (2000), para ensayos de tracción lenta, es válido suponer que dicha tensión vale $\sigma_{0,2}$, pero a medida que aumenta la velocidad de deformación se inducen tensiones mayores en la punta de las fisuras, dado que aumenta la tensión remota aplicada. Para los casos de fisuración transgranular, la tensión aumentaría entre $\sigma_{0,2}$ a bajas velocidades de deformación y σ_{UTS} para altas velocidades de deformación. A altas velocidades de deformación, toda la probeta estaría bajo condición de fluencia generalizada, pero la deformación plástica cerca de la punta de la fisura no sería especialmente elevada sino que estaría afectada por la misma tensión macroscópica parecida a σ_{UTS} . Teniendo en cuenta la variación de la tensión de fluencia $\sigma_{0,2}$ y la tensión de ruptura σ_{UTS} con la velocidad de deformación para el Zircaloy-4 (Tabla 2.2), es posible calcular las velocidades de propagación predichas por el mecanismo de movilidad superficial para este material a distintas velocidades de deformación. Se obtiene una banda de resultados, en donde a bajas velocidades de deformación valen las predicciones realizadas a partir del valor de $\sigma_{0,2}$ y a altas velocidades de deformación se debe utilizar el valor de σ_{UTS} . Dichos resultados junto con las cotas mínimas obtenidas en el presente trabajo y los resultados de la literatura (Cox, 1975) se representan en la figura 4.14, en la cual se han omitido los límites de detección por simplicidad.

En la figura 4.15 se observa que, tal como se indicó anteriormente, para bajas velocidades de deformación, las cotas mínimas para las velocidades de propagación transgranular obtenidas en el presente trabajo están en concordancia con las predicciones del mecanismo de movilidad superficial. A su vez, los datos reportados por Cox (tanto la cota mínima medida a través de probetas tipo *double cantilever beam*, como el valor de velocidad de fisuras reportado para probetas tipo *split rings*), también están en concordancia con el mecanismo. Finalmente, encontramos que al aumentar la velocidad de deformación, las velocidades de propagación predichas por el mecanismo son mayores a las cotas mínimas medidas en el presente trabajo.

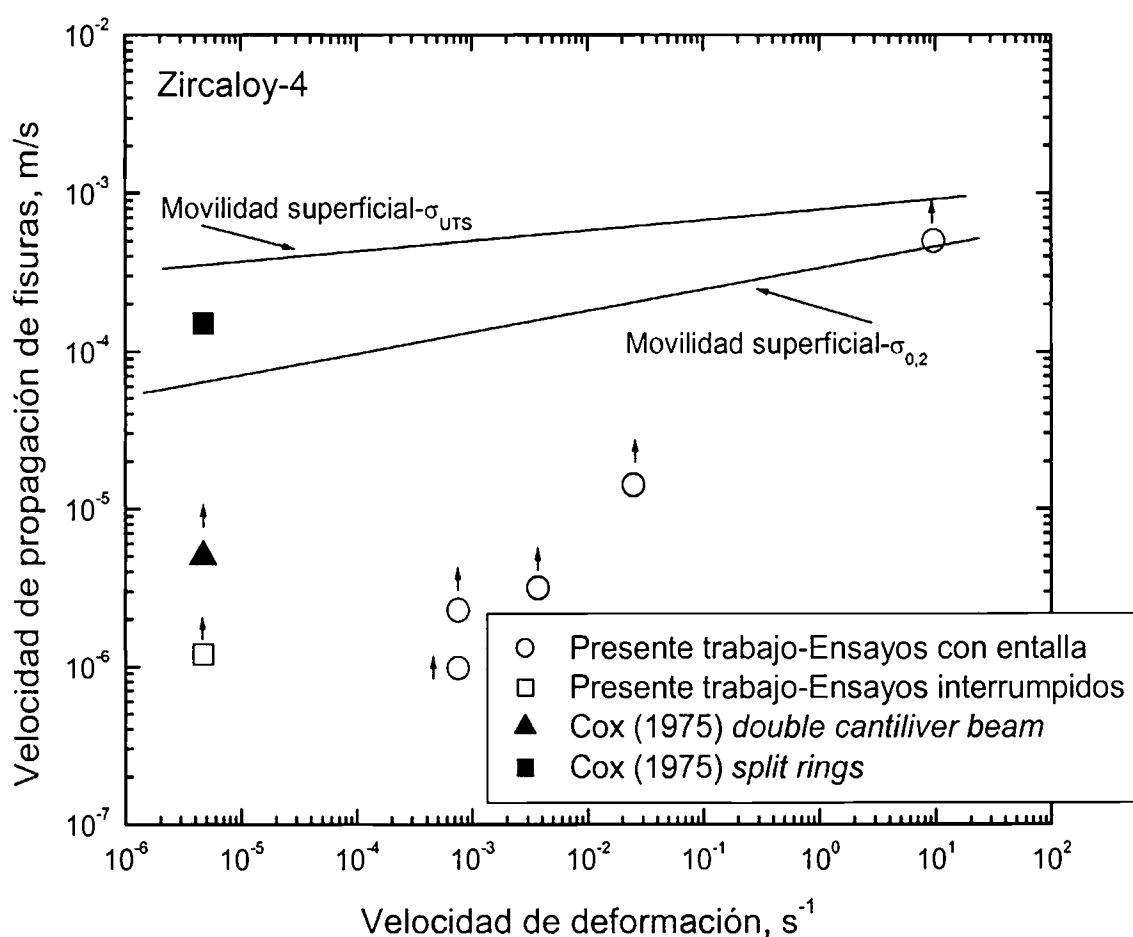


Figura 4.15. Velocidades de fisuración transgranular de Zircaloy-4 obtenidas en el presente trabajo, datos reportados en la literatura (Cox, 1975) y predicciones del mecanismo de movilidad superficial.

Las velocidades de propagación transgranular informadas en el presente trabajo (tanto las cotas mínimas calculadas, como los valores hallados en la literatura) corresponden a

soluciones de yodo en metanol, donde asumimos que el impedimento estérico no juega un rol preponderante, tal como se demostró al estudiar el fenómeno de ataque intergranular donde se encontró que en estas soluciones el control era difusivo (pendientes 0,5). Sin embargo, es de esperar que en soluciones de alcoholes superiores, el impedimento estérico limite la velocidad de propagación transgranular (así como ocurre en ataque intergranular) y que las velocidades predichas por el mecanismo de movilidad superficial sean superiores a las reales. En el presente trabajo esto no ha sido confirmado porque no ha sido posible determinar exactamente la velocidad de propagación transgranular. Se podrían haber realizado ensayos interrumpidos en diversos alcoholes (del mismo modo que se realizaron en metanol) pero sólo se habrían obtenido cotas mínimas para las velocidades de propagación en los distintos solventes.

La conclusión obtenida a partir del mecanismo de movilidad superficial en cuanto a que la especie activa o compuesto contaminante durante el proceso de corrosión bajo tensión del circonio y sus aleaciones en medios conteniendo yodo es el ZrI_4 , es consistente con los datos disponibles en la literatura (Peehs *et al.*, 1979; Hofmann y Spino, 1983).

Queda aún por resolver la manera de medir velocidades de fisuración transgranular en forma precisa que puedan ser contrastadas con las predicciones del mecanismo. Una posibilidad en este sentido sería utilizar la técnica de emisión acústica para detectar el momento exacto de la transición intergranular-transgranular (Cox, 1974); pero se debe tener en cuenta que si las predicciones del mecanismo de movilidad superficial se cumplen, el tiempo estimado para la propagación transgranular es de aproximadamente 6 segundos para circonio y Zircaloy-4 y de tan solo algunos milisegundos en titanio. Otra posibilidad sería realizar ensayos de fractomecánica en probetas prefisuradas, donde la fisuración es exclusivamente transgranular (Cox, 1975). En este caso también sería de importancia medir la energía de activación del proceso realizando ensayos a distintas temperaturas, dado que con probetas de fractomecánica prefisuradas el único modo de propagación es el “verdadero” fenómeno de corrosión bajo tensión.

CAPITULO 5

CONCLUSIONES

- 1) El circonio, el Zircaloy-4 y el titanio sufren ataque intergranular seguido de corrosión bajo tensión en soluciones de yodo en diversos alcoholes a temperatura ambiente.
- 2) La fisuración intergranular es debida a un proceso de ataque intergranular asistido por tensiones y controlado por la difusión del yodo. La disolución de los bordes de grano podría deberse a un proceso de disolución química debido al desarreglo cristalográfico existente en los límites de grano o al ataque selectivo sobre alguna especie segregada en los mismos.
- 3) La corrosión generalizada de monocristales de circonio en soluciones de yodo en diversos alcoholes es independiente del alcohol empleado. Sin embargo, la velocidad del ataque intergranular disminuye con el aumento del tamaño de la molécula de solvente empleado, en concordancia con un problema de impedimento estérico.
- 4) Pequeños contenidos de agua (entre 1% y 5 %) no son suficientes para inhibir el fenómeno de ataque intergranular, pero logran disminuir la susceptibilidad al mismo.
- 5) Cuando el ataque intergranular ha penetrado una determinada distancia en el material, se produce el verdadero fenómeno de corrosión bajo tensión que es de morfología transgranular.
- 6) La transición intergranular-transgranular ocurre una vez que el factor de intensidad de tensiones (K_I) en la punta de la fisura crecida intergranularmente, excede un determinado valor crítico (aproximadamente $9 \text{ MPa.m}^{1/2}$).
- 7) La existencia de un valor crítico del factor intensidad de tensiones está relacionada con el escaso número de planos de fractura que poseen los materiales de estructura hcp (una única familia de planos) en comparación con aquellos que poseen los materiales de estructura fcc (trece familias de planos), en los cuales las fisuras se inician al comenzar la tracción.

- 8) La susceptibilidad al fenómeno de corrosión bajo tensión, medida a través del porcentaje de deformación a la ruptura y la velocidad global de propagación de fisuras, está relacionada con el tamaño de la molécula de alcohol empleada. Este comportamiento está asociado a un problema de impedimento estérico, dado que al aumentar el tamaño de la molécula de alcohol, la susceptibilidad al fenómeno disminuye.
- 9) Si bien se ha determinado la presencia de hidruros en el material, no se ha encontrado ninguna correlación entre éstos y el avance de las fisuras. Se encontró que el avance de las fisuras es independiente de la presencia de hidruros, pudiendo éstas atravesar a los hidruros sin desviar su propagación.
- 10) Cualquier intento de explicación mecanística del fenómeno de corrosión bajo tensión requiere conocer la velocidad de propagación de fisuras transgranular.
- 11) Se encontró que la determinación exacta de la velocidad de propagación transgranular requiere de una técnica más precisa que los ensayos interrumpidos llevados a cabo en el presente trabajo, ya que la fisuración transgranular es tan rápida que no permite su detección mediante esta técnica. Sin embargo, fue posible hallar una cota mínima para dicha velocidad para cada uno de los materiales estudiados en soluciones metanólicas.
- 12) La velocidad de propagación del ataque intergranular es mucho menor que la correspondiente a la fisuración transgranular.
- 13) Las predicciones del mecanismo de movilidad superficial, asumiendo que los compuestos superficiales formados son tetrayoduro de circonio o tetrayoduro de titanio según el caso, están en concordancia con los resultados obtenidos. Sin embargo, en soluciones de alcoholes superiores, el impedimento estérico limita la velocidad de propagación transgranular (así como ocurre en ataque intergranular) y se espera que las velocidades predichas por el mecanismo de movilidad superficial sean superiores a las reales.

REFERENCIAS

- Aitchinson I. y Cox B., *Corrosion* **3**, 83 (1972).
- Alvarez M. G., Fernández S. A. y Galvele J. R., *Corros. Sci.* **42**, 739 (2000).
- Ambrose J. R. y Kruger J., *J. Electrochem. Soc.* **121**, 599 (1974).
- Andrews L. J. y Keefer R. M., *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **3**, 91 (1961).
- Bailar J. C., Emelius H. J., Nyholm R. y Trotman-Dickenson A. F., en *COMPREHENSIVE INORGANIC CHEMISTRY* Vol. 3, Pergamos Press (1973).
- Beavers J. A., Griess J. C. y Boyd W. K., *Corrosion* **36** (5), 292 (1981).
- Beck T. R., *J. Electrochem. Soc.* **115** (9), 890 (1968).
- Beck T. R., *J. Electrochem. Soc.* **116** (2), 177 (1969).
- Beck T. R., en *THE THEORY OF STRESS CORROSION CRACKING IN ALLOYS*, J. C. Scully Ed., NATO, Scientific Affairs Division (Bruselas) 64 (1971).
- Benesi H. A. y Hildebrand J. H., *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 2832 (1948).
- Benesi H. A. y Hildebrand J. H., *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 2703 (1949).
- Bent H., *Chem.Rev.* **68** (5), 588 (1968).
- Bianchi G. L. y Galvele J. R., *Corros. Sci.* **27**, 631 (1987).
- Bianchi G. L. y Galvele J. R., *Corros. Sci.* **36**, 611 (1994).
- Blackburn M. J., Smyrl W. H. y Feeney J. A., en *STRESS-CORROSION CRACKING IN HIGH STRENGTH STEELS AND IN TITANIUM AND ALUMINUM ALLOYS*, B. F. Brown Ed., Naval Research Laboratory, 278 (Washington D.C.) (1972).
- Blackburn M. J., Feeney J. A. y Beck T. R., en *ADVANCES IN CORROSION SCIENCE AND TECHNOLOGY* Vol. 3, M. G. Fontana y R. W. Staehle Eds., Plenum Press, 126 (New York-London) (1973).
- Buhl H., *Corros. Sci.* **13**, 639 (1973).
- Busby C.C., Tucker R.P. y McCauley J.E.; *J. Nucl. Mat.* **55**, 64 (1975).
- Cox B., *Corrosion* **28**, 207 (1972).
- Cox B., *Corrosion* **29** (4), 157 (1973a).

- Cox B., en ZIRCONIUM IN NUCLEAR APPLICATIONS, ASTM STP 551, American Society for Testing and Materials (Philadelphia) 419 (1973b).
- Cox B., *Corrosion* **30** (6), 191 (1974).
- Cox B., *Reviews on Coatings and Corrosion* **1** (4), 367 (1975).
- Cox B., *Corrosion* **33** (3), 79 (1977).
- Cox B., *Reports AECL* 6181 (1978).
- Cox B., en ZIRCONIUM IN THE NUCLEAR INDUSTRY (4th Conference), ASTM STP 681, American Society for Testing and Materials (Philadelphia) 306 (1979).
- Cox B., *J. Nucl. Mat.* **170**, 1 (1990a).
- Cox B., *J. Nucl. Mat.* **172**, 249 (1990b).
- Cubiciotti D., Howard S. M. y Jones R. L., *J. Nucl. Mat.* **78**, 2 (1978).
- De Maine P. A. D., *J. Chem. Phys.* **26**, 1189 (1957a).
- De Maine P. A. D., *J. Chem. Phys.* **26**, 1192 (1957b).
- De Maine P. A. D., *J. Chem. Phys.* **26**, 1199 (1957c).
- Diegle R. B. y Vermilyea D. A., *J Electrochem. Soc.* **122**, 180 (1985).
- Duffo G. S., en MOVILIDAD SUPERFICIAL EN LA CORROSIÓN BAJO TENSIÓN, Tesis Doctoral, FCEN-UBA (1990).
- Duffo G. S. y Galvele J. R., *Corros. Sci.* **28**, 207 (1988).
- Duffo G. S. y Galvele J. R., *Corros. Sci.* **30**, 249 (1990a).
- Duffo G. S. y Galvele J. R., en PROC. ENVIRONMENT-INDUCED CRACKING OF METALS, R. Gangloff y B. Ives Eds., NACE (Texas) (1990b).
- Duffo G. S. y Galvele J. R., *Corros. Sci.* **34**, 79 (1993a).
- Duffo G. S. y Galvele J. R., *Metall. Trans.* **24A**, 425 (1993b).
- Duffo G. S., Maier I. A. y Galvele J. R., *Corros. Sci.* **28**, 1003 (1988).
- Elayaperumal K., De P. K., y Balachandra J., *Corros. Sci.* **11**, 579 (1971).
- Elayaperumal K., De P. K., y Balachandra J., *J. Nucl. Mat.* **45**, 323 (1972/73).
- Elices M., en MECÁNICA DE LA FRACTURA APLICADA A SÓLIDOS ELÁSTICOS BIDIMENSIONALES, Departamento de Ciencias de Materiales, Escuela Técnica Superior de

Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos, Univ. Politécnica de Madrid, 6° Ed., (Madrid) 108 (1998).

Farina S. B., CORROSIÓN BAJO TENSIÓN DE CIRCONIO Y ALEACIONES EN SOLUCIONES DE HALOGENUROS, Tesis de Maestría, Instituto de Tecnología Prof. Jorge Sábató, UNSAM (Argentina) (2001).

Farina S. B., Duffo G. S. y Galvele J. R., *Materials Research* **5** (2), 107 (2002a).

Farina S. B., Duffo G. S. y Galvele J. R., enviado para su aceptación a *Corros. Sci.* (2002b).

Foster R., *Chem. Br.* **12**, 18 (1976).

Galvele J. R., *Corros. Sci.* **27**, 1 (1987).

Galvele J. R., *Corros. Sci.* **30**, 955 (1990).

Galvele J. R., *Corros. Sci.* **35**, 419 (1993).

Galvele J. R., MODERN ASPECTS OF ELECTROCHEMISTRY **27**, R. E. White *et al.* Eds., Plenum Press (New York), 233 (1995).

Galvele J. R., *J. Nucl. Mat.* **229**, 139 (1996).

Galvele J. R., *Electrochim. Acta* **45**, 3537 (2000).

Galvele J. R., en CHEMISTRY AND ELECTROCHEMISTRY OF STRESS CORROSION CRACKING: A SYMPOSIUM HONORING THE CONTRIBUTIONS OF R. W. STAEHLE, R. H. Jones Ed., TMS (Warrendale, Pa) 27 (2001).

Galvele J. R. y Duffo G. S., *Corros. Sci.* **39**, 605 (1997).

Gangloff, R.P., Graham, D.E. y Funkenbush, A.W.; *Corrosion* **35**, 316 (1979).

Garlick A. y Wolfenden P.D., *J. Nucl. Mat.* **41**, 274 (1971).

Garzarolli F., von Jan R. y Stehle H., *Atomic Energy Review*, **17** (1), 31 (1979).

Gegel H. L., Kirkpatrick H. B. y Swinning C. M., *Corrosion* **25** (5), 215 (1969).

Giordano M., Duffo G. S. y Galvele J. R., *Corros. Sci.* **39** (10-11), 1915 (1997).

Gjostein N. A., en SURFACES AND INTERFACES-I, J. J. Burke, N. L. Reed y V. Weiss Eds., Syracuse University Press (Syracuse) 271 (1967).

Haddad R. E., en CORROSIÓN BAJO TENSIONES DEL CIRCONIO Y DE SUS ALEACIONES EN PRESENCIA DE YODO, Comisión Nacional de Energía Atómica, CNEA-NT-14 (1980).

- Haddad R. E. y Dorado A. O., en ZIRCONIUM IN THE NUCLEAR INDUSTRY: TENTH INTERNATIONAL SYMPOSIUM, ASTM-STP 1245. A. M. Garde y E. R. Bradley, Eds., American Society for Testing and Materials (Philadelphia) 559 (1994).
- Ham J., *J.Chem.Phys.* **20**, 1170 (1952).
- Haney E. G. y Wearmouth W. R., *Corrosion* **25**, 87 (1969).
- Hardie D., ENVIRONMENTALLY-INDUCED CRACKING OF METALS, NACE 10, R. Gangloff y M. B. Ines Eds., National Association of Corrosion Engineers, 347 (Texas) (1988).
- Heitz E., en ADVANCES IN CORROSION SCIENCE AND TECHNOLOGY Vol. 4, M. G. Fontana y R. W. Staehle Eds., Plenum Press, 149 (New York-London) (1974).
- Hickman B. S., Williams J. C. y Marcus H. L., *J. Australian Institute of Metals* **14** (3), 138 (1969).
- Hildebrand J. y Glascock B. L., *J. Am. Chem. Soc.* **31**, 26 (1909).
- Hofmann, P., *J. Nucl. Mat.* **87**, 49 (1979).
- Hofmann P. y Spino J., *J. Nucl. Mat.* **114**, 50 (1983).
- Hollis A. C. y Scully J. C., *Corros. Sci.* **34** (5) 821 (1993a).
- Hollis A. C. y Scully J. C., *Corros. Sci.* **34** (5) 837 (1993b).
- Hong M. H., Pyun S. I., Chung S. U. y Kim J. S., *J. Nucl. Mat.* **173**, 7 (1990).
- Janz G. J., en REFERENCE ELECTRODES, THEORY AND PRACTICE. D.J.G. Ives y G.J. Janz Eds., Academic Press, New York and London, 207 (1961).
- Julien L., Bennet W. y Person W., *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 6915 (1969).
- Keefer R. M y Andrews L. J., *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 3561 (1953).
- Khan A., *J. Chem. Phys.* **96** (2), 1194 (1992).
- Kleinberg J. y Davidson A., *Chem. Rev.* **42**, 601 (1948).
- Knorr D. B. y Pelloux R. M., *Metall. Trans. A* **13A**, 73 (1982).
- Krcyns P.H., Spahr G.L. y Mc Cauley, J.E., *J. Nucl. Mat.* **61**, 203 (1976).
- Lachman A., *J. Amer. Chem. Soc.* **25**, 50 (1903).
- LeBas C. L. y Day M. C., *J. Phys. Chem.* **64**, 465 (1960).
- Levy M. y Seitz D. W., *Corros. Sci.* **9**, 341 (1969).

- Lynch S. P., *Acta metall.* **36** (10) 2639 (1988).
- Mansfeld F., *J. Electrochem. Soc.* **118** (9), 1412 (1971).
- Manfredi C., Maier I. A. y Galvele J. R., *Corros. Sci.* **27**, 887 (1987).
- Meletis E. I. y Hochman R. F., *Corros. Sci.* **26**, 63 (1986).
- Mellor J. W., A COMPREHENSIVE TREATISE ON INORGANIC AND THEORETICAL CHEMISTRY Vol. VII, Longmans, Green and Co. (1952).
- Menzies I. A. y Averill A. F., *Electrochim. Acta* **13**, 807 (1968).
- Mills K. *et al.* Eds., METALS HANDBOOK, vol.12, 9th Ed. FRACTOGRAPHY, ASM International 27 (1987).
- Montoto M. L. Duffo G. S. y Galvele J. R., *Corros. Sci.* **36** (10), 1805 (1994).
- Montoto M. L. Duffo G. S. y Galvele J. R., *Corros. Sci.* **43**, 755 (2001).
- Mori K., Takamura A. y Shimose T., *Corrosion* **22** (2), 29 (1966).
- Mulliken R. S., *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 600 (1950).
- Mulliken R. S., *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 811 (1952).
- Mulliken R. S., *J. Chem. Phys.* **23**, 397 (1955a).
- Mulliken R. S., *J. Phys. Chem.* **56**, 801 (1955b).
- Mulliken R. S. y Person W. B., *Ann. Rev. Phys. Chem.* **13**, 107 (1962).
- Pascal P., NOUVEAU TRAITE DE CHIMIE MINERALE, Tomo IX, Masson et C^{ie} Editcurs (1963).
- Pechs M., Garzarolli F., Hahn R. y Steinberg E., *J. Nucl. Mat.* **87**, 274 (1979).
- Powell D. T. y Scully J. C., *Corrosion* **24**, 150 (1968).
- Prout C. K. y Wright J. D., *Angew.Chem. Int. Ed.* **7**, 659 (1968).
- Rhead G. E., *Surf. Sci.* **22**, 223 (1970).
- Rebak R. B. y Galvele J. R., *Corros. Sci.* **29**, 1003 (1989).
- Rescalvo Santiago J. A., en CORROSIÓN Y PROTECCIÓN METÁLICAS vol. 1, S. Feliú y M. C. Andrade Eds., Colección Nuevas Tendencias, vol.15, CSIC (Madrid) 243 (1991).
- Rosenmabum, H.S., *Electrochem. Tech.* **4**, 153 (1966).

- Sanderson G. y Scully J. C., *Corros. Sci.* **8**, 541 (1968).
- Schuster I. y Lemaignan C., *J. Nucl. Mat.* **166**, 357 (1989).
- Scully J. C. y Adcipoju T. A., *Corros. Sci.* **17** (10), 789 (1977).
- Sedriks A. J., *Corrosion* **25** (5), 207 (1969).
- Sedriks A. J. y Green J. A. S., *J. of Metals* April, 48 (1971).
- Sedriks A. J., Green J. A. S. y Slattery P. W., *Corrosion* **24** (6), 172 (1968).
- Serebrinsky S. A., EFECTO DE LA VELOCIDAD DE DEFORMACIÓN SOBRE LA VELOCIDAD DE PROPAGACIÓN DE FISURAS DE CORROSIÓN BAJO TENSIÓN, Tesis Doctoral, Instituto Balseiro (2000).
- Serebrinsky S. A., Duffo G. S. y Galvele J. R., *Corros. Sci.* **41**, 191 (1999).
- Sidky P. S., *J. Nucl. Mat.* **256**, 1 (1998).
- Simbi D. J., *Corrosion Reviews* **14** (3-4), 343 (1996).
- Simbi D. J. y Scully J. C., *Corros. Sci.* **34** (10), 1743 (1993).
- Simbi D. J. y Scully J. C., *Corrosion* **53** (4), 298 (1997).
- Speidel M. O., STRESS CORROSION CRACKING OF ZIRCONIUM ALLOYS, capítulo preparado para ARPA-HANDBOOK ON STRESS CORROSION CRACKING (1971).
- Spurrier J. y Scully J. C., *Corrosion* **28** (12), 453 (1972).
- Taylor H. y Galsstone S., en A TREATISE ON PHYSICAL CHEMISTRY, D. Van Nostrand Company, Inc (New York) 517 (1952).
- Une K., *J. of Nuclear Science and Technology* **14**, 610 (1977).
- Valiente A. y Elices M., *Engineering Failure Analysis* **5** (3), 219 (1998).
- Vetter K. J., en ELECTROCHEMICAL KINETICS, Academic Press. New York, 392 (1967).
- Videm K. y Lunde L., *Annals of Nuclear Energy* **3**, 305 (1976).
- Watts R. O. y McGee I. J., en LIQUID STATE CHEMICAL PHYSICS, John Wiley & Sons, (New York) 109 (1976).
- Weast R. Ed., HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS, 54th Ed., CRC Press (Ohio) B-38 (1973/74).
- Wood J. C., *J. Nucl. Mat.* **45**, 105 (1972/73).

Wood J.C., *Nuclear Technology* **23**, 63 (1974).

Wood J.C., Surette B.A., London I.M. y Baird J., *J. Nucl. Mat.* **57**, 155 (1975).

Yaggee F. L., Mattas R.F.y Neimark L.A., *Trans. of the ANS* **30**, 199 (1978).

Yau T. L., *Corrosion* **39** (5), 167 (1983).

Yau T. L., en STRESS-CORROSION CRACKING, Materials performance and evaluation, Jones R. Ed., ASM International, 299 (Materials Park, Ohio) (1996).