



RG
061.3:
669:
620.193 (6)
Si 57
1971

C. N. E. A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
Nº	AÑO
1	1971

II simpósio sul-americano de corrosão metálica

associação brasileira de corrosão
instituto brasileiro de petróleo

8-12 Nov 1971, Rio de Janeiro

CORROSÃO SOB TENSÃO DO AÇO AISI 4340 EM ÁGUA DO MAR

04.71.14

SINOPSE

O trabalho apresenta os estudos do comportamento eletroquímico do aço AISI 4340 em água do mar. Para simplificar, usou-se a solução de NaCl 0,5N

Relacionou-se as curvas de polarização desse aço com sua suscetibilidade à corrosão sob tensão.

Traçou-se a curva de polarização anódica potenciostática do ferro de alta pureza (99,997%) verificando-se a sua igualdade com a do aço 4340.

Foram traçadas também curvas corrente x tempo a potencial constante, tanto para o ferro puro como para o aço.

Paralelamente, determinou-se a forma de propagação da ruptura da passividade do aço nêsse meio.

Finalmente foram medidos os tempos de ruptura em função dos potenciais eletroquímicos, tensionando-se o aço em sua região elástica, em presença de solução 0,5N de NaCl.

Os resultados obtidos indicam que o processo de corrosão sob tensão, em potenciais altos, está estreitamente ligado ao processo de corrosão por pite. A ruptura a potenciais baixos não parece estar ligada a nenhum processo de dissolução anódica do aço, e corresponderia à fragilização por hidrogênio.

José Rodolfo Galvele



Licenciado em Química pela Universidade Nacional de Buenos Aires (UNBA), em 1960. Doutor em Química, pela UNBA, em 1962 e Ph.D. pela Universidade de Cambridge, Inglaterra, em 1966.

Desde 1960 realiza trabalhos de pesquisa sobre corrosão no Departamento de Metalurgia da Comissão Nacional de Energia Atômica da Argentina, onde é atualmente chefe do Laboratório de Corrosão.

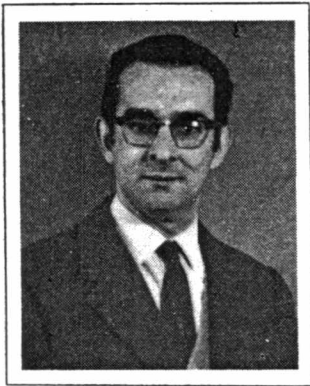
Trabalhos publicados: Corrosão do Alumínio em Água; Corrosão sob Tensão de Aço Inoxidável; Mecanismos de Corrosão Intergranular de Ligas Al-Cu; Corrosão em Tanques de Fermentação; Mecanismos de Corrosão sob Tensão de Ferro em Nitratos, de Aços de Baixa Liga em Água Salgada, de Al em Cloretos, etc.; Mecanismos de Corrosão por pite de Ligas de Al; Uso de Técnicas Potenciostáticas no Estudo de Corrosão; Efeitos da Deformação sobre o Comportamento Anódico dos Metais; etc.

Tem assistido a vários congressos internacionais, sendo atualmente membro do "Planning Committee of the 1st. International Conference on Localized Corrosion" a ser realizada em Williamsburg, Virgínia, EUA.

Leciona a disciplina Corrosão de Metais, no Curso Panamericano de Metalurgia, OEA-CNEA. Em agosto de 1970 proferiu um ciclo de conferências sobre Tópicos Modernos de Corrosão, no I.T.A., São José dos Campos, S.P.

Dirige atualmente sete trabalhos de pesquisa relacionados com corrosão sob tensão e por pite de metais,

É membro da Associação Química Argentina, do Centro Argentino de Corrosão, da "Corrosion and Protection Association" e do Comitê Internacional de Termodinâmica e Cinética Eletroquímica.



Carlos José Semino

(Buenos Aires, 12 de novembro de 1934)

Licenciado em química pela U.N.B.A. em 1960, com posteriores cursos de especialização sobre Corrosão, Espectrografia de Raios X e Metalurgia.

De 1961 a 1965 trabalhou no Laboratório de Desenvolvimento e Pesquisa da fábrica argentina de Alpargatas.

Em 1965 transferiu-se para a "Compãnia de Productos Conen" onde foi chefe do laboratório, ocupando a seguir a chefia do Departamento de Desenvolvimento da Houghton S.A. Nesse período dedicou-se ao desenvolvimento de pinturas anti-corrosivas à base de Zn e convertidoras.

Desde 1968 é pesquisador do Laboratório de Corrosão da Comissão Nacional de Energia Atômica da Argentina, dedicando-se ao estudo de corrosão sob tensão de aços de baixa liga.

É membro da Associação Química Argentina e do Centro Argentino de Corrosão.

1 — INTRODUCCIÓN

La corrosión bajo tensiones (Fig. 1) viene creando problemas ya desde el siglo pasado, cuando en 1870 en Inglaterra solamente se registraron cerca de 300 casos de explosiones de calderas debidas a este fenómeno (1). Desde entonces este tema fué motivo de numerosas revisiones (2, 3, 4), pese a lo qual el ingeniero que debe usar una nueva aleación sigue sin estar seguro si el material sufrirá corrosión bajo tensiones o no (5).

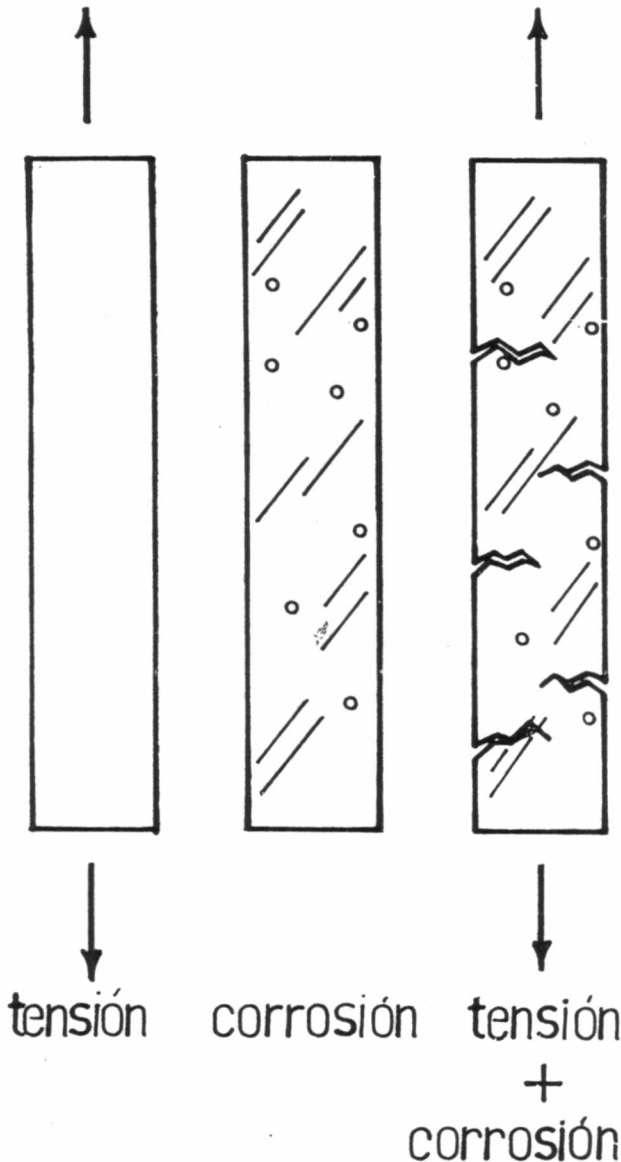


Fig. 1

Mears, Brow y Dix (6) propusieron en 1944 una teoría electroquímica de la corrosión bajo tensiones que tenía en cuenta la mayoría de los hechos conocidos hasta el momento. Sin embargo dicha teoría no llegaba a explicar claramente cómo era posible obtener un incremento de unas 10.000 veces en la densidad de la corriente en el fondo de las fisuras para que éstas se propaguen por disolución anódica. Posteriormente Keating (1) propuso un mecanismo según el cual las fisuras se propagaban por una sucesión de pasos de ataque electroquímico

y fractura mecánica. Este mecanismo fué posteriormente puesto en discusión por varios autores (2,7).

Edeleanu(8) observó que aplicando una corriente catódica era posible detener la corrosión bajo tensiones de aleaciones de aluminio-magnesio en cloruros. Del mismo modo Hoar y Hines (9, 10) encontraron que para el acero inoxidable, en cloruro de magnesio, bastaba una corriente catódica pequeña para detener la corrosión bajo tensiones. O sea que con una polarización de unos pocos milivolts en el fondo de las fisuras pasa del estado pasivo a una velocidad de disolución de casi 1 A/cm^2 . Ante la necesidad de explicar un aumento tan grande de corriente con una polarización pequeña, Hoar y Hines(9) (Fig. 2) propusieron un mecanismo de corrosión bajo tensiones según el cual en el fondo de las fisuras el metal sufre deformación en forma continua, y según dichos autores un metal en deformación se disolvería mucho más rápidamente que un metal estático.

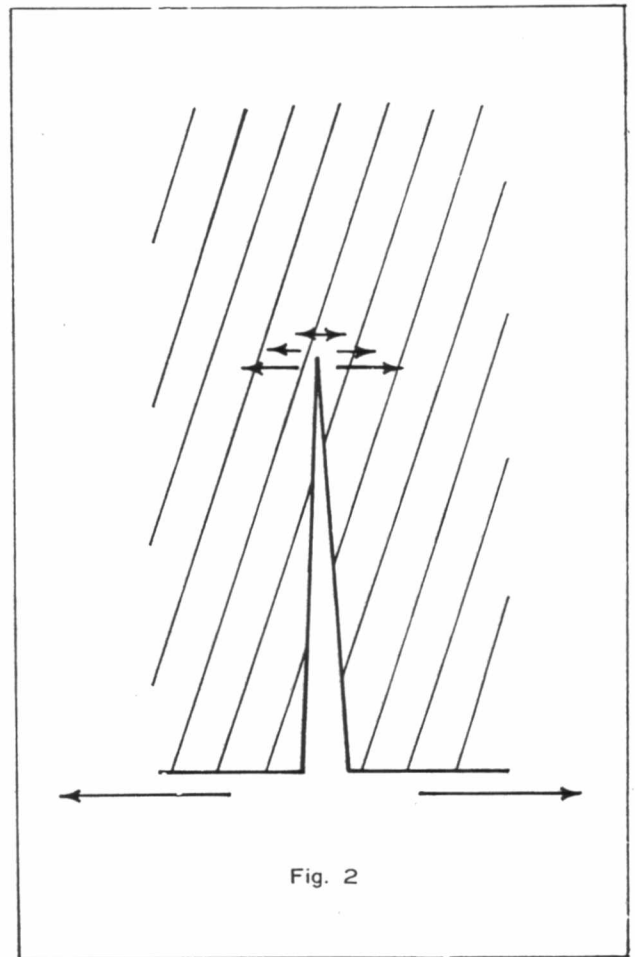


Fig. 2

Tal afirmación fué posteriormente confirmada para el acero inoxidable (11, 12, 13) y para aleaciones de hierro-níquel (14) en cloruro de magnesio, para hierro en nitratos (15) (Fig. 3), y para hierro en hidróxido de sodio (16). En todos los casos en que se conocía susceptibilidad de corrosión bajo tensiones se observó un aumento muy grande en la corriente anódica al traccionar el metal. En aquellos casos en los que no ocurría corrosión bajo tensiones no se observó aumento de corriente (12, 14, 15, 16). Los aumentos de corriente fueron atri-

buidos en unos casos a la formación de mayor número de sitios activos por arribo de dislocaciones a la superficie metálica (12), y en otros a la ruptura de películas pasivantes y exposición de metal des-

nudo a la solución (15). Sin embargo este mecanismo, por sí solo no explica porqué al traccionar aquellos metales que no sufren corrosión bajo tensiones no hay aumento de corriente.

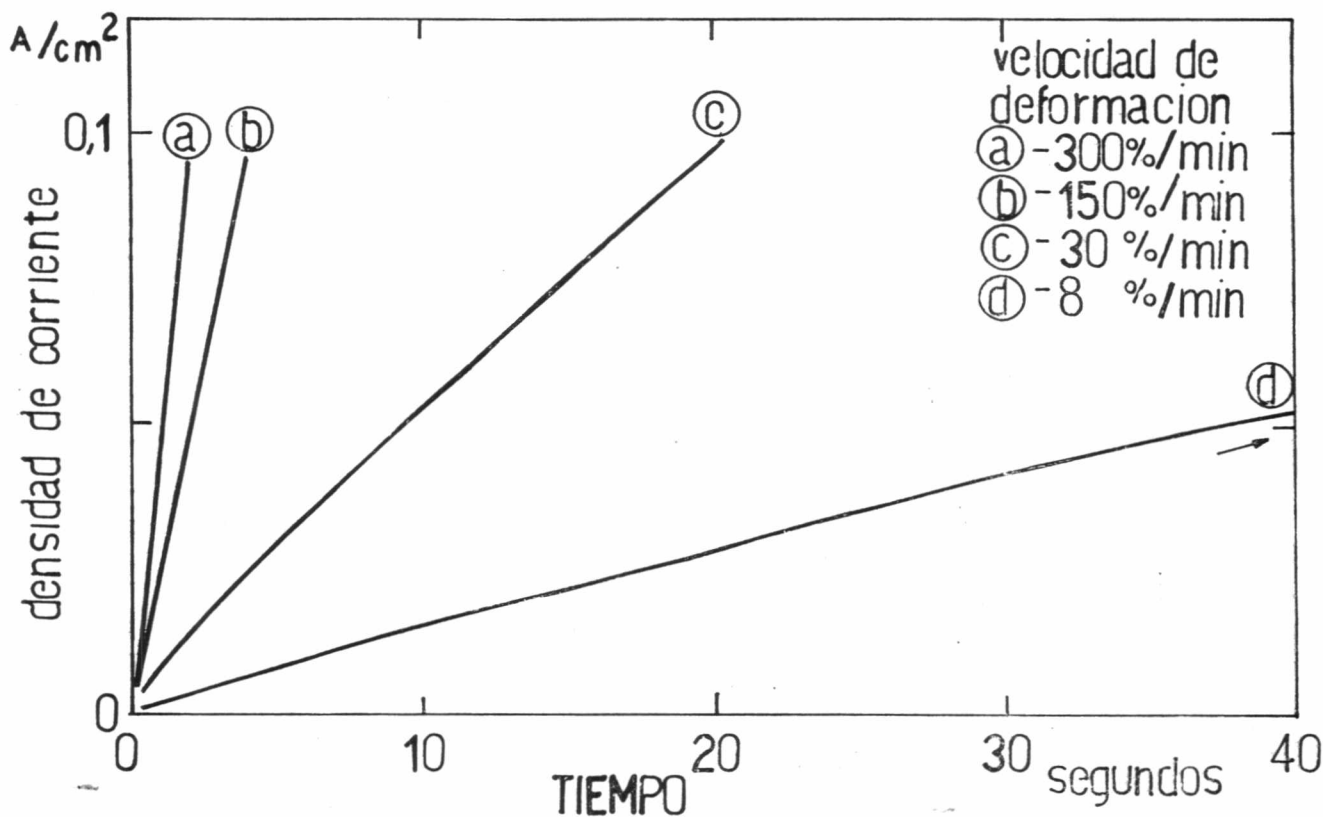


Fig. 3

La aplicación de la microscopía electrónica al estudio de la corrosión bajo tensiones permitió una visualización más detallada del proceso. De este modo Swann y Embury (17) y Smith y Staehle (18) encontraron que el arribo de dislocaciones a la superficie y la ruptura del fim pasivante allí presente eran etapas importantes.

Según estos autores las condiciones necesarias para la producción de la corrosión bajo tensiones son las siguientes (Fig. 4):

- 1) La aleación debe estar pasivada o desarrollar un filme noble sobre la superficie.
- 2) Las propiedades mecánicas de la aleación deben ser tales que la película pasivante se rompa por "slip" del metal.
- 3) La velocidad de reparación del filme debe ser lo suficientemente lenta, y la deformación lo suficientemente rápida como para mantener el ataque.

Siendo el punto (3) el más difícil de especificar, al no estar claro qué se entiende por un proceso de repasivación lenta.

El hecho de que un grupo importante de metales sufre corrosión bajo tensiones en presencia de cloruros (4), y en vista de que estos iones influyen notablemente en la pasividad de los metales, iniciamos el estudio de aleaciones tales como el alu-

minio-cobre (19) o del acero 4340 como en el presente caso. Este tipo de estudio se espera que permitirá aclarar el significado de la "repasivación lenta".

Con respecto a los aceros de alta resistencia, como es el caso del acero 4340 se encontró que, en presencia de solución al 3% de Cloruro de Sodio, se fracturaban tanto en la zona anódica como en la catódica, existiendo una zona intermedia en la que los tiempos de fractura son mucho mayores. Algunos autores (23) postularon que el fenómeno que ocurre en la zona anódica se produce a lo largo de una senda de disolución activa y lo identificaron como Corrosión Bajo Tensiones, mientras que al fenómeno que se produce en la zona catódica lo identificaron como Fragilización Por Hidrógeno.

2 — TECNICA EXPERIMENTAL

Se usó hierro de alta pureza, 99,997%, en forma de alambres de 1 mm de espesor producidos por L. Light & Co., Inglaterra.

Así como Acero AISI 4340 con la siguiente composición:

C : 0,40%	Cr : 0,92%
Si : 0,22%	Mn : 0,84%
Ni : 1,78%	Mo : 0,35%

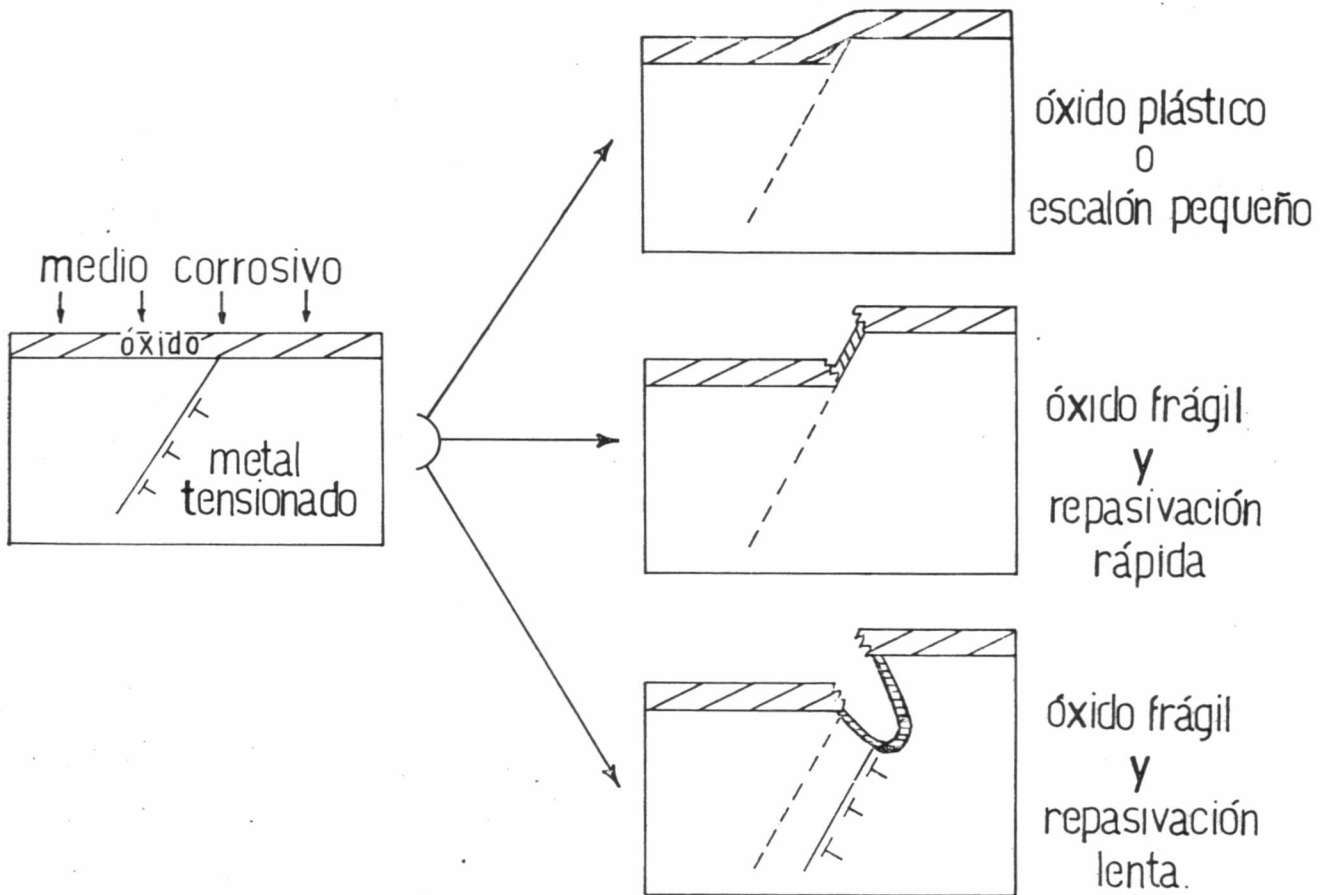


Fig. 4

Los alambres de hierro puro se usaron sin ningún tratamiento térmico, en tanto que las probetas de acero, luego de cortadas en piezas de 6 x 2 x 40mm fueron sometidas a un tratamiento de homogeneización. Para ello se las calentó en atmósfera de argón a 1200 °C durante 2 horas, dejando enfriar en el horno. El material así homogeneizado se austenitizó durante 15 minutos a 830 °C y se templó en agua. Parte de las probetas fueron usadas en estas condiciones, en tanto que el resto fué revenido calentándolas durante 2 horas a una temperatura determinada y volviendo a templar. Las temperaturas de revenido elegidas fueron: 150, 250, 350, 450, 550 y 650 °C.

Todos los tratamientos se hicieron en ampollas de cuarzo con atmósfera de argón.

Una de las caras de las probetas de acero fué desbastada mecánicamente hasta papel 600 y finalmente pulida con alúmina n.º 2. Los bordes y las superficies no pulidas se cubrieron con una resina epoxi curada a 70 °C (Poxiglas). Las probetas de hierro puro fueron desbastadas con papel 600, desengrasadas con tetracloruro de carbono y decapadas durante 2 minutos en ácido nítrico al 30% y lavadas con agua destilada.

Se utilizó una celda de vidrio Pyrex, con paredes dobles para permitir la circulación de agua a temperatura constante. Se utilizó un contraelectrodo de platino, y los potenciales se midieron con un

electrodo de calomel, a través de un capilar de Luggin. Todos los valores de potencial fueron convertidos a la escala normal de hidrógeno. Todas las mediciones se hicieron a 25°C, en ClNa 0,5 a pH cercano a 7.

Antes de iniciar las mediciones se degasa la celda durante 2 horas con nitrógeno prepurificado según el método de Gilroy y Mayne (20), en tanto se termostatiza la solución. Se introduce luego la probeta esperándose hasta que alcance un potencial de corrosión estable. A continuación se reducen catódicamente los óxidos superficiales, haciendo circular una corriente constante de 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante 15 minutos. Desconectada la fuente de corriente constante, se espera nuevamente a que se estabilice el potencial, y se inician las mediciones. Las determinaciones se efectuaron usando un potenciostato Tecussel PRT 20-2-X-Z, y las curvas de polarización se determinaron esperando en cada potencial hasta que el registro de la corriente mostrara variaciones despreciables. Se hicieron mediciones en escalones de 20 mV, y el tiempo de espera en cada potencial varió entre 15 y 140 minutos. Todas las curvas se determinaron por duplicado o triplicado hasta obtener buena reproductibilidad.

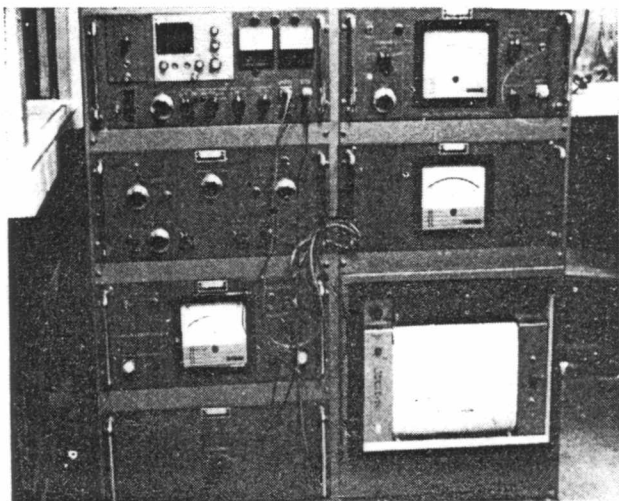


Fig. 5

En las figuras 5 y 6 se observan el equipo potencioestático y la celda utilizados en la determinación de la curva de polarización.

Para poder efectuar los ensayos de corrosión

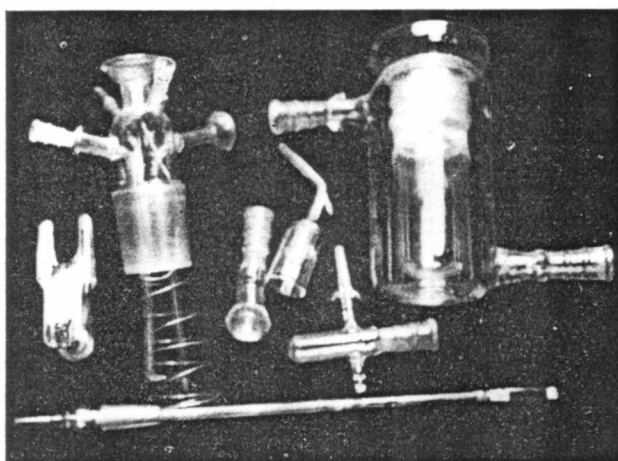


Fig. 6

bajo tensiones, se diseñó un equipo de tensiones a carga constante (Fig. 7), una celda de tensiones construida en lucite (Fig. 8) y las probetas correspondientes (Fig. 9).

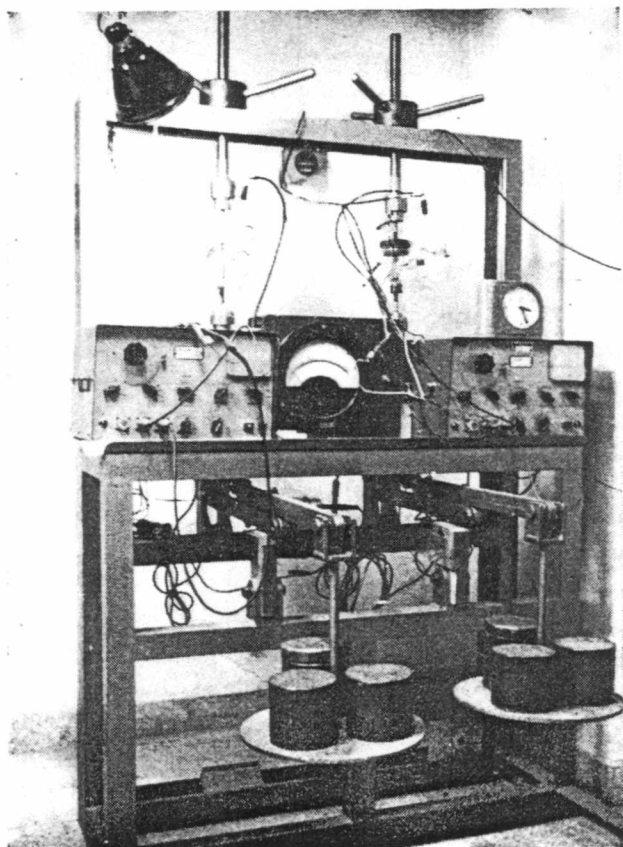


Fig. 7

Las probetas de acero 4340 a ensayar, luego de la homogeneización y austenitización, se revinieron a 3 temperaturas distintas: 150, 350 y 550 °C. Los límites de fluencia determinados fueron de 133, 124 y 108 Kgr/mm². Finalmente estas probetas se desbastaron mecánicamente hasta lija 600, se pulieron electroquímicamente, se montaron en las barras de

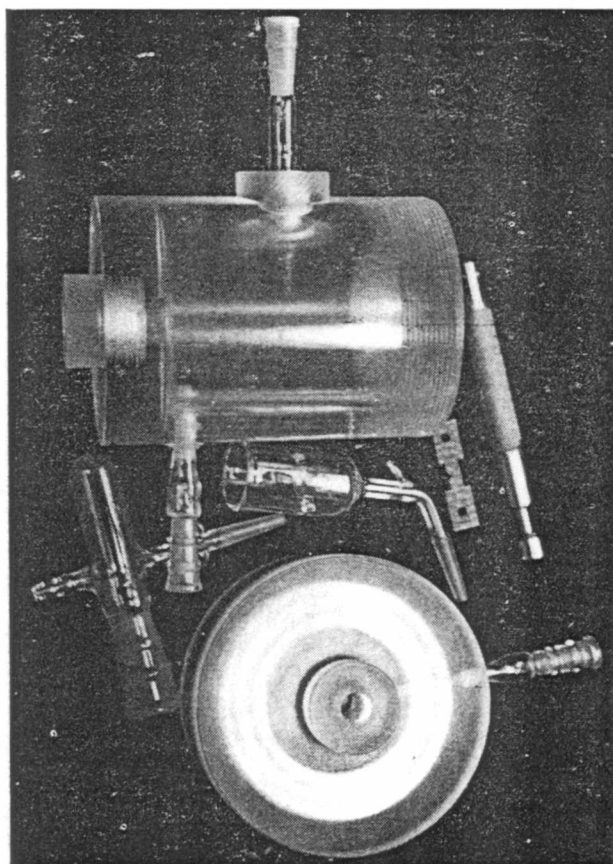


Fig. 8

tensión y se aislaron en resina epoxi las partes que no debían estar en contacto con la solución.

Los ensayos se efectuaron a temperatura ambiente en solución de ClNa 0,5N aireada, bajo una carga del 60% del límite de fluencia. Se aplicó mediante un potencioestato un potencial electroquímico

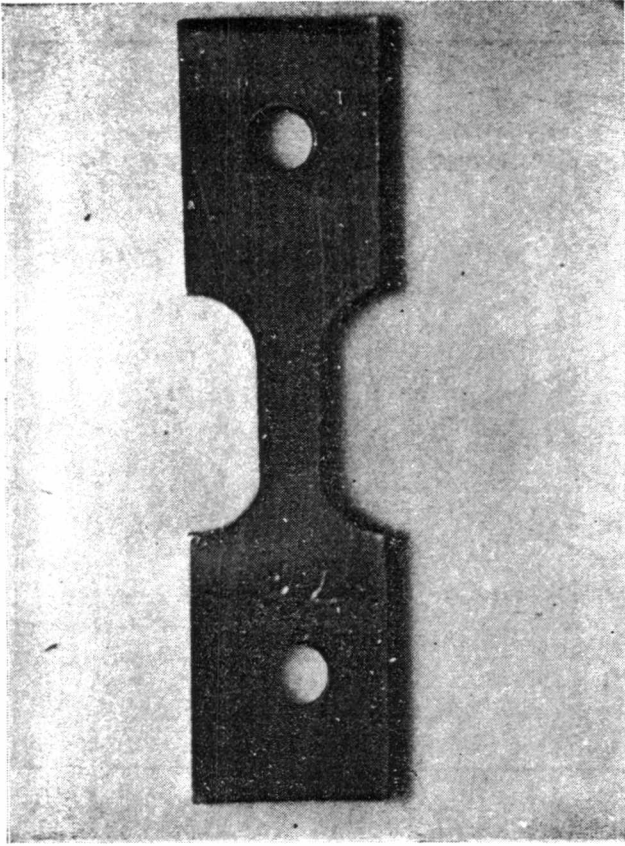


Fig. 9

determinado y se medió el tiempo de fractura. El tiempo máximo de espera fué de 100 horas. Debido al tipo de probetas usadas este tiempo de fractura incluye el tiempo de nucleación más el de propagación.

3 — RESULTADOS

ENSAYOS SIN TENSION MECANICA

3.1 — CURVAS DE POLARIZACIÓN

Se trazaron las curvas de polarización anódicas a corriente estacionaria para cada uno de los siete tratamientos térmicos efectuados. Además se trazaron las curvas de polarización catódicas para 3 tratamientos térmicos distintos (revenidos a 150, 450 y 650 °C).

En las figuras 10, 11 y 12 se observan ejemplos típicos de curvas de polarización del acero 4340 en solución de ClNa a temperatura ambiente.

La figura 13 muestra un ejemplo típico de curva de polarización para el hierro de alta pureza (99,997%).

Tal como puede verse en las figuras 10, 11 y 13 el comportamiento electroquímico anódico del acero 4340 y del hierro de alta pureza, en soluciones de ClNa a 0,5 N, son similares. No se nota diferencias al variar la estructura o composición del material.

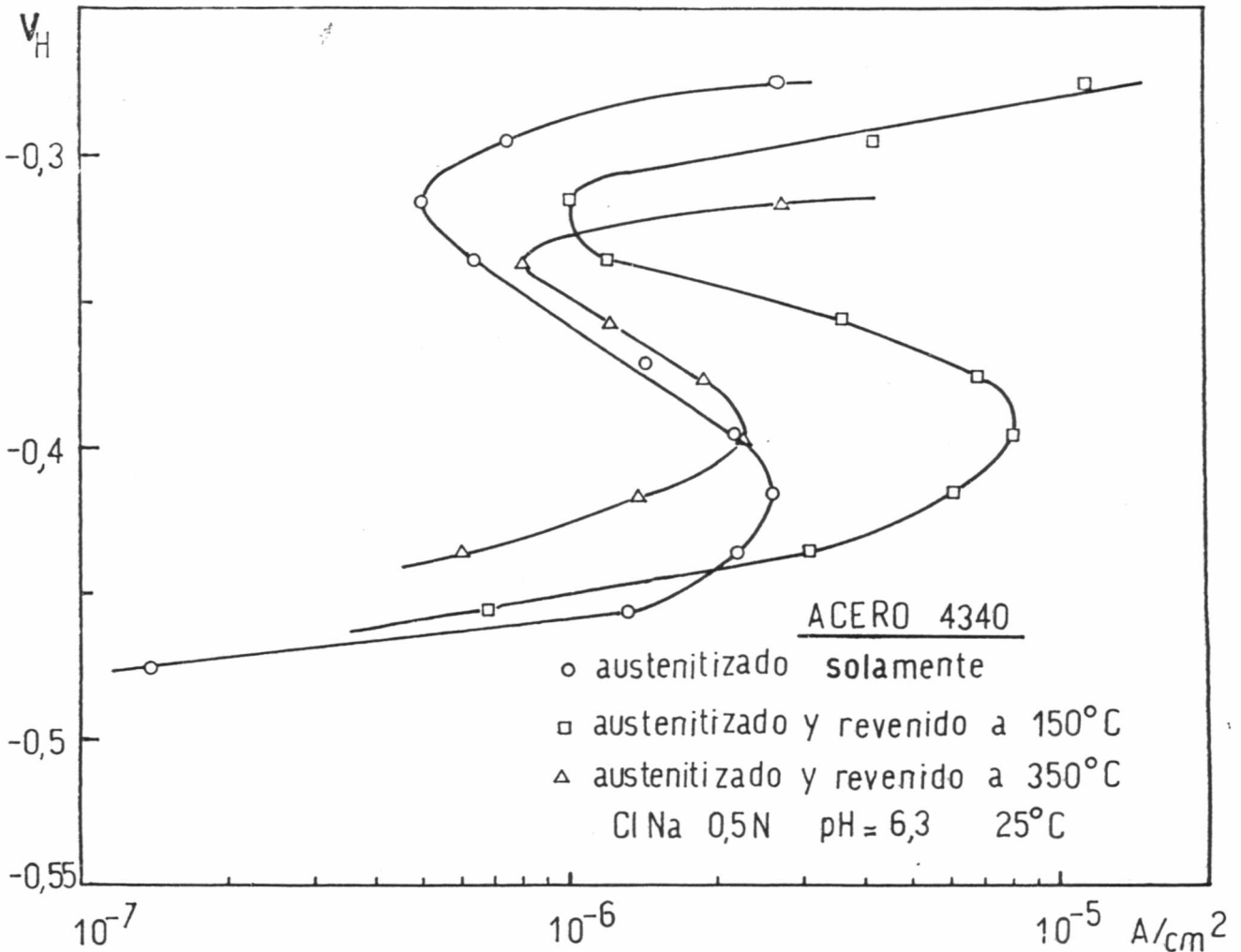


Fig. 10

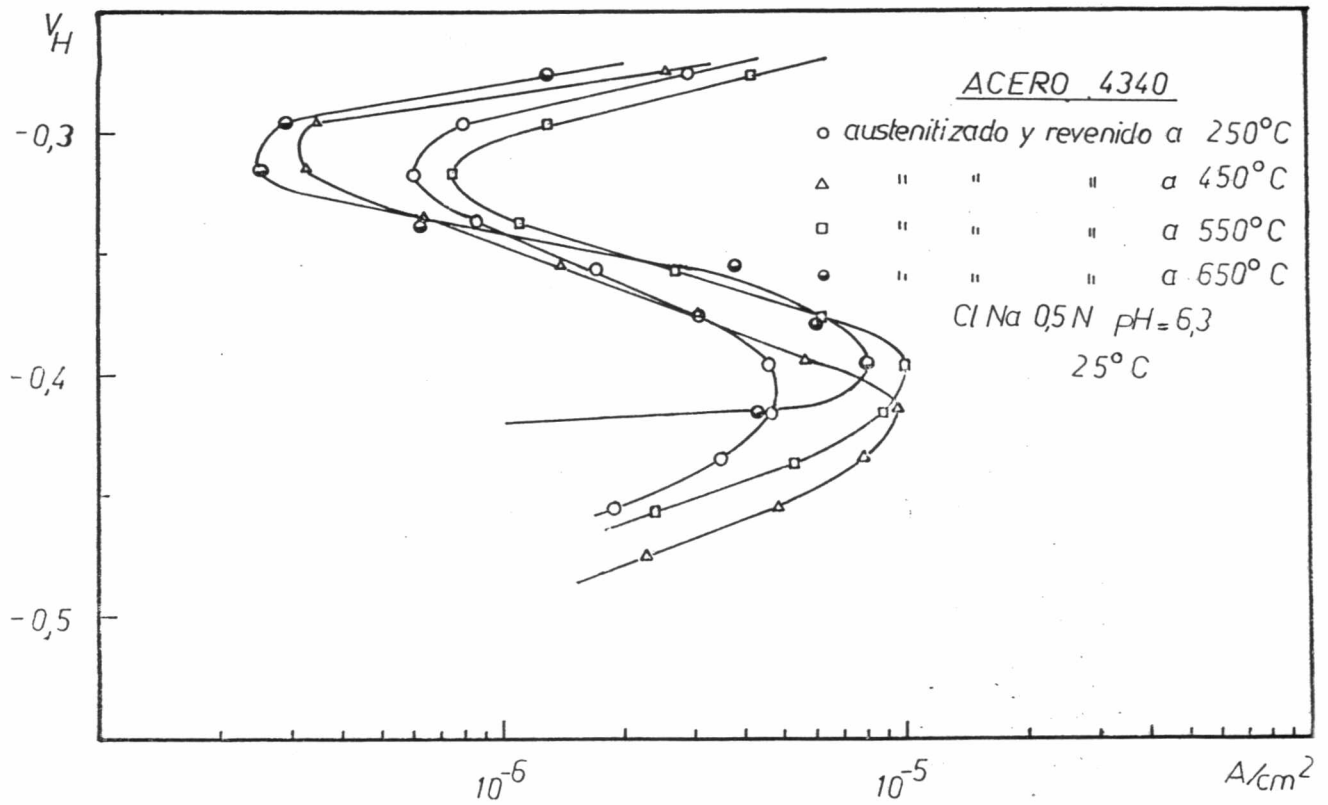


Fig. 11

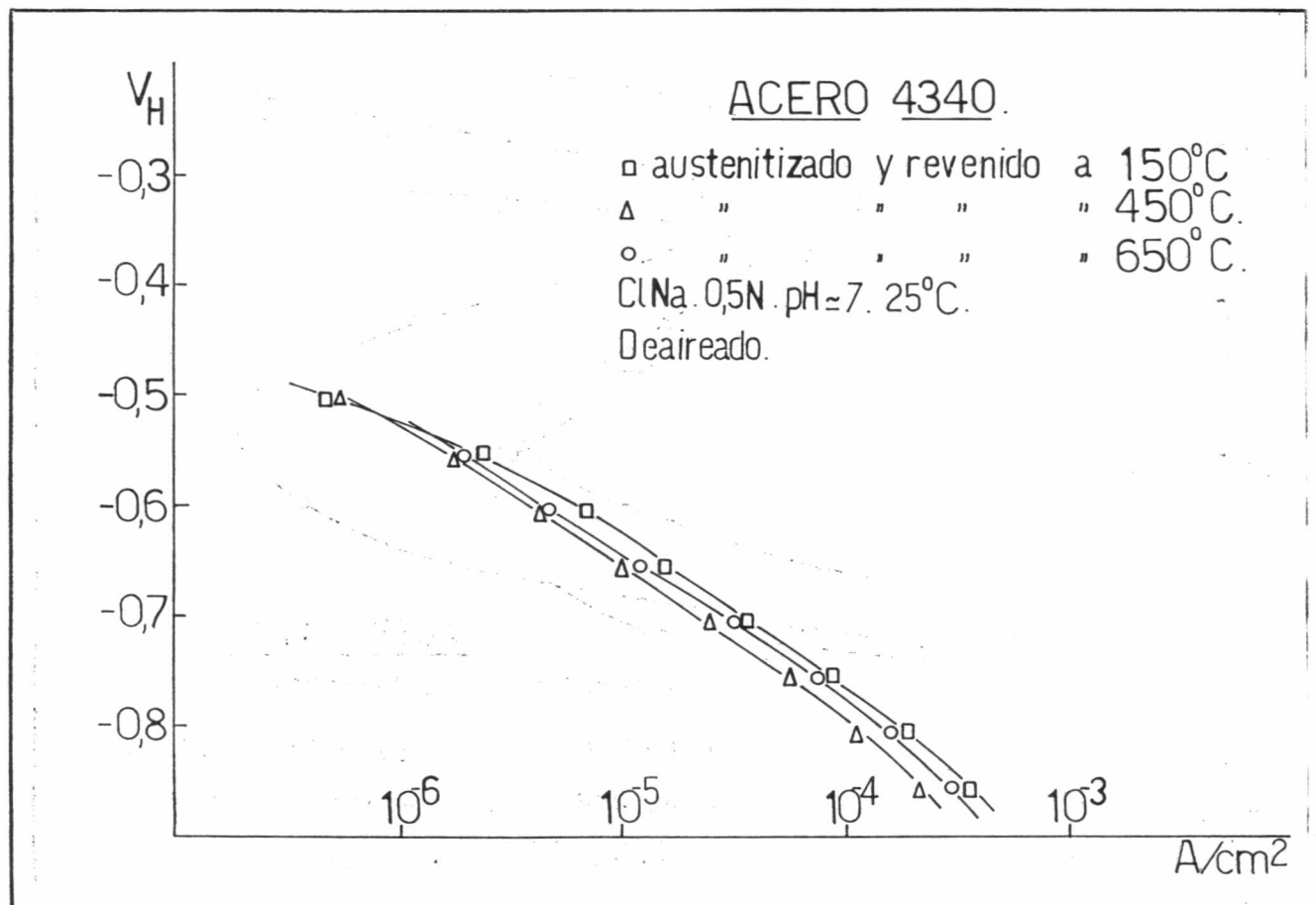


Fig. 12

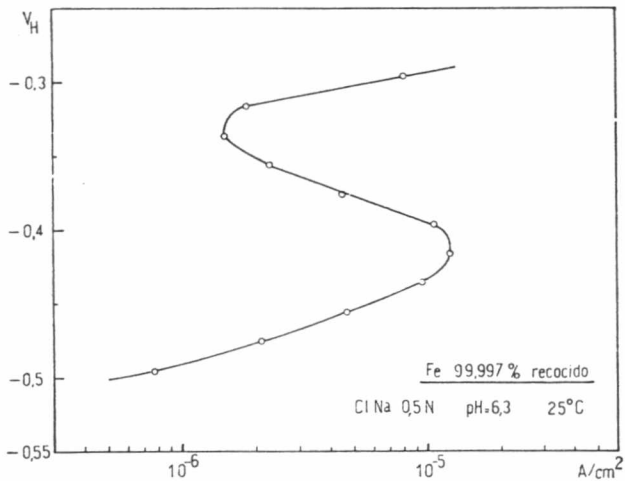


Fig. 13

En estas curvas se observan 3 zonas. La primera, entre $-0,42$ y $-0,37$ VH podría llamarse, dentro de la terminología corriente "zona activa". Nagayama y Cohen (21) también encontraron que el hierro puro, en soluciones neutras de borato-ácido bórico, se comporta en forma activa en dicho rango de potenciales.

Aumentando el potencial aparece una disminución en la corriente, presentándose lo que llamaremos zona pasiva.

Dicha zona también aparece en el trabajo de Nagayama y Cohen, sólo que en ClNa la zona pasiva hallada, es mucho más estrecha. Por encima de $-0,32$ VH se observa un gran aumento en la corriente, y el metal deja de ser pasivo.

3.2 — ESTUDIO DEL TIPO DE ATAQUE EN FUNCIÓN DEL POTENCIAL

Se expusieron probetas de acero 4340 a la acción del cloruro de sodio a potencial constante. Variando el tiempo de exposición de cada probeta, pudo determinarse la forma en que se inicia el ataque.

En las zonas activo y pasivo, luego de exposiciones de hasta 5 horas a potencial constante, la superficie de las probetas permanece brillante.

A potenciales superiores al de ruptura de la pasividad, aparecen sobre la superficie de la probeta manchas de color pardo que se van extendiendo hasta cubrir toda la probeta. Se observa entonces la formación de un abundante producto de corrosión poco adherente sobre la superficie de las probetas.

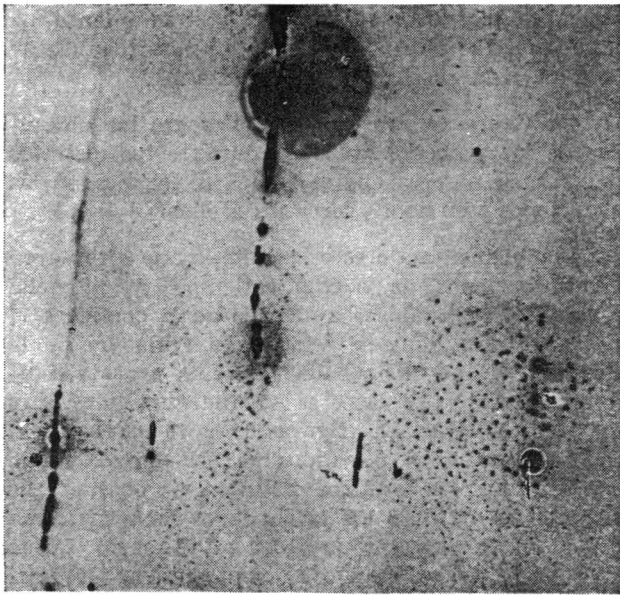
Se hizo una serie de ensayos con el fin de determinar la forma de propagación de la ruptura de la pasividad. Para ello se expusieron probetas de acero 4340 (austenitizado y revenida a 450°C) en solución de aireado de cloruro de sodio $0,5$ N a $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Las probetas se atacaron con una corriente anódica de intensidad constante de 2 mA/cm². Se eligió este valor de intensidad pues nos permite llegar al potencial de picado en condiciones de ataque lento. La exposición fué de $0,5$, 1 , 2 , 4 y 8 minutos, utilizándose en cada caso probetas distintas.

La figura 14 muestra las microfotografías obtenidas de las probetas atacadas durante los distintos tiempos. Se observa que el ataque se localiza en las inclusiones o en zonas cercanas a ellas.

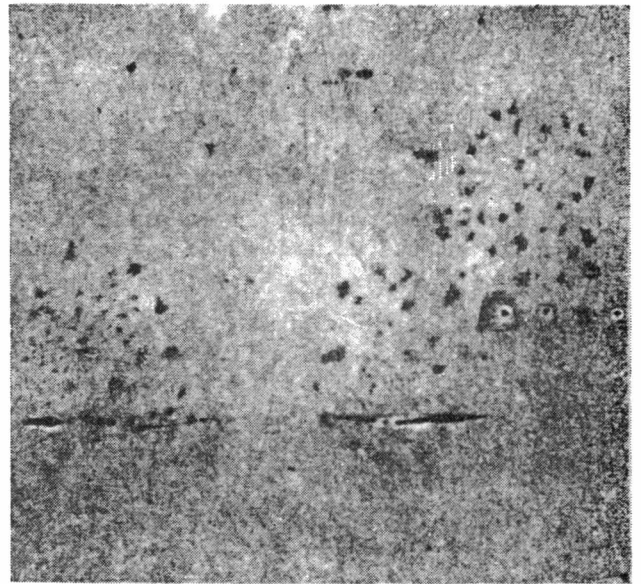
Complementando estos resultados, se efectuaron determinaciones de corriente-tiempo a potencial constante. Para ello se aplica desde el comienzo el potencial deseado y se registra la variación de la corriente, usándose en cada caso una probeta diferente. En todos los casos se efectuaron exposiciones de hasta 5 horas. Las figuras 15 y 16 muestran el tipo de resultados obtenidos para Acero 4340 con dos tratamientos térmicos distintos. Se observa que al potencial de $-0,38$ VH la corriente baja en forma rápida hasta alcanzar un valor estacionario. Luego de 5 horas de exposición a este potencial, la probeta aparece cubierta por una película de óxido transparente que presenta colores de interferencia. Se observan también algunos pits, en particular en los bordes de la probeta.



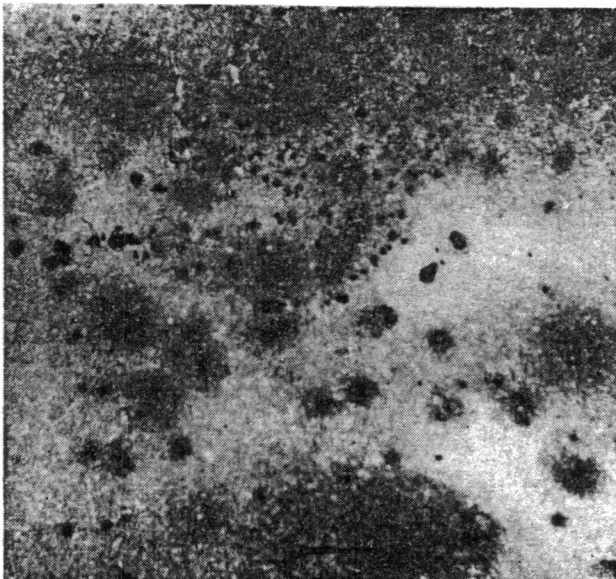
0,5 min. exposición



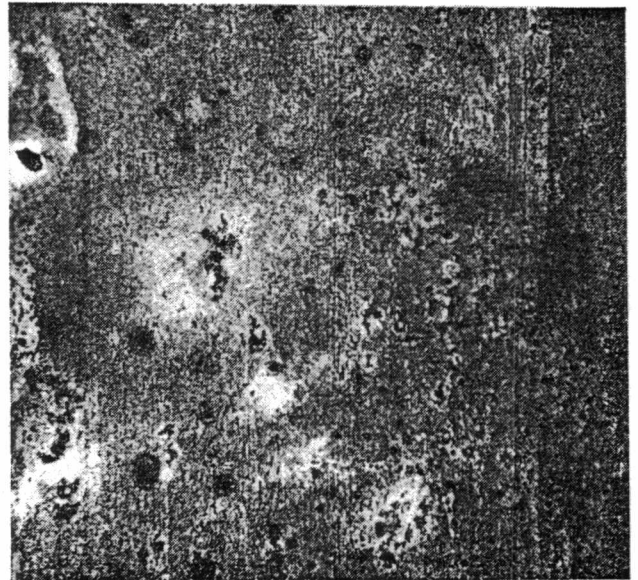
1 min. exposición.



2 min. exposición



4 min. exposición



8 min. exposición

Acero 4340 austenitizado y revenido a 450.°C en
ClNa 0,5 N, pH: 7, 25.°C - Intensidad anódica constante - 120X

Fig. 14

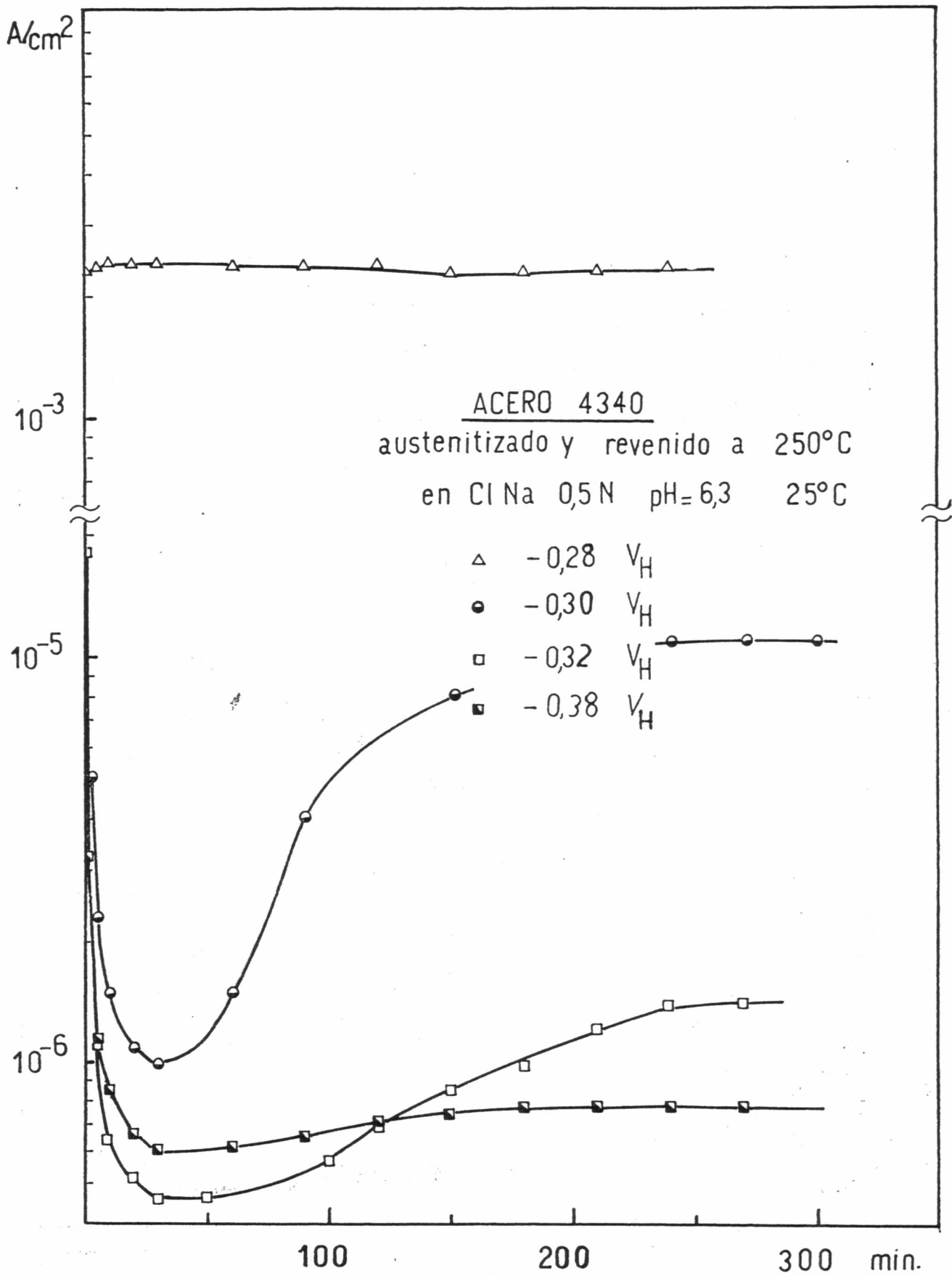


Fig. 15

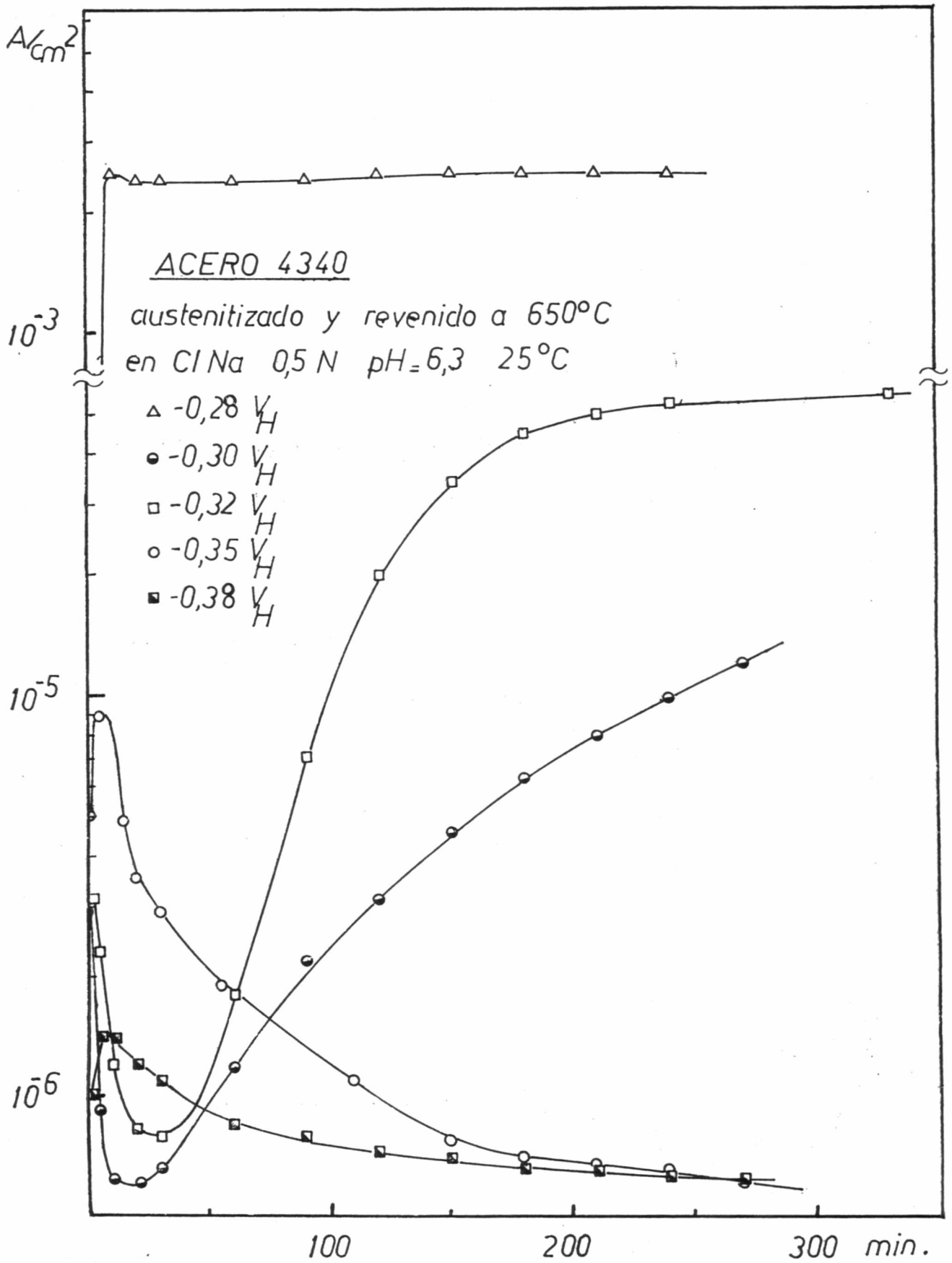


Fig. 16

A -0,32 V_H y luego de 5 horas de ataque, la probeta presenta también una superficie brillante y colores de interferencia. Aquí el número de pits

es inferior al del caso anterior y la corriente presenta un leve aumento que podría indicar la iniciación del picado.

Luego de la exposición a $-0,28 \text{ V}_H$ la probeta presenta una superficie totalmente cubierta por una capa negra y cuarteada de productos de corrosión. Eliminando esta capa mediante una inmersión en

solución de citrato de amonio al 20% a 80°C durante 20 minutos, se observa una superficie irregular con numerosos pits redondeados.

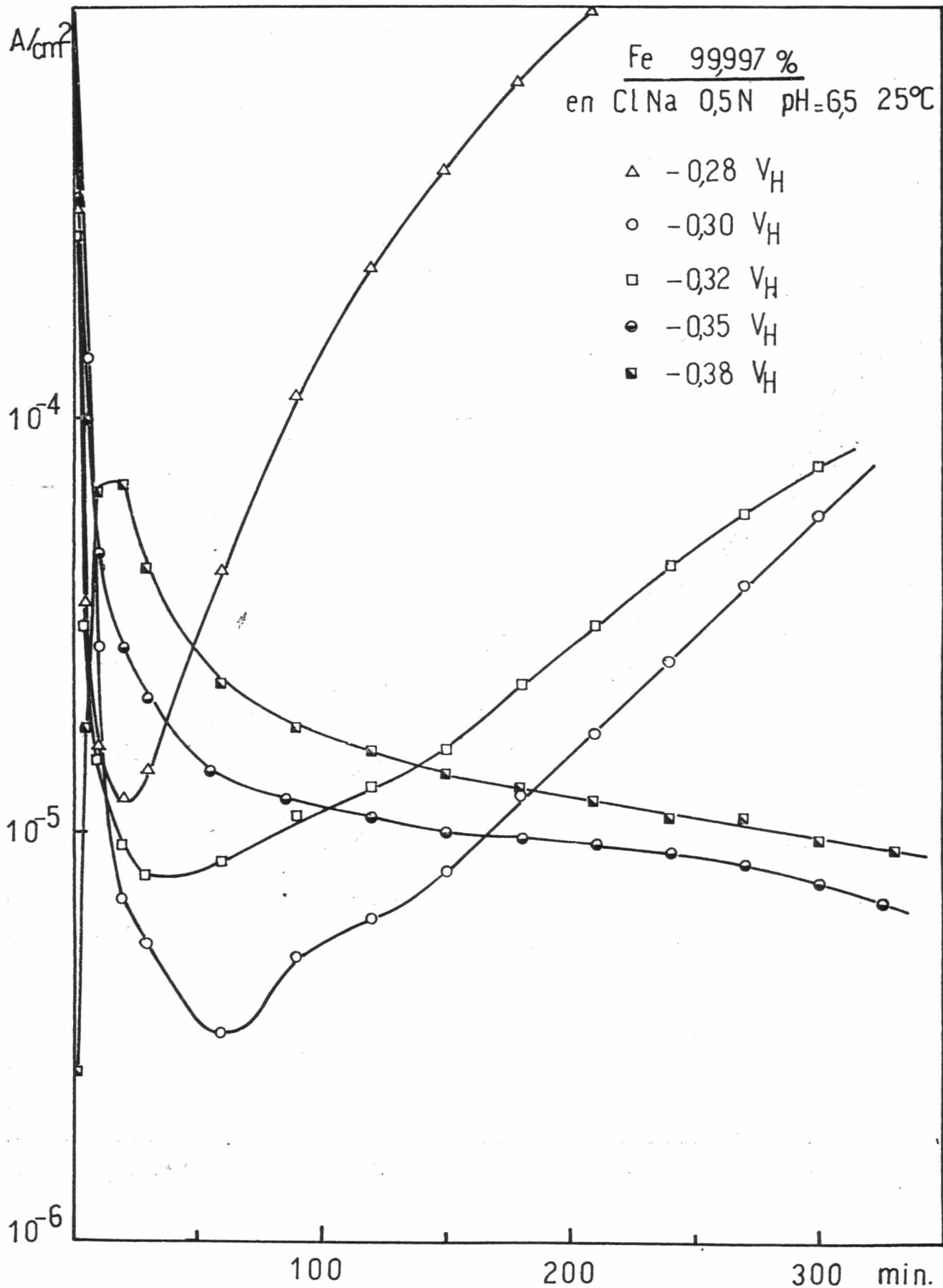


Fig. 17

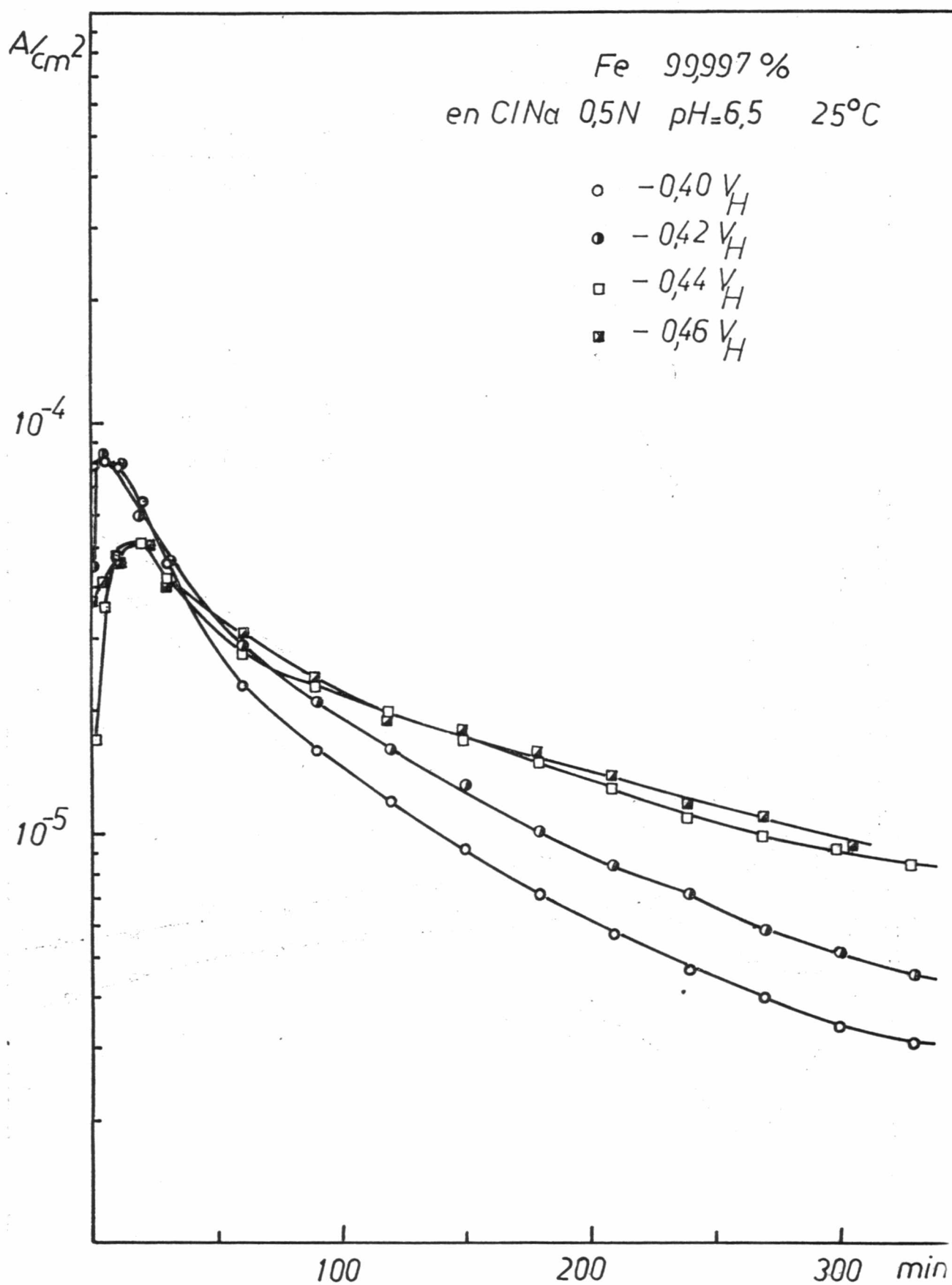


Fig. 18

Las figuras 17 y 18 muestran las curvas corriente-tiempo para el hierro puro (99,997%) en solución de Cl Na 0,5 N a $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ y pH neutro. Se observa que para potenciales inferiores a $-0,35$ VH la densidad de corriente disminuye en forma continua, indicando la formación de un film pasivante, en tanto que por encima de $-0,32$ VH la corriente aumenta en forma continua observándose la aparición de pits redondos y de fondo brillante. El resto

de la superficie del alambre aparece cubierto por productos de corrosión poco adherentes.

Se determinó mediante estas curvas de $i = f$ (tiempo) que el hierro de alta pureza en estas condiciones y luego de 5 horas de exposición se pica a un potencial de $-0,335$ VH y que, aparentemente, no existiría una zona activa en la curva de polarización del hierro (Fig. 19).

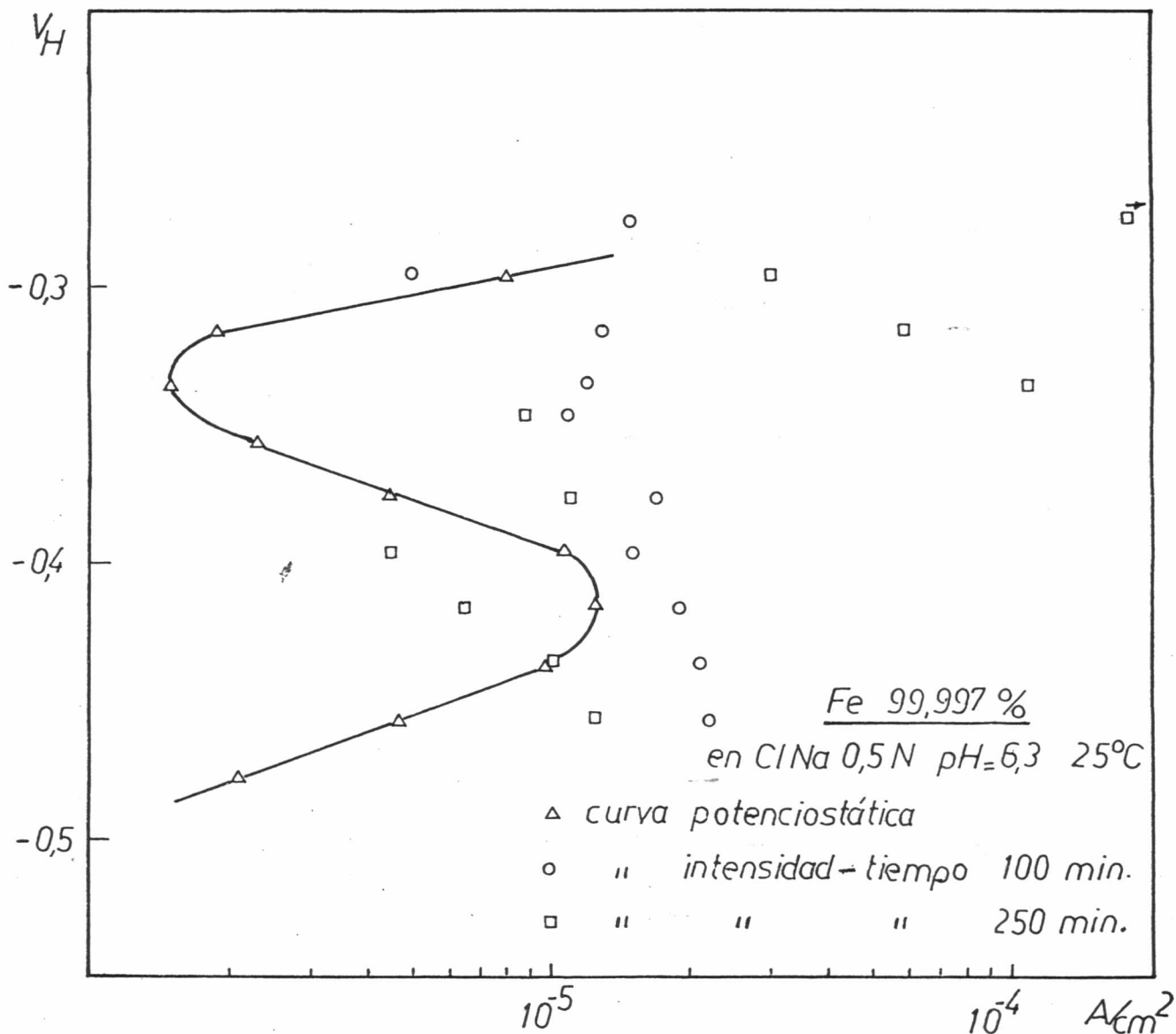


Fig. 19

3.3 — CICLADO DE POTENCIAL

A fin de determinar la posibilidad de envejecimiento en el óxido pasivante, se realizaron ensayos de ciclado de potencial entre el rango pasivo y el de picado del hierro puro (99,997%) en solución de gasada de cloruro de sodio 0,5 N a $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ y pH neutro. Primeramente se colocó la probeta a un potencial constante de $-0,35$ VH (pasividad) y se registró el descenso de corriente durante 2 horas. A

continuación, se subió el potencial hasta $-0,27$ VH (picado) produciéndose un rápido aumento en la corriente. Al cabo de una hora se volvió al potencial anterior. La forma de las curvas intensidad en función del tiempo al potencial pasivo no difieren mayormente (Fig. 20). Esto sugeriría que el picado no influye en la cinética de la repasivación y que la aparición del pite on es afectada por una pre-pasivación.

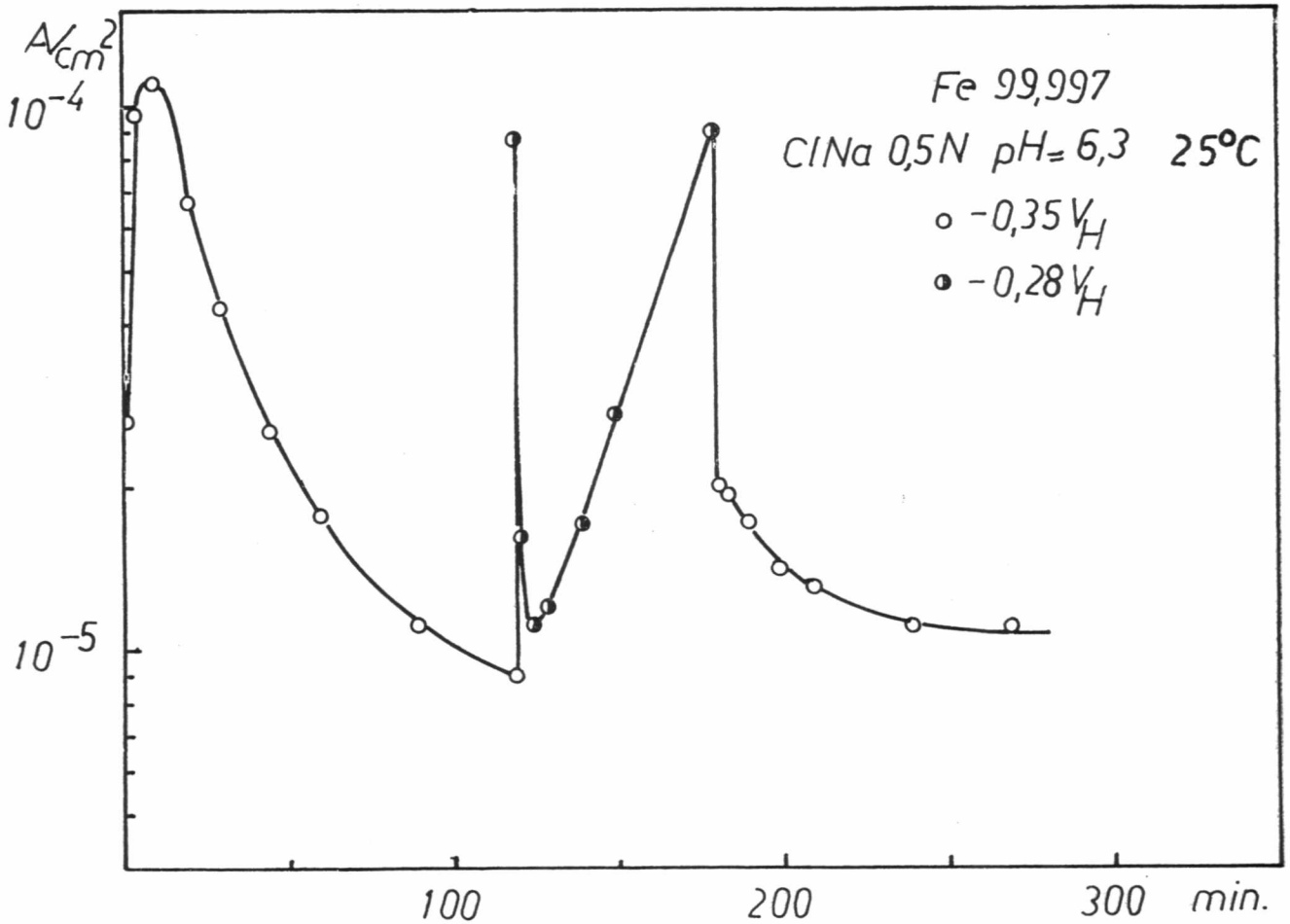


Fig. 20

ENSAYOS BAJO TENSIÓN MECÁNICA

3.4 — CURVAS POTENCIAL-TIEMPO DE FRACTURA

Con el fin de determinar la independencia de los tiempos de fractura con el potencial electroquímico, se sometieron probetas a distintos potenciales, bajo una tensión mecánica del orden del 60% del límite de fluencia y en una solución de Cloruro de Sodio 0,5 N a temperatura ambiente sin deairear.

El tipo de curvas potencial--tiempo de fractura obtenidas se observan en las figuras numeros 21 y 22 para los revenidos a temperaturas más bajas. En los mismos se incluyó las curvas de polarización anódica y catódica correspondientes, con el fin de verificar el comportamiento de este acero en las zonas catódica, pseudo activa, pasiva y de picado.

En la figura 21, correspondiente al revenido a 150 °C se observa que, tanto a los potenciales bajos pertenecientes a la zona catódica como a potenciales inferiores al de picado, los tiempos de ruptu-

ra son muy bajos, y éstos van subiendo a medida que nos aproximamos a las zonas pseudo activa y pasiva. En esta zona intermedia los tiempos de ruptura son unos 2 órdenes de magnitud superiores a los obtenidos a potenciales más bajos y más altos.

Algo parecido se observa en la figura 22 correspondiente al revenido a 350 °C, aunque a diferencia con el caso anterior en la zona intermedia no se observa fractura y además, la parte de la curva correspondiente a la zona catódica se encuentra corrida hacia potenciales más negativos. Actualmente se está trabajando para determinar los tiempos de fractura para el revenido a 550 °C.

Al igual que en el caso de las curvas de polarización, la superficie de las probetas colocadas a los potenciales pasivo, pseudo activo y catódico permanece brillante, mientras que aquellas colocadas a un potencial superior al de picado se cubren con una capa negra de óxido. En la figura 23, se observan dos probetas rotas: una fractura en la zona de picado y la otra en la zona catódica.

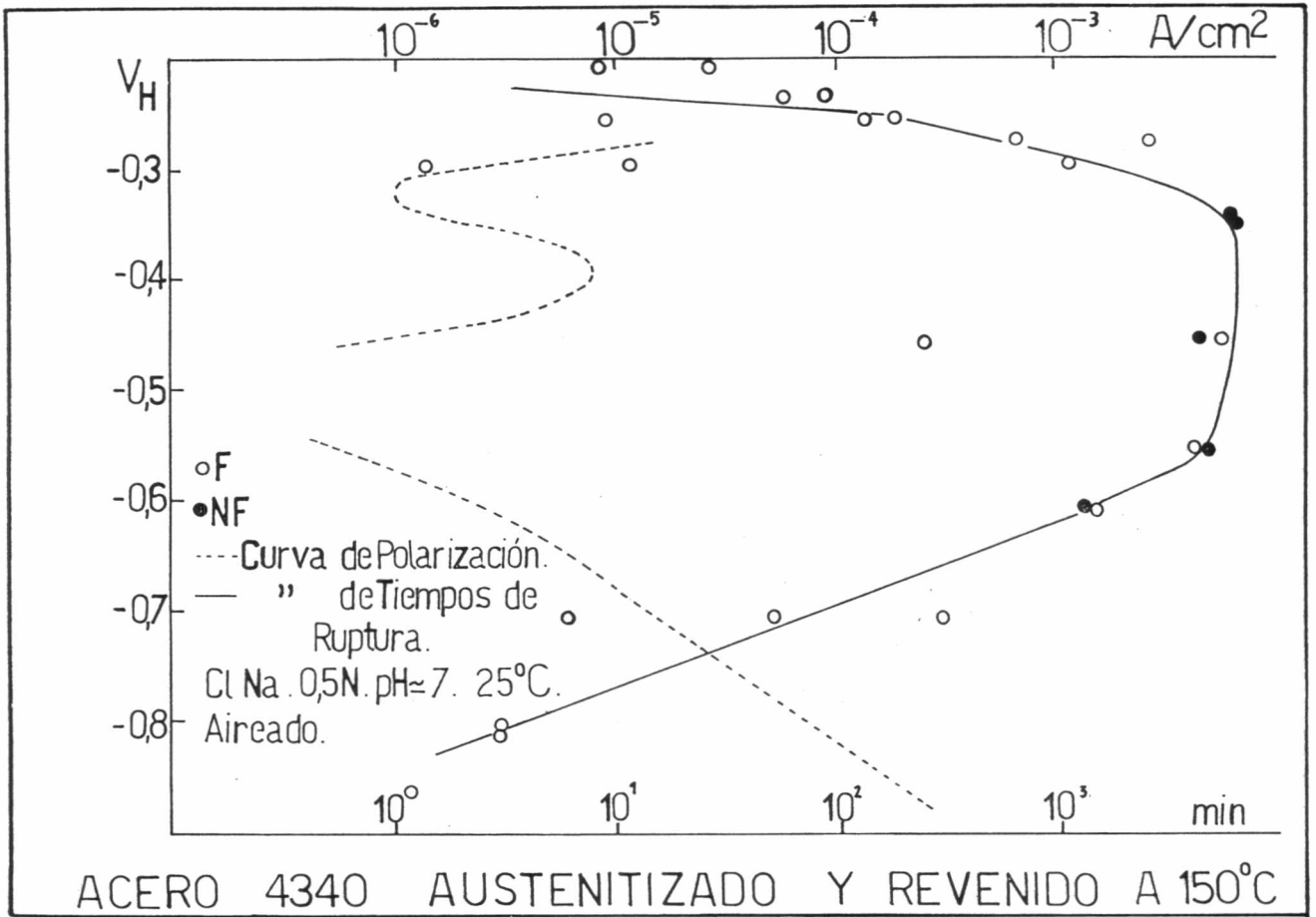


Fig. 21

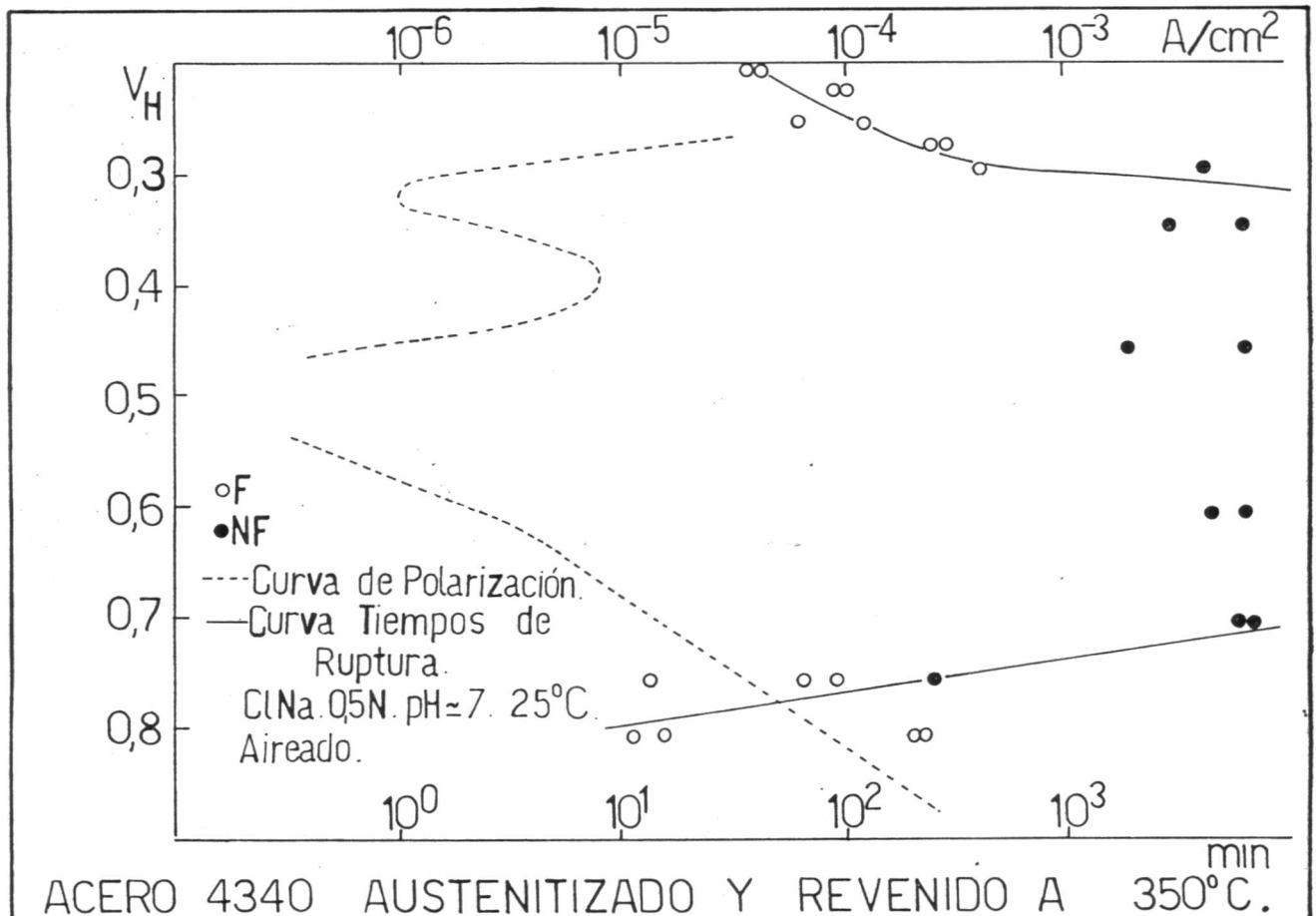
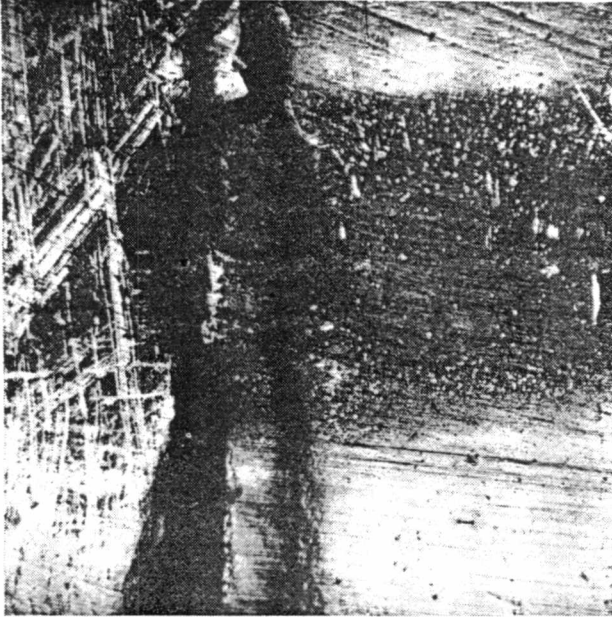


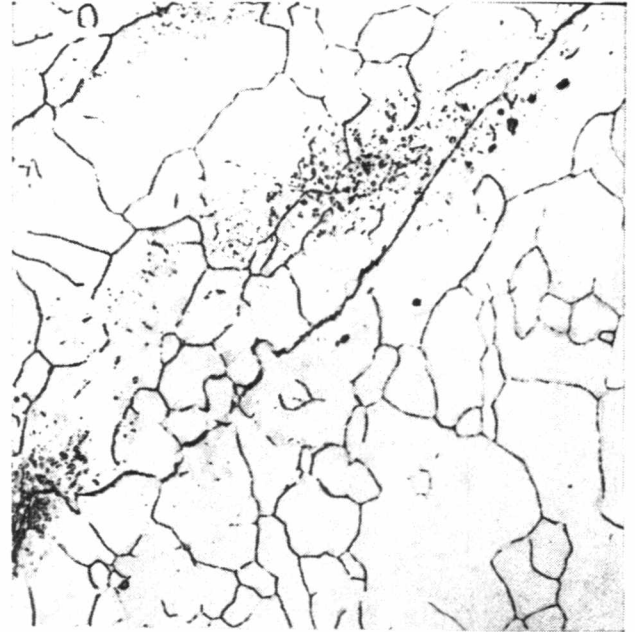
Fig. 22

Es un tanto difícil determinar el tipo de fractura obtenido a los distintos potenciales debido a que en la casi totalidad de los casos no aparecen fracturas secundarias y también al hecho que, una vez iniciado el proceso de ruptura, la fisura se propaga muy rápidamente, lo que impide detener el proceso (quitando la carga o cambiando el potencial) para poder observar la probeta. No obstante,

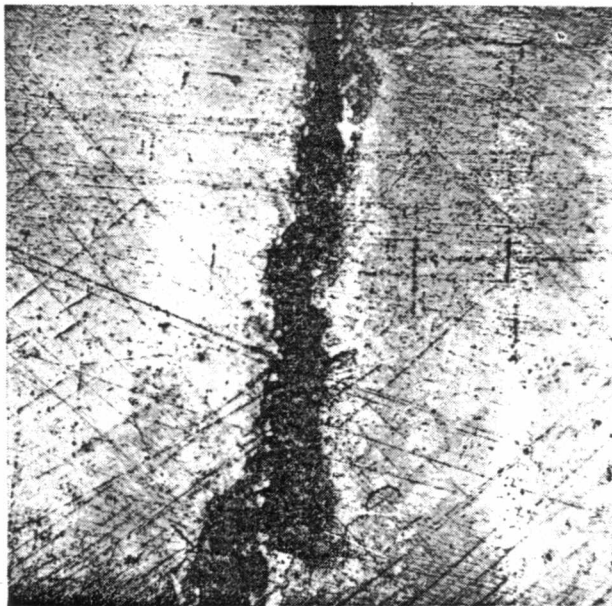
en las figuras 24 y 25, se observa el tipo de fractura secundaria obtenido en una probeta colocada en la zona de picado y la perteneciente a otra probeta colocada en la zona catódica. Parecería ser que en el primer caso, el tipo de fractura es intergranular con respecto al grano austenítico y en el segundo caso sería del tipo mixto.



Fractura en la zona anódica (-236 mVh)



Fisura en la zona anódica (-236 mVh)
Fig. 24

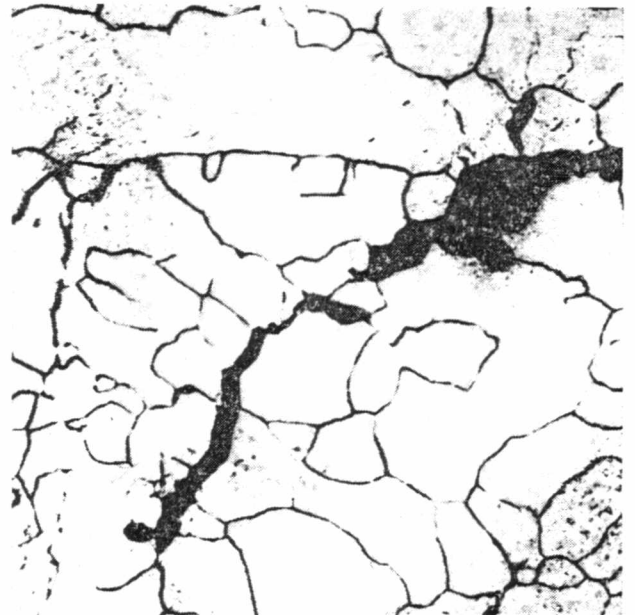


Fractura en la zona catódica (-706 mVh)

Acero 4340 austenitizado y revenido a 150°C en CINA $0,5 \text{ N}$, $\text{pH}: 7$, 25°C tensionado al 60% del límite de fluencia - 35X

Fig. 23

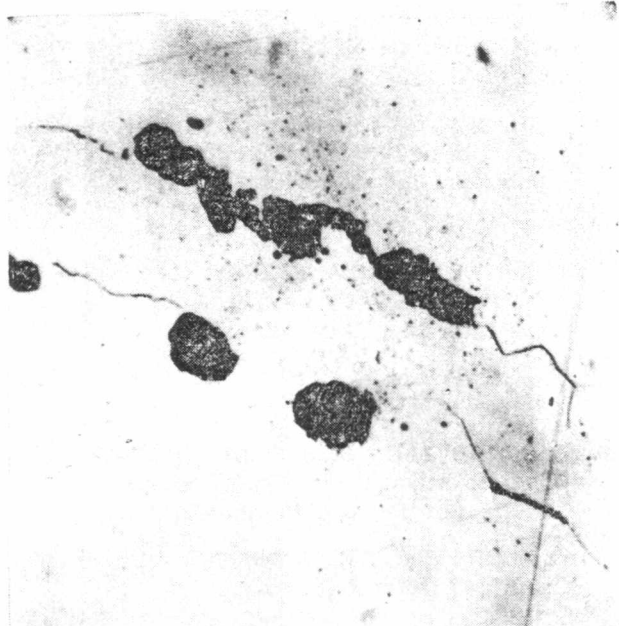
En las figuras 26 y 27, se observa el probable comienzo de los cracks en la zona de picada. Apparently ellos se inician en "pits" que actúan



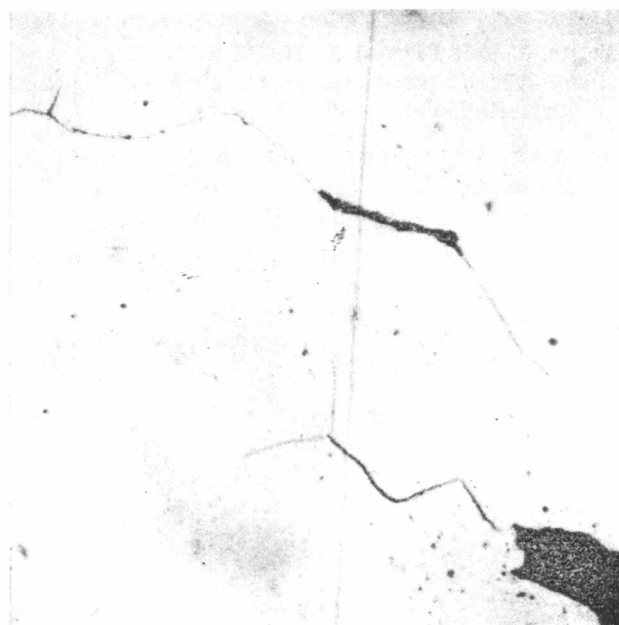
Fisura en la zona catódica (-806 mVh)
Fig. 25

Acero 4340 austenitizado y revenido a 350°C en CINA $0,5 \text{ N}$, $\text{pH}: 7$, 25°C tensionado al 60% del límite de fluencia - 320X

como intensificadores de tensiones y luego se propagan por sí solos debido a la disolución electroquímica y a las tensiones aplicadas.



Pits asociados a fisuras (600X)
Fig. 26



Pits asociados a fisuras (1000X)
Fig. 27

Acero 4340 austenitizado y revenido a 350.°C en CINA 0,5 N, pH: 7, 25.°C tensionado al 60% del límite de fluencia.

No está muy claro cómo se inician los cracks en la zona catódica y cómo se propagan. Se postuló (24) que el hidrógeno forma hidruros con el metal y que éstos, debido a su fragilidad, facilitarían el clivaje de los granos.

Tampoco está muy claro si el fenómeno de propagación de los cracks, tanto en la zona de picado como en la catódica, obedece a un mismo mecanismo o no. Se demostró (25) que en el fondo de los cracks del Acero 4340 y para soluciones neutras de cloruro de sodio, las condiciones electroquímicas son muy distintas que las del resto de la so-

lución. En esa zona, el pH y el potencial electroquímico son tales que hacen termodinámicamente inestable al agua, favoreciendo el desprendimiento de hidrógeno en el fondo del crack.

Según esto sería muy factible que el fenómeno respondiese a un mismo mecanismo general de fragilización por hidrógeno, aunque con diferencias en cuanto a su iniciación. La zona intermedia de altos tiempos de fractura o no fractura se debería a la presencia de un tipo de óxido en la superficie del metal que impediría o retardaría la entrada de hidrógeno en el mismo. En la zona catódica este óxido se reduciría, mientras que en la zona de picado modificaría su estructura o se disolvería.

Otros investigadores (26) encontraron que los carburos presentes en los aceros se disuelven bajo ciertas condiciones de pH y potencial electroquímico. Según ellos el fenómeno de corrosión bajo tensiones estaría estrechamente relacionado a este hecho.

4 — CONCLUSIONES

De todo lo descrito se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- 4.1. Para el hierro de alta pureza en presencia de soluciones neutras de cloruro de sodio, existe un potencial por encima del cual hay un ataque intenso, mientras que por debajo del mismo el metal permanece pasivo.
 - 4.2. Los aleantes del Acero 4340 parecerían no alterar el potencial de picado del hierro de alta pureza en soluciones neutras de cloruro de sodio. En este acero los pits se nuclean en las inclusiones de Sulfuro de Manganeso o en zonas cercanas a ellas.
 - 4.3. Las microestructuras derivadas de los revenidos de este acero a varias temperaturas, tampoco parecen afectar al potencial de picado.
 - 4.4. En el Acero 4340, al igual que lo ya visto en Al-Cu (19) en aleaciones de Titanio (22), las condiciones de aparición de Corrosión Bajo Tensiones, medio y potencial, coincidieron con las de la ruptura de la pasividad.
 - 4.5. El origen de las fisuras obtenidas al potencial de picado parecerían ser los pits.
 - 4.6. Los resultados aquí obtenidos muestran que existe una zona de potenciales donde no ocurre la fisuración del acero. Esta zona coincidirá con la de la estabilidad del óxido pasivante. A potenciales altos este óxido pasivante sufriría transformaciones por la presencia de cloruros, dando lugar al picado. A potenciales bajos dicho óxido desaparecería por reducción electroquímica.
- Esto muestra que los resultados de H. J. Bhatt (23) que parecen mostrar dos zonas de comportamiento diferente al variar el potencial, zona de Corrosión Bajo Tensión y zona de Fragilización por Hidrógeno, no serían correctos. En todos los casos se tendría Fragilización por Hidrógeno, y el rango de potenciales sin ruptura, correspondería solamente a la zona de estabilidad del óxido pasivante.

REFERENCIAS:

- 1) F. H. KEATING, Symposium on Internal Stresses in Metals and Alloys, p. 311, Inst. Metals, London (1948).
- 2) T. P. HOAR, Corrosion, 19, 331 t (1963).
- 3) R. N. PARKINS, Metallurgical Rev., 9, 201 (1964).
- 4) H. L. LOGAN, The Stress Corrosion of Metals, John Wiley and Sons, New York, 1966.
- 5) J. R. GALVELE, La Corrosión bajo Tensiones y la Tecnología Aeroespacial. II Simposio de Tecnología Aeroespacial en Argentina. 18-22 de Noviembre de 1968, Ascochinga, Córdoba.
- 6) R. B. MEARS, R. H. BROWN y E. H. DIX, A. S. T. M. - A. I. M. E. Symposium on Stress Corrosion Cracking of Metals, p. 323 (1945).
- 7) M. HENTHORNE y R. N. PARKINS, Corrosion Science, 6, 357 (1966).
- 8) C. E. EDELEANU, J. Inst. Met., 80, 187 (1951-52).
- 9) T. P. HOAR y J. G. HINES, J. Iron and Steel Inst., 182, 124 (1956).
- 10) J. G. HINES y T. P. HOAR, J. Appl. Chem., 8, 764 (1958).
- 11) T. P. HOAR y J. M. WEST, Nature, 181, 835 (1958).
- 12) T. P. HOAR y J. M. WEST, Proc. Royal Soc., 268, 304 (1962).
- 13) T. P. HOAR y J. C. SCULLY, J. Electrochem. Soc., 111, 348 (1964).
- 14) J. C. SCULLY y T. P. HOAR, 2nd. International Congress on Metallic Corrosion, New York, 1963.
- 15) J. R. GALVELE, Anodic Behaviour of Mild Steel During Yielding, Tesis, University of Cambridge, Inglaterra, 1966.
- 16) T. P. HOAR, Comunicación privada.
- 17) P. R. SWANN y J. A. EMBURY, High Strength Materials, Ed. V. F. Zackay, John Wiley and Sons, Inc., New York (1965), p. 327.
- 18) T. J. SMITH y R. W. STAEHLE, Corrosion, 23, 117 (1967).
- 19) J. R. GALVELE y S. M. de DE MICHELI, XXIV Congreso Anual de la Asociación Brasileña de Metales, San Pablo, 7-12 de Julio de 1969.
- 20) D. GILROY y J. E. O. MAYNE, J. of Applied Chem., 12, 382 (1962).
- 21) M. NAGAYAMA y M. COHEN, J. Electrochem. Soc., 109, 781 (1962).
- 22) M. LEVY y D. W. SEITZ Jr., Corrosion Science, 9, 341 (1969).
- 23) H. J. BHATT and E. H. PHELPS, Proceedings of Third International Congress on Metallic Corrosion, Vol. 2, 285 (1966).
- 24) A. S. TETELMAN, Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking, (Conference) The Ohio State University, 446 (1969).
- 25) J. A. SMITH, M. H. PETERSON and B. F. BROWN, 26, 539 (1970).
- 26) C. J. CRON, J. H. PAYER and R. W. STAEHLE, Corrosion, 27, 1 (1971).

É proibido a reprodução parcial ou total do presente trabalho. Direitos reservados ao Instituto Brasileiro de Petróleo e à Associação Brasileira de Corrosão.