

04.73.11

Capitulo 2

ATAQUE LOCALIZADO DE METALES EN AGUA DE MAR

J.R.Galvele (CNEA)
G.Cragolino (CNEA)
G.Alvarez (CNEA)

Primera parte:

Estado actual del problema y perspectivas futuras.

I. EVALUACION Y PERSPECTIVAS FUTURAS EN CORROSION LOCALIZADA

I.1 Importancia del problema del ataque localizado

En todas las aplicaciones de la tecnología moderna, y en una forma muy evidente en las aplicaciones marítimas, vemos que existen dos aspectos bien definidos del problema de corrosión de metales: 1) LA CORROSION ACEPTABLE y 2) LA CORROSION INACEPTABLE.

Corrosión aceptable

Corresponde a todos aquéllos casos en los cuales la corrosión se propaga en forma homogénea y es posible predecir el tiempo de vida útil del material. Se la controla mediante recubrimientos protectores, protección catódica, inhibidores, etc. Su eliminación total no es conveniente por razones económicas, pues debería recurrirse a metales mucho más resistentes y a la vez mucho más caros. Un buen ejemplo de este tipo de corrosión aceptable lo tenemos en los cascos de barcos, donde el principal material utilizado es el acero. En este caso la velocidad de corrosión se reduce a valores tolerables mediante el uso de pinturas y protección catódica (ver Cap. III y IV).

Corrosión inaceptable

La corrosión se presenta además en formas que no pueden ser toleradas por los perjuicios que ocasionan. Las mismas corresponden principalmente a los casos de ataque localizado, donde la magnitud de material corroído no guarda proporción con los daños ocasionados. Dichos daños pueden ser: explosiones de calderas (fragilización caústica), inutilización de cartuchos (corrosión bajo tensiones de latones), fracturas en trenes de aterrizaje de aviones o en componentes estructurales de submarinos (corrosión bajo tensiones de aceros de alta resistencia), contaminación en intercambiadores de calor (picado de aleaciones de cobre), pérdidas de hélices (corrosión-fatiga), etc.

En algunos casos estos accidentes pueden ser previstos y evitados mediante ensayos periódicos no destructivos del material, pero en la mayoría de los casos se debe recurrir a materiales que no presenten este tipo de falla. Esto lleva a dos inconvenientes, el primero es que muchos de estos materiales resistentes son de costo elevado y encarecen apreciablemente el costo final de obra (por ejemplo cuando se reemplazan los latones (Cu-Zn 70/30) por las aleaciones de cupro-níquel (Cu-Ni 70/30), mucho más resistentes). El segundo inconveniente es que muchos materiales de gran interés tecnológico no pueden

ser utilizados sin riesgos. Por ejemplo, en la construcción de submarinos se utilizan actualmente aceros con tensiones de fluencia del orden de 56 kg/mm^2 (80.000 psi). Con los mismos aceros, mediante tratamientos térmicos adecuados, podrían alcanzarse tensiones de fluencia de 140 a 180 kg/mm^2 , con la consiguiente economía en espacio y peso. Sin embargo, la susceptibilidad a la corrosión bajo tensiones de los materiales así tratados impide su utilización. Por la misma causa las aleaciones de aluminio-magnesio actualmente en uso, con tensiones de fluencia de 13 a 21 kg/mm^2 , no son reemplazadas por las de aluminio-cinc-magnesio que pueden alcanzar tensiones de fluencia del orden de 65 kg/mm^2 .

I.2 Estado actual del problema. Antecedentes en la Argentina

El conocimiento en el área del ataque localizado ha mostrado un importante progreso en los últimos años, como resultado de la aplicación de técnicas electroquímicas de desarrollo reciente. La mayoría de los adelantos en esta área ocurrieron en los últimos diez años, y en todos los casos demostraron que los procesos de corrosión localizada en estudio eran mucho más complejos de lo que se creía anteriormente.

En las secciones siguientes se hace una recopilación de los desarrollos recientes más importantes. En base a dicha información, se puede llegar a las siguientes conclusiones:

- 1) Corrosión por picado: Se ha comprobado que el fenómeno de picado aparece solamente a ciertos potenciales críticos. La naturaleza de dichos potenciales es aún incierta y se han sugerido varias explicaciones para los mismos. Diversos trabajos muestran que la tendencia al picado puede modificarse mediante el uso de ciertos aleantes. Sin embargo no se conoce la razón por la cual dichos aleantes modifican el potencial de picado. Esto hace que aún no se tengan criterios científicos para el desarrollo de aleaciones resistentes al picado.
- 2) Corrosión bajo tensiones: La cantidad de material bibliográfico que se conoce sobre este tema es extremadamente grande. Esto muestra el gran interés tecnológico que presenta esta forma de corrosión. Sin embargo, el estado del conocimiento queda definido por el siguiente hecho: para un material dado aún no es posible predecir si una pequeña modificación en el medio corrosivo llevará o no a la aparición de corrosión bajo tensiones. Los problemas hallados en el proyecto Apolo son una prueba irrefutable de esta deficiencia (ver párrafo II.3.a.v).
- 3) Dealeado: El conocimiento sobre este tema está limitado por el poco conocimiento que se tiene sobre mecanismos de disolución de aleaciones. Tal como se vio en el Cap. I, se han estudiado los mecanismos de disolución de algunos

metales puros, pero se sabe muy poco sobre el efecto de la adición de un aleante.

4) **Corrosión en rendijas:** Se conoce muy poco sobre el mecanismo de este proceso. Se lo asimila al proceso de picado, pero trabajos recientes muestran que una aleación puede ser muy resistente al picado, y sin embargo ser muy susceptible a la corrosión en rendijas.

5) **Corrosión-fatiga:** El conocimiento en esta área se encuentra en un estado de desarrollo mucho menos avanzado que en las anteriores. La principal dificultad radica en la necesidad de hallar una interrelación adecuada entre dos disciplinas muy dispares, ambas en desarrollo, tal como son la fatiga de Metales y la Corrosión Electroquímica.

6) **Materiales:** El estudio de los procesos de corrosión tienen como fin último el desarrollo de materiales resistentes. El desarrollo de tales materiales se hace aún en forma empírica debido a la ignorancia actual sobre los procesos de corrosión. Se observa la gran necesidad de buscar criterios científicos para el desarrollo de aleaciones resistentes.

En cuanto a trabajo sistemático sobre ataque localizado en nuestro país, puede decirse lo siguiente: en 1967 se inició en el Departamento de Metalurgia de la Comisión Nacional de Energía Atómica la organización de un grupo de trabajo en el campo de la corrosión metálica. El mismo se ha orientado principalmente al estudio de problemas de ataque localizado y de desarrollo de aleaciones resistentes a dicho ataque. Se han realizado, o se encuentran en desarrollo, trabajos sobre los siguientes temas:

- Mecanismo de ataque intergranular de aleaciones de aluminio-cobre (31), y su extensión a otras aleaciones binarias de aluminio (Cap.5 (24)).
- Morfología del picado del aluminio (18).
- Mecanismos de picado de cinc de alta pureza (1) y del aluminio (19).
- Efecto de los aleantes sobre el potencial de picado de aleaciones binarias de aluminio (62).
- Potenciales críticos para el ataque localizado del aluminio y sus aleaciones (32).
- Corrosión bajo tensiones del acero inoxidable en columnas deflegmadoras (30).
- Mecanismo de corrosión bajo tensiones del acero inoxidable en sistemas de desalinización de agua de mar (17).
- Picado y corrosión bajo tensiones de aceros de alta resistencia en agua de mar (33, 34).
- Corrosión bajo tensiones de aleaciones de aluminio-cobre (36).
- Posibilidades de desarrollo de aleaciones resistentes a la corrosión por picado y corrosión bajo tensiones (29).

- Resistencia a la corrosión de aleaciones de aluminio en plantas de desalinización de agua de mar (Cap.5 (91)).
- Mecanismo de corrosión en rendijas (Cap.5 (89)).
- Influencia de la estructura de solidificación sobre la resistencia a la corrosión de aleaciones de aluminio (Cap.5 (93)).
- Relación entre el potencial de picado y la corrosión bajo tensiones transgranular (35).
- Predicción de las condiciones electroquímicas que llevan a la corrosión bajo tensiones de las aleaciones de circonio (16).

Es oportuno mencionar que en otros laboratorios de nuestro país se realizaron trabajos de investigación sobre temas específicos de ataque localizado. De ellos merecen destacarse los de corrosión intergranular del cinc, realizados en el LEMIT, y los de cavitación en motores Diesel realizados en CITEFA.

I.3 Perspectivas de futuras investigaciones

Tal como se verá en la Sección II, la aparición de los problemas de corrosión localizada o "corrosión inaceptable", están estrechamente ligados a los avances de la tecnología moderna. Si se quiere fomentar el desarrollo tecnológico de la Argentina, se hace indispensable contar con grupos de investigadores capacitados para resolver los problemas que surgen durante dicho avance. En este sentido no es posible contar con el apoyo de científicos extranjeros, a menos que se quiera permanecer en la retaguardia del progreso.

El apoyo a grupos de investigación se logra: i) financiando trabajos de investigación que sean de interés en esta área; ii) colaborando con la formación de nuevos investigadores mediante becas, subsidios, etc.; iii) contribuyendo a la creación y desarrollo de nuevos centros de investigación en universidades y laboratorios estatales; etc.

En cuanto a áreas de trabajo que convendría fomentar, pueden mencionarse las siguientes:

- i) Desarrollo de materiales resistentes al ataque localizado, por ejemplo para plantas de desalinización de agua de mar, donde se requieren aleaciones económicas que puedan reemplazar a los cupro-níquel.
- ii) Desarrollo de métodos de predicción de corrosión bajo tensiones en agua de mar.
- iii) Estudio de la resistencia a la corrosión de materiales compuestos del tipo de plaqueados, metalizados, colaminados, etc., con vistas a la obtención de materiales altamente resistentes a la corrosión, pero razonablemente económicos.

iv) Estudio de problemas que requieren la colaboración de investigadores de más de una disciplina, tales como corrosión-fatiga, corrosión bajo tensiones mecánicas, etc.

Capítulo 2

ATAQUE LOCALIZADO DE METALES EN AGUA DE MAR

Segunda parte:

J.R.Galvele (CNEA)

Ataque localizado. Características generales.

G.Cragolino (CNEA)

Corrosión-fatiga.

G.Alvarez (CNEA)

Ataque localizado de aleaciones de aluminio.

II. ATAQUE LOCALIZADO. CARACTERISTICAS GENERALES

La corrosión de los metales suele presentarse en diferentes formas (Fig. 1.A). La más benigna es la corrosión uniforme. El ataque se extiende en forma homogénea sobre toda la superficie metálica y la penetración media es igual en todos los puntos. Un ataque de este tipo permite calcular fácilmente la vida útil de los materiales corroídos. Como una transición entre ataque general y ataque localizado, suele observarse una forma de corrosión en placas. En este caso el ataque se extiende más en algunas zonas que en otras, pero conserva las características del ataque general.

Una forma muy frecuente de ataque localizado es la corrosión por picado. En este caso el ataque se localiza en puntos aislados de superficies metálicas pasivas, propagándose hacia el interior del metal en forma de canales cilíndricos o cónicos. En la práctica puede presentarse como perforación de cañerías o tanques y la cantidad de material corroído no guarda relación con la magnitud de los inconvenientes que puede causar. Otra forma conocida de ataque localizado es la corrosión intergranular. En este caso la corrosión se propaga en una franja estrecha de ataque que va penetrando en el metal, a lo largo de los límites de grano. Este ataque se extiende hasta inutilizar el material afectado.

Otra forma muy peligrosa de ataque localizado es la corrosión fisurante o corrosión bajo tensiones. Suele presentarse cuando un metal está sometido simultáneamente a la acción de un medio corrosivo y de tensiones mecánicas de tracción. Se forman fisuras que pueden ser transgranulares o intergranulares y que se van propagando hacia el interior del metal, hasta que las tensiones se relajan o el metal se fractura. La velocidad de propagación de estas fisuras varía con el material y el medio corrosivo, mencionándose velocidades entre 1 mm por hora y 1 cm por minuto. Cuando las tensiones mecánicas no son constantes, sino que oscilan con el tiempo se tiene corrosión-fatiga.

Finalmente, existen otras formas importantes de corrosión localizada que dependen, ya sea de la geometría del sistema, corrosión en rendijas (crevice corrosion) como del tipo de aleación, decincado, o de las características dinámicas del medio, corrosión-erosión (Fig. 1.B).

Si bien cada una de estas formas de ataque localizado se estudian por separado, se verá más adelante que muchas de ellas tienen características muy similares entre sí. Se observa en las mismas que el ataque se desarrolla en condiciones de oclusión, de modo que la composición del electrolito en la zona en corrosión es muy diferente a la del resto del medio corrosivo. Desde un punto de vista electroquímico todos estos procesos serían similares, pero diferentes factores producen importantes modificaciones. Es así que una misma reacción electroquímica puede llevar a corrosión en una línea (picado), en un plano (ataque intergranular, corrosión fisurante) o en un volumen (corrosión en rendijas, decincado).

II.1 Corrosión por picado

El ataque por picado es una forma de corrosión muy localizada, presentándose ataque muy intenso en áreas del orden de los mm^2 , en tanto el resto del metal permanece pasivo. La velocidad de ataque en la picadura puede ser del orden de 30.000 a un millón de veces más rápida que en el resto de la superficie (78, 26).

Son bien conocidos los casos de picado del aluminio en soluciones que contengan cobre en presencia de cloruros, o las tuberculaciones y picado de caños de acero en agua potable. Pero también se presenta picado en numerosos otros metales, tales como el níquel, magnesio, circonio, cobre, estaño, cinc, titanio y en numerosas aleaciones, entre ellas el acero inoxidable.

Para la aparición del picado es necesaria la presencia en el medio corrosivo de ciertos aniones que suelen clasificarse como "agresivos". El anión que aparece más frecuentemente como el causante de picado es el cloruro. La razón de ello se encuentra en el hecho de su gran distribución en la naturaleza y muy particularmente por su presencia en ambientes marinos. Sin embargo, también causan picado otros aniones tales como bromuros, ioduros, percloratos, etc. Aún ciertos aniones aparentemente no agresivos producen picado. Por ejemplo, el aluminio presenta picado en nitratos (31), y en sulfocianuros (18, 32) y el hierro en sulfatos (28, 48).

Para la aparición del picado es necesario que la cantidad de anión agresivo presente sea superior a una cierta concentración límite. Engell y Stolica (24) estudiando el comportamiento del hierro en medio ácido, encontraron que no aparece picado si la concentración del ion cloruro es menor que $3 \cdot 10^{-4}$ mol/l.

Un hecho frecuentemente notado en el picado es que aparentemente las picaduras ejercen influencia entre sí, de modo que una vez iniciada una picadura, difícilmente se forme otra adyacente. Parece existir una forma de inhibición al picado en las zonas vecinas a una picadura activa. Esta observación aparece explicada al estudiar la distribución de corriente alrededor de las picaduras, tal como se verá más adelante.

II.1.a Potenciales de picado. E_p

La aplicación reciente de técnicas potencioestáticas al estudio de picado demostró que el proceso era más complejo de lo que se suponía. Hasta entonces se habían desarrollado varias teorías de propagación del picado, tal como la propagación "autocatalítica", que luego debieron ser desechadas.

El trazado de curvas de polarización en sistemas que sufren picado mostró una característica muy importante de este proceso. Se encontró que el picado sólo aparece por encima de un cierto potencial. Uhlig (94) demostró que el acero inoxidable 18-8 sólo presenta picado en cloruros cuando el medio

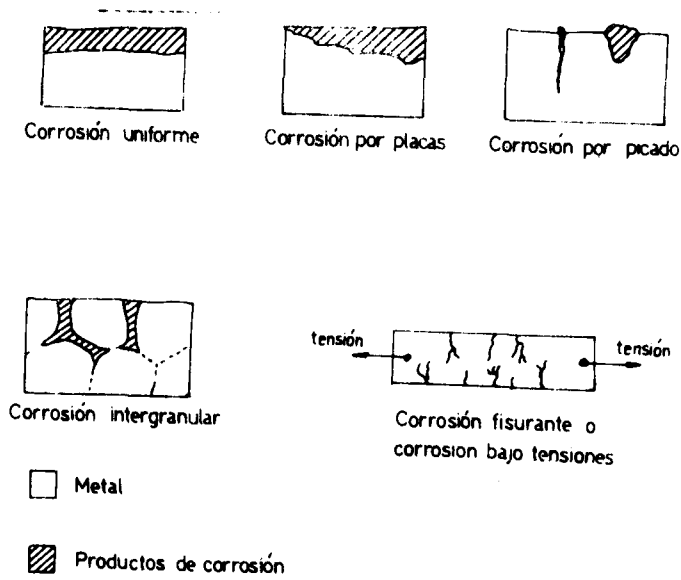


Fig.1.A Diferentes formas de corrosión metálica

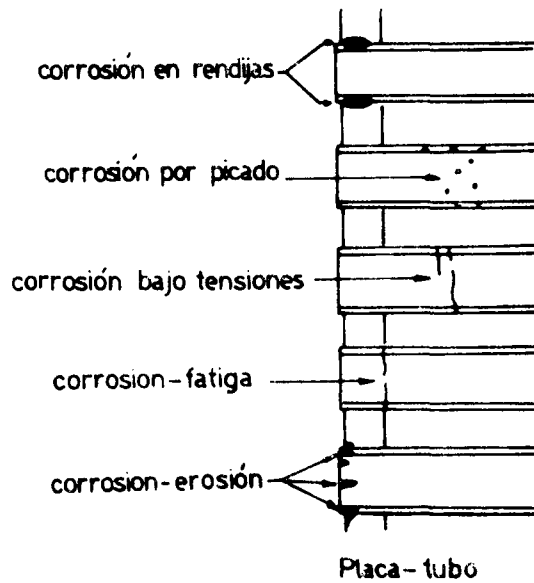


Fig.1.B Tipos de corrosión localizada frecuentes en intercambiadores de calor (91).

corrosivo contiene algún oxidante cuyo potencial de óxido-reducción sea superior a $+0,15 V_{(enh)}$. Se han publicado potenciales de picado de numerosos metales (47) pero trabajos más recientes (11, 42) indican la conveniencia de una revisión crítica de los potenciales de picado publicados. Se ha observado que el valor de E_p varía de autor a autor, notándose diferencias de 50 a 100 mV.

Trabajos más recientes permitieron determinar la causa de la mayoría de estas discrepancias. Se comprobó que los potenciales de picado medidos dependen del método de medida utilizado y Smialowska (81) hace una comparación crítica de dichos métodos. Según dicha autora, los resultados más correctos son los que se obtienen trazando curvas corriente-tiempo a potencial constante, y determinando el potencial al cual el metal pasa de un proceso de repasivación a uno de ataque. Pesall y Liu (68) en cambio proponen para el acero inoxidable un método de medida de tiempo de repasivación de superficies dañadas mecánicamente. Métodos similares fueron usados por Alvarez y Galvele (1), para determinar el potencial de picado del cinc ultra puro en presencia de diferentes electrolitos y por De Castro y Galvele (17) para determinar las condiciones de picado y de corrosión bajo tensiones del acero inoxidable en soluciones sulfúricas de cloruros.

En el presente capítulo se considerará como potencial de picado solamente aquél para el cual un metal cuyo óxido pasivante fue dañado, expuesto a un potencial inferior tenderá a repasivarse, en tanto que expuesto a un potencial levemente superior tenderá a atacarse. De este modo se descartan aquellos potenciales de picado que son inferiores al potencial de Flade, tal como los que describe Vetter (100), por carecer de interés práctico, al no representar un proceso de picado del tipo de los que se encuentran en corrosión de metales.

II.1.a.1 Efecto de la composición de la solución sobre el potencial de picado

Se observa que en muchos casos el potencial de picado de un metal depende del medio agresivo en el que se encuentra. Por ejemplo, la Fig. 2 muestra los potenciales de picado hallados por De Micheli y Galvele (32) para el aluminio en presencia de diferentes electrolitos.

La concentración del anión agresivo afecta también en forma apreciable el valor del potencial de picado. Un aumento en la concentración de anión agresivo produce una disminución en el potencial de picado. La Fig. 3 muestra la variación del potencial de picado del aluminio puro y de aleaciones de aluminio-cobre al variar la concentración de cloruros (31). Un efecto similar se observa en circonio (47), en magnesio (47) y en aleaciones de Fe-Cr-Ni (49), Fe-Cr (47), Zn-Al (63), etc.

El pH de la solución no afecta al potencial de picado del acero inoxidable en soluciones ácidas, en tanto que en soluciones alcalinas el potencial de picado aumenta al aumentar el pH, (49). En aluminio, el potencial de picado en cloruros no parece ser afectado por el pH, para soluciones 1 M de ClNa y en un rango de pH entre 2 y 11, (45). Por otra parte la aparición de picado sobre

hierro en soluciones ácidas no depende del potencial (24) en tanto que en soluciones neutras hay un potencial de picado medible (33). Algo similar ocurre con el níquel, que en soluciones ácidas no presenta un potencial de picado (2) en tanto que en soluciones neutras el mismo es medible (42).

Otro factor importante es el tipo y concentración de otros aniones presentes en la solución. Se ha observado que el agregado de ciertos aniones produce grandes desplazamientos en el potencial de picado, llegándose hasta a suprimir totalmente el picado. En acero inoxidable 18-8 se observa que el picado por cloruros desaparece si la solución contiene también una concentración dada de ciertos aniones tales como: nitrato, clorato, perclorato, cromato o sulfato (49, 78). Uhlig y Gilman (96) mencionan que probetas de acero inoxidable 18-8 que fueron expuestas durante 25 años a una solución compuesta por 10% FeCl_3 + 3% NaNO_3 no presentaron picado, en tanto que en ausencia del nitrato el metal se pica en forma rápida.

Según Leckie y Uhlig (49) la eficiencia de diferentes aniones en la inhibición del picado del acero inoxidable en cloruros varía del siguiente modo, en orden decreciente:

Oxhidrilo > Nitrato > Sulfato > Perclorato

Concentración de aniones que inhiben el picado del acero inoxidable 18-8 en cloruros, para concentraciones del ClNa 1,5 N (49)

ANION	CONCENTRACION MINIMA
OH^-	0,07 N
NO_3^-	0,24 N
SO_4^{2-}	1,15 N
ClO_4^-	3,4 N

Para el picado del aluminio en cloruros Bohni y Uhlig (11) mencionan la siguiente eficiencia de aniones inhibidores, en orden decreciente:

Nitrato > Cromato > Acetato > Benzoato > Sulfato

II.1.a.ii Efecto de la composición de la aleación sobre el potencial de picado

La presencia de aleantes puede modificar en forma apreciable el potencial de picado de un metal. Muller y Galvele (62) encuentran, por ejemplo, que el potencial de picado del aluminio en cloruros aumenta al alear el aluminio con cobre, en cambio, aleando con cinc dicho potencial de picado disminuye apreciablemente y aleando el aluminio con magnesio el potencial de picado

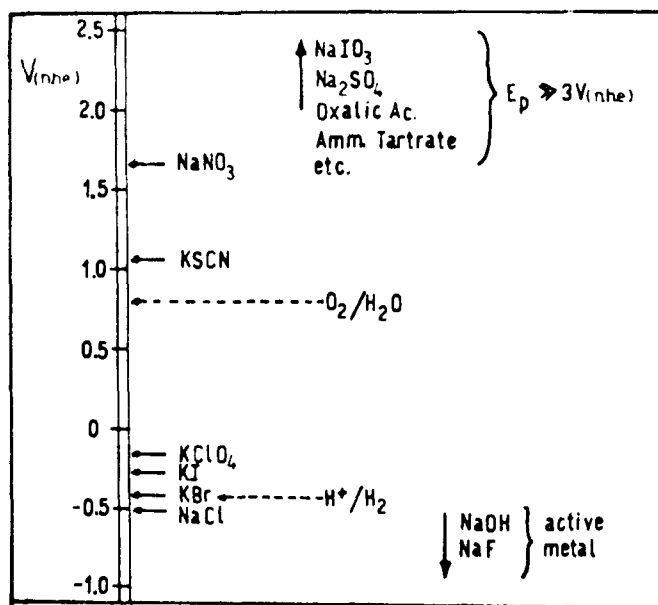


Fig. 2 Potenciales de picado del aluminio en diferentes electrolitos (32).

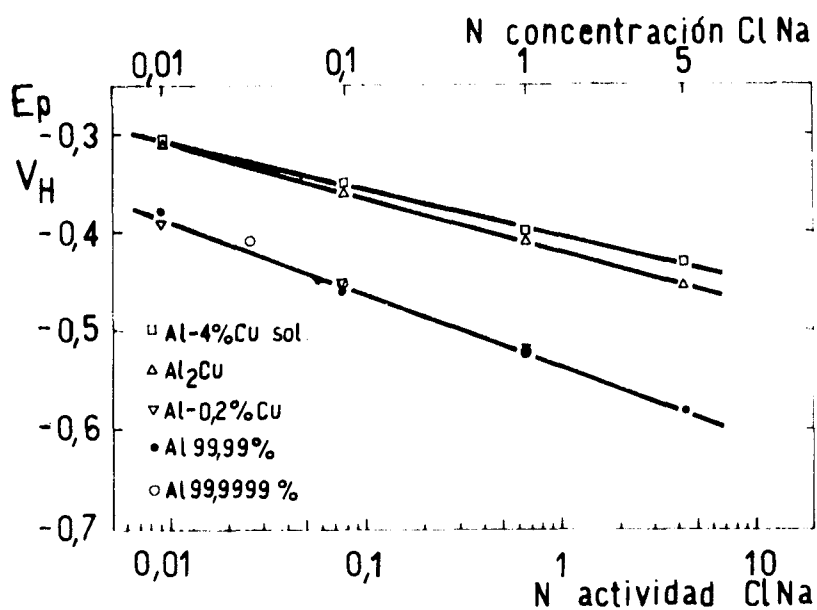


Fig. 3 Potenciales de picado del aluminio y de aleaciones de aluminio-cobre en soluciones de cloruro de sodio (31).

muestra pocas variaciones, (Fig. 4).

En aleaciones de Fe-Cr (42), al variar el contenido de cromo de 25% a 40% el potencial de picado en cloruros sube de $+0,2 V_{(enh)}$ a $+0,9 V_{(enh)}$. Teniendo en cuenta que el potencial al que se inicia la reacción catódica de reducción del oxígeno en soluciones neutras es del orden de $+0,81 V_{(enh)}$, resulta que las aleaciones de Fe-35%Cr no sufrirán picado en soluciones neutras de cloruros.

Un comportamiento similar al del Fe-Cr se observa para el sistema Ni-Cr (42). En este caso el potencial de picado va de $+0,28 V_{(enh)}$ para contenidos menores de 5% de cromo, hasta $+0,75 V_{(enh)}$ para aleaciones con más del 18% de cromo.

El agregado de 2,4% de molibdeno a una aleación de Fe-15%Cr - 13%Ni aumenta el potencial de picado de $+0,28 V_{(enh)}$ a $+0,73 V_{(enh)}$, explicando así la buena resistencia a la corrosión en cloruros de los aceros inoxidable del tipo AISI 316. El efecto del molibdeno es muy superior al que se obtendría con agregados equivalentes de níquel. La acción benéfica del molibdeno varía con la temperatura de ensayo (42). Así como a temperaturas cercanas a $0^{\circ}C$ la aleación sin molibdeno es mucho más resistente que la que contiene molibdeno. A temperatura ambiente el molibdeno mejora la resistencia de la aleación y, a mayores temperaturas, el efecto benéfico del molibdeno va disminuyendo, hasta que por encima de los $50^{\circ}C$ los aceros sin molibdeno son más resistentes al picado que los aleados con molibdeno (47).

Otros aleantes que aumentan la resistencia al picado del acero inoxidable son el vanadio y el silicio (90). Contenidos del 5% de vanadio o silicio en aceros inoxidables 18 Cr-14 Ni aumentan el potencial de picado por encima de $+1,5 V_{(enh)}$.

II.1.b Distribución de corriente en una picadura

Rosenfeld y Danilov (78) midieron la distribución del campo eléctrico alrededor de una picadura en actividad, Fig. 5. Siendo que la densidad de corriente en el interior de la picadura puede ser hasta 10^6 veces mayor que en el resto de la superficie metálica, es de esperar que el campo eléctrico alrededor de una picadura muestre una distorsión importante. Cuando la picadura se desarrolla en condiciones naturales, sin aplicar corriente externa, la reacción catódica que compensa a la reacción anódica de la picadura debe localizarse en el resto de la superficie metálica.

La Fig. 5 indica que la distribución de densidades de corriente catódica esperable, es máxima en la vecindad de la picadura. Esto lleva a que el potencial de dicha zona sea inferior al potencial de picado, de modo que una vez iniciada una picadura, en corrosión natural, la zona adyacente a la misma se proteja "catódicamente". Explicándose así porque no se observa picado cerca de picaduras en actividad.

La necesidad de que la superficie metálica sea el sitio donde debe desarrollarse la reacción catódica explica porqué el aluminio puro, pese a tener un potencial de picado bajo, puede resistir bien la acción de los cloruros. El óxido protector en la superficie del aluminio es aislador y no permite el desarrollo de la reacción catódica necesaria. Por otra parte, se explica también porqué el aluminio es tan susceptible al ataque por pares galvánicos. Si se lo pone en contacto con superficies metálicas sobre las que la reacción catódica sea fácil: cobre, grafito, etc., el aluminio comienza a atacarse en forma muy intensa.

II.1.c Morfología del picado

En numerosos casos la picadura se propaga en forma de semiesfera de fondo pulido. Tal es lo que se observa en el hierro en cloruros y sulfatos, en acero inoxidable en cloruros, en aluminio en nitratos, Fig. 6 (18,32), etc. Esto llevó a algunos autores a suponer que el picado se propagaba siempre con dicha morfología. De esta manera se propusieron mecanismos de picado en los que se combinaba pasivación con electropulido (26,40). Sin embargo, esta teoría debe ser revisada a la luz de observaciones más recientes. Se conoce ahora que el picado puede tomar también formas geométricas siguiendo planos cristalinos. Tal es el caso del aluminio en cloruros, Fig.7, bromuros, yoduros y percloratos (18,32). También pueden tomar formas hexagonales con fondo brillante, tal como fue observado por algunos autores para el hierro en percloratos (27). A esto debe agregarse la aparición de ataque en forma de túneles, que se observa en aluminio en cloruros, Fig.8 (21), en medio ácido, así como también en una gran cantidad de otros metales y aleaciones (4).

II.1.d Composición de la solución dentro de la picadura

Los primeros trabajos sobre picado de metales se orientaron al estudio de la composición de la solución dentro de las picaduras. Hagyard y Santhiapillai (39) simulaban picaduras de aluminio con probetas perforadas y acopladas a grafito. Estos autores observaron que el pH en el interior de la picadura artificial varía al comenzar el ataque, pasando de 6,2 a aproximadamente 3,5. Si se interrumpe el picado el pH vuelve al valor inicial en pocos minutos. Observaron también que la concentración de cloruros dentro de la picadura aumenta durante el ataque, midiéndose concentraciones del orden de diez veces mayores que la concentración en el seno de la solución. Estos autores observaron que los productos de corrosión, consistentes en una solución concentrada de cloruro de aluminio, pueden activar otras partes del aluminio al ponerse en contacto con ellas. Numerosos otros autores (22,47) observaron que en zonas activas de picado se observa una disminución en el pH de la solución y un aumento en la concentración del anión agresivo. La disolución activa del metal en el

interior de la picadura sería resultado de la composición de la solución en el interior de la misma, tal como lo probaría el hecho que la solución que fluye de la picadura inicia ataque en otros sitios, y que agitando la solución pueden repasarse las picaduras.

II.1.e Picado del cobre y sus aleaciones en presencia de cloruros

El picado del cobre y sus aleaciones es de gran interés tecnológico por cuanto se presenta en forma de perforaciones de cañerías y de tubos de intercambiadores de calor. En el primer caso lleva a ocasionar pérdidas en los líquidos transportados, y en el segundo contamina el agua de las calderas en los barcos y usinas eléctricas y reduce la eficiencia de producción en las plantas de desalinización de agua de mar.

El mecanismo de picado del cobre fue motivo de numerosas investigaciones. Los primeros estudios sobre el problema aparecen detallados en un trabajo de May (99) publicado en 1953. Este autor destaca que, si bien el picado del cobre y sus aleaciones puede diferir en su forma de iniciación, una vez iniciado el picado las picaduras tienen siempre las mismas características y son las siguientes, Fig.9:

a) Presencia de cloruro cuproso blanco, cristalino y de consistencia porosa (nantokita), en contacto con el metal en las zonas anódicas.

b) Presencia de óxido cuproso cristalino rojo (cuprita), en proporciones variables, cubriendo al cloruro cuproso dentro de la picadura y frecuentemente en forma de capa compacta en contacto con el metal en las zonas catódicas.

En el mismo trabajo, May describe la construcción de una picadura artificial para estudiar el mecanismo de picado en el laboratorio. No se da aún explicaciones sobre el mecanismo de picado del cobre.

Campbell (15) en 1963 recopila los trabajos sobre picado del cobre posteriores a 1954. Este autor destaca que el picado de tuberías de cobre aparece siempre en presencia de películas de grafito o de óxido cuproso adherente, producidas en fábrica durante el recocido brillante. Estas películas, que según Campbell son muy peligrosas, actualmente son eliminadas en fábrica mediante una limpieza abrasiva de los tubos. Campbell aporta así una información práctica de importancia para evitar el picado del cobre, pero tampoco llega a explicar el mecanismo de picado de este metal.

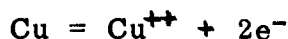
En 1965, Pourbaix y col. (99) repiten las experiencias de May con el modelo de picadura artificial y llegan a explicar algunas de las incongruencias halladas por este autor. Mediante mediciones a potencial constante y comparando las mismas con el diagrama de equilibrio electroquímico del sistema Cu-Cl-H₂O (Fig.10), Pourbaix y col. consiguen explicar el mecanismo de picado del cobre.

Luego de numerosos ensayos (75) encuentran que cualesquiera que sean las condiciones de preparación de la superficie del cobre, sea en presencia de grafito o de metales más nobles que el cobre, etc. el picado del cobre sólo aparece cuando el metal supera un cierto potencial de electrodo. En ningún caso se observó picado por debajo de dicho potencial. El potencial observado fue de aproximadamente $+0,34 V_{(enh)}$ en soluciones con 355 ppm Cl^- . En base al diagrama de equilibrio Cu-Cl- H_2O los autores destacan que el cloruro cuproso no es estable en los rangos de pH de las aguas naturales (pH: 6 a 8). Por consiguiente, cuando este compuesto entra en contacto con soluciones acuosas, exentas de oxígeno, se hidroliza dando óxido cuproso y ácido clorhídrico. La presencia simultánea de óxido y de cloruro cuprosos en las picaduras muestra que esta hidrólisis ha tenido lugar y que se ha alcanzado un equilibrio. En base a los datos termodinámicos de las diferentes reacciones posibles se puede calcular el pH y el potencial al cual se alcanza el equilibrio en soluciones conteniendo distintas concentraciones de cloruros. La tabla siguiente muestra los valores calculados por Pourbaix y col.

Cl - ppm	pH	$V_{(enh)}$
3,5	1,7	+0,373
355	3,7	+0,255
19.000 (agua de mar)	5,4	+0,153

Sumergiendo cobre metálico en una solución degasada, saturada con cloruro cuproso y esperando hasta que alcance un potencial y pH estacionarios, los autores encuentran muy buena concordancia entre los valores experimentales y los calculados.

Según Pourbaix, el potencial crítico de iniciación de picado hallado para el cobre corresponde al equilibrio:



que se establece en las soluciones ácidas en el interior de las picaduras. cuando se aplica un potencial superior al de equilibrio el cobre se corroe. En cambio cuando el potencial es inferior al de equilibrio se observa la deposición catódica de cobre metálico dentro de la picadura. Pourbaix observa que el potencial de picado hallado experimentalmente es de 80 a 150 mV más alto que el potencial de equilibrio calculado. Atribuye esta diferencia a un potencial de difusión.

II.1.f Picado del hierro y sus aleaciones en cloruros

Estudiando hierro puro (99,997%) y acero AISI 4340 (0,40%C,

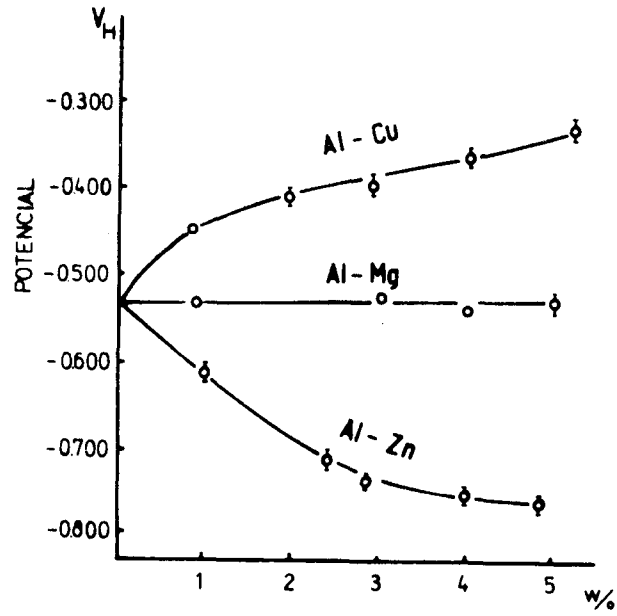


Fig. 4 Potenciales de picado de aleaciones binarias de aluminio-cobre, aluminio-magnesio y aluminio-zinc en cloruro de sodio 1M (62).

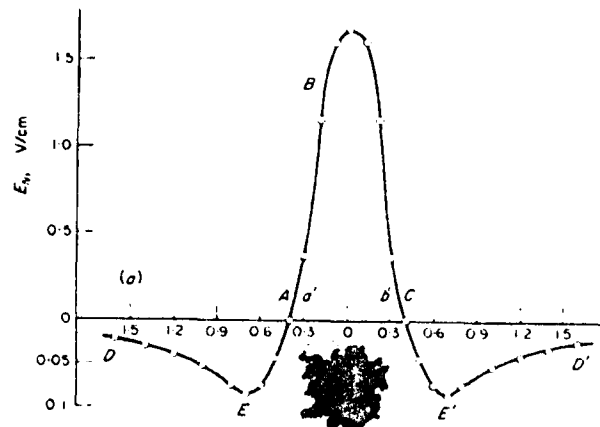


Fig. 5 Distribución del campo eléctrico alrededor de una picadura en actividad (78).

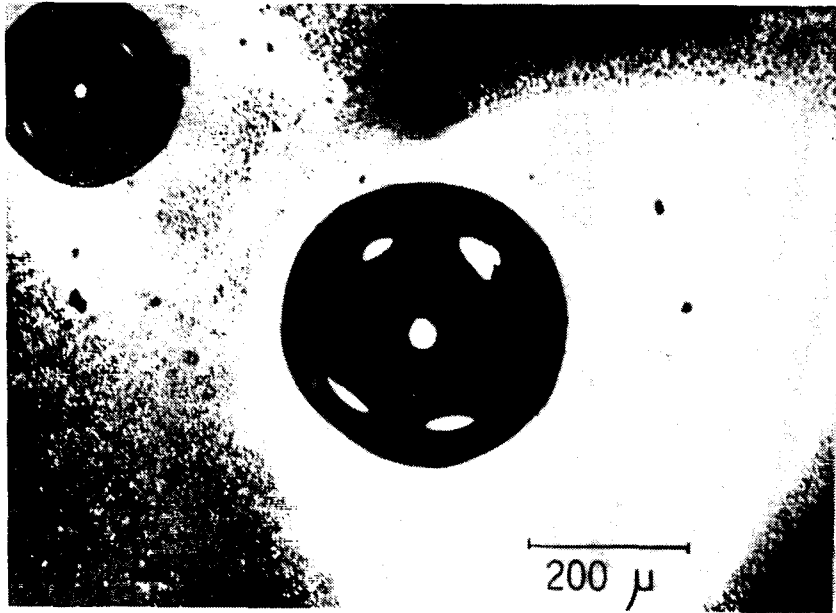


Fig. 6 Picado semiesférico, de fondo pulido, del aluminio en soluciones de nitrato de sodio (32).

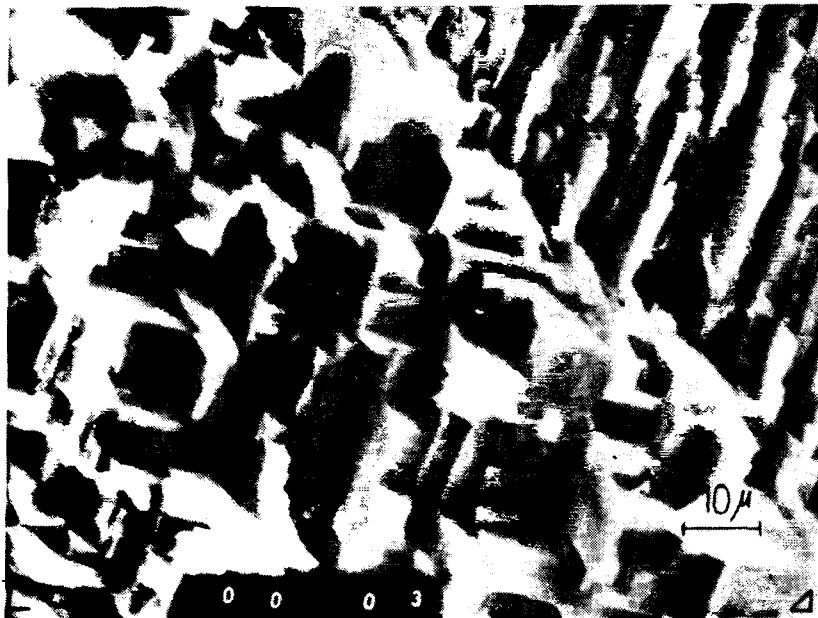


Fig.7 Fondo de una picadura de aluminio producida en soluciones de cloruro de sodio (32).

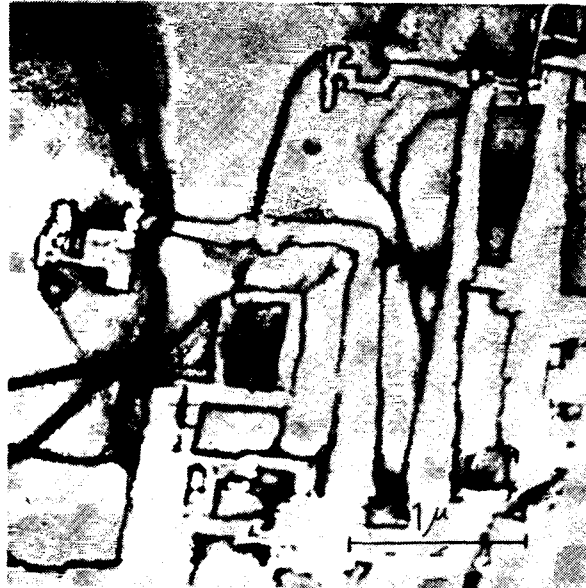


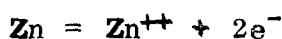
Fig. 8 Túneles formados en aluminio por acción de una solución de cloruro de sodio. Los túneles penetran profundamente en el metal, siguiendo planos (100) de su red cristalina. Fotografía tomada por transmisión en un microscopio electrónico (21).

1,78%Ni, 0,92%Cr, 0,35%Mo) a potencial constante, en soluciones degasadas de ClNa 0,5N y en agua de mar, Galvele y Semino (34) encontraron que ambos metales presentan un mismo potencial de picado ($-0,32 V_{(enh)}$). Por debajo de dicho potencial el hierro se encuentra cubierto por una película transparente de lepidocrocita ($\gamma\text{-FeO.OH}$), en tanto que por encima de dicho potencial aparecen manchas pardas de lepidocrocita no adherente cubriendo zonas donde el hierro se pica.

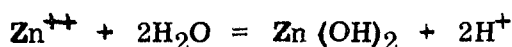
Pourbaix intentó explicar el picado del hierro usando el mismo criterio aplicado para el cobre (75). Para ello supone que dentro de la picadura se establece un equilibrio entre Fe, Fe_3O_4 y FeCl_2 , sin embargo no encuentra concordancia entre los valores experimentales y los calculados. Este enfoque aparentemente resulta erróneo por cuanto dentro de las picaduras se produce también desprendimiento de hidrógeno, de modo que no se tendrían potenciales de equilibrio sino un potencial mixto sin significado termodinámico.

II.1.g Picado del cinc de alta pureza

En un trabajo reciente, Alvarez y Galvele (1) estudiaron el picado del cinc 99,9995% en presencia de diferentes electrolitos, encontrando que el potencial de picado del cinc no dependía del anión ni era modificado en forma apreciable por la concentración del mismo. Comparando el potencial de picado hallado ($-0,83 V_{(enh)}$) con un diagrama de Pourbaix (74) para el equilibrio electroquímico Zn-H₂O, Fig. 11, se observa que el potencial de picado corresponde al potencial de equilibrio de la reacción:



El mismo se alcanzaría al acidificarse la solución en las picaduras como resultado de la reacción:



Debido al alto sobrepotencial requerido para la reacción de desprendimiento de hidrógeno sobre el cinc puro, esta reacción no interfiere y el potencial medido corresponde al equilibrio termodinámico arriba mencionado.

Si el cinc contiene aleantes sobre los cuales el desprendimiento de hidrógeno sea fácil, por ejemplo cobre, el potencial de picado medido debería ser mayor y ya no sería un potencial de equilibrio sino un potencial mixto.

II.1.h Picado del aluminio y sus aleaciones

Numerosos autores estudiaron el picado del aluminio en presencia de cloruros. Tal como viéramos antes Hagyard y Santhiapillai (39) encontraron

estudiando picaduras artificiales de aluminio, que el pH de la solución dentro de las mismas baja a valores de 3,2 a 3,8. Kaesche (45) sugiere que dentro de las picaduras de aluminio habría una solución saturada de cloruro de aluminio.

A fin de estudiar el mecanismo de picado De Micheli y Galvele (19) investigaron el comportamiento del aluminio en soluciones saturadas de cloruro de aluminio. Encuentran así que se observa una curva de polarización como la indicada en la Fig. 12. Por encima del potencial de corrosión se observa una reacción anódica intensa. Por debajo de dicho potencial hay una reacción catódica de desprendimiento de hidrógeno también intensa. Mediante mediciones de pérdida de peso se determinó la curva anódica del aluminio por debajo del potencial de corrosión. Se observa así que la misma no sigue un comportamiento monótono, sino que hay un brusco descenso en la reacción anódica al pasar a potenciales inferiores al de corrosión. Lo mismo se observa ensayando aluminio en soluciones de ácido clorhídrico, observándose también que en la zona catódica las picaduras que se forman están obstruidas por productos de corrosión, Fig.13. El potencial de corrosión medido para el aluminio en cloruro de aluminio es un potencial mixto, pero el mismo no cumple el principio de Wagner (101) de suma de reacciones independientes. La reacción catódica, al aumentar su actividad, produce una agitación de la solución en contacto con el metal, homogeneizando el pH. Además el consumo de iones hidrógeno también contribuye a aumentar el pH en las picaduras, resultando así que la reacción catódica interfiere con la anódica.

Si dentro de las picaduras existe una solución de cloruro de aluminio, debe esperarse que las mismas se inactiven si se baja del potencial del metal por debajo del potencial de corrosión en cloruro de aluminio. Estudiando el comportamiento de aleaciones de aluminio-cobre, aluminio-cinc y aluminio-magnesio, Muller y Galvele (62) pudieron confirmar la relación entre el potencial de picado y el potencial de corrosión dentro de las picaduras. Un aleante que facilita la reacción de desprendimiento de hidrógeno, aumentará el potencial de corrosión en cloruro de aluminio y por tanto el potencial de picado. Tal es lo que se observa con el agregado de cobre al aluminio (Fig.4). Otros aleantes tales como el magnesio no afectarían la reacción de hidrógeno y por lo tanto no modificarían el potencial de picado. Finalmente un aleante que obstruya la reacción catódica, por ejemplo el cinc, provocará una disminución en el potencial de picado. Muller y Galvele encuentran una buena correlación entre los potenciales de picado de las tres aleaciones y sus potenciales de corrosión en soluciones de cloruro de aluminio. También se observa que interrumpiendo la corriente anódica a una muestra que se encuentra picándose, el potencial cae bruscamente al potencial de corrosión que presentaría en cloruro de aluminio, confirmando nuevamente la presencia del mismo en las picaduras, así como la interferencia entre las reacciones anódica y catódica. Si no hubiese tal interferencia el potencial del metal debería caer al potencial de disolución activa.

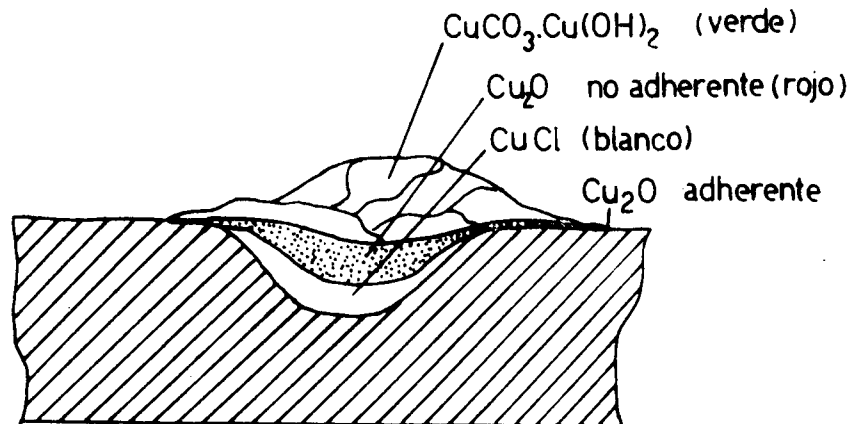


Fig. 9 Vista esquemática, en corte, de una picadura de cobre. La capa superior de carbonato básico se forma cuando el medio corrosivo contiene carbonatos o anhídrido carbónico (99).

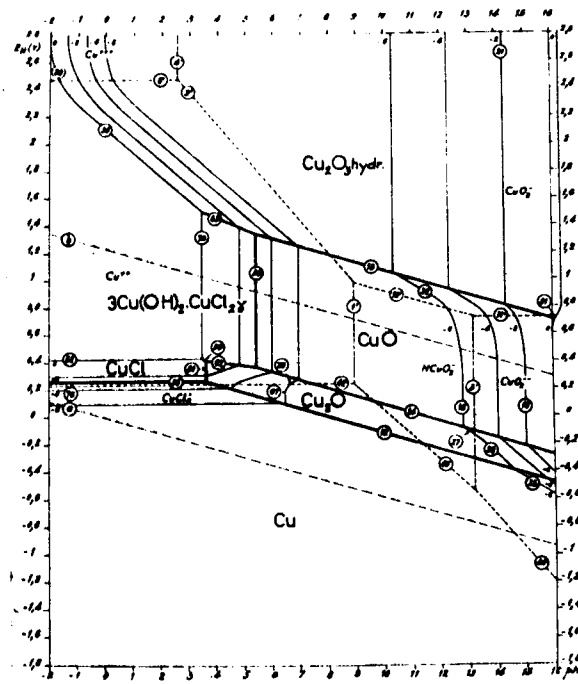


Fig. 10 Diagrama de equilibrio Potencial-pH para el sistema Cu-Cl-H₂O, en presencia de agua con cloruro 10⁻²N (99).

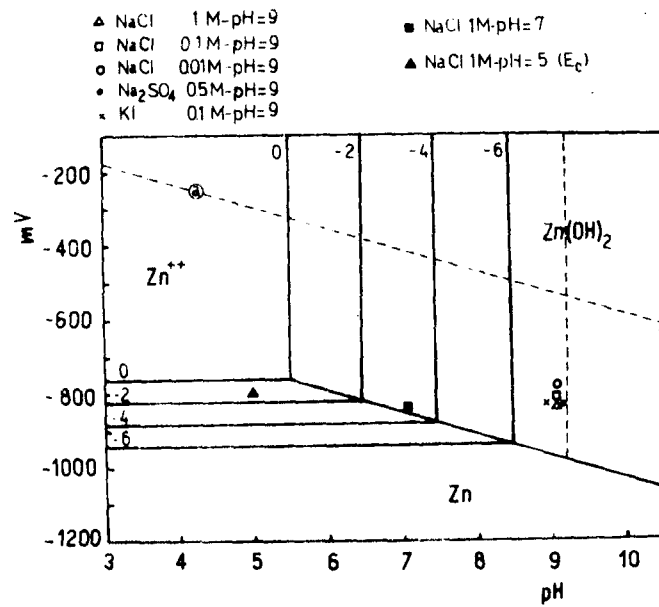


Fig. 11 Potenciales de picado de cinc ultrapuro en presencia de diferentes electrolitos (1). A diferencia de lo observado para el aluminio, Fig. 2) el potencial de picado del cinc no depende de la naturaleza del electrolito.

II.1.1 Protección contra el picado

De lo visto hasta ahora surge que el picado puede controlarse de dos maneras:

- 1) Controlando el potencial
- 2) Mediante inhibidores

1) El control de potencial debe hacerse llevando al metal a un potencial por debajo del potencial de picado. Esta es una especie de "protección catódica" que asegura que el material no sufrirá picado. En el caso del aluminio, por ejemplo, es posible detener el picado uniéndolo al cinc (22, 49). No se trata de protección catódica propiamente dicha ya que no se lleva al aluminio a un potencial por debajo del de disolución, $-1,7 V_{(enh)}$, sino que basta con llegar por debajo de aproximadamente $-0,5 V_{(enh)}$. El cinc cumple con esta condición al tener un potencial de corrosión del orden de $-0,8 V_{(enh)}$.

2) En cuanto a la protección por inhibidores, se ha visto más arriba que el potencial de picado puede ser corrido mediante la adición de ciertos iones a la solución. De este modo, manteniendo una relación de concentraciones adecuada entre inhibidor y ion agresivo es posible evitar la aparición de picado. Sin embargo, cuando el volumen del medio corrosivo, por ejemplo agua de mar, es demasiado grande, la posibilidad de modificar la composición del medio, aún en circuitos chicos tales como intercambiadores de calor, se vuelve impracticable. Existe con todo, un caso de uso de inhibidores que se conoce desde hace tiempo y que es practicable. Es el uso de adiciones de sulfato ferroso al agua de mar o agua de río que se usa en intercambiadores de calor. En este caso bastan adiciones de solamente 0,5 ppm de sulfato ferroso para detener el picado, y además para aumentar la resistencia a la corrosión-erosión de aleaciones de cobre. Se ha observado en estos casos que la sal ferrosa se hidroliza formándose un coloide de lepidocrocita ($\gamma\text{-FeO.OH}$) el cual se deposita electroforéticamente sobre las paredes de los tubos de aleación de cobre (37, 64). Este depósito no afecta la reacción anódica de disolución del cobre, pero provoca un aumento importante en la polarización de la reacción catódica, lo que lleva a una reducción de la corriente de corrosión.

II.2 Dealeado

Un proceso de corrosión muy importante que presentan numerosas aleaciones de cobre es el de disolución selectiva (Fig.14). El mismo se detectó inicialmente en los latones (aleaciones de cobre-cinc) donde el cinc se disolvía en el medio corrosivo, dejando sobre el metal una capa porosa de cobre metálico. Este fenómeno fue conocido como decincado y fue motivo de numerosos estudios

Posteriormente se comprobó que el fenómeno no era exclusivo de las aleaciones cobre-cinc, sino que también se encontraba en otras aleaciones de cobre, presentándose como dealuminado en las aleaciones de cobre-aluminio (12,88,97), deniquelado en las aleaciones de cobre-níquel (6,12), desestañado en algunos bronce fundidos (12), etc. La mayor parte de los estudios realizados hasta ahora corresponden al proceso de decincado, al que nos referiremos más en detalle, haciendo solo una breve mención de los otros procesos de disolución selectiva.

El decincado aparece en numerosos latones y la susceptibilidad de los mismos aumenta al aumentar su contenido en cinc (12). Según esto, los latones alfa son mucho menos susceptibles que los latones beta. En los latones bifásicos, por ej., Latón Naval (Cu 62%; Zn 37%; Sn 1%), la susceptibilidad de la aleación depende principalmente de la cantidad y distribución de fase beta (56,79).

Observaciones similares respecto a composición y estructura se observaron para aleaciones de cobre-aluminio. Los llamados bronce al aluminio presentan una fase gamma-2 que es frágil y muy propensa a la dealuminación (88,97). La cantidad y distribución de dicha fase depende del tratamiento térmico al que fue sometido el material y Upton (97) recomienda modificar las especificaciones de los bronce al aluminio según la siguiente composición: Cu con Al (6,0 a 6,4%) - Si (2,0 a 2,4%) - Fe (0,8 a 1,0%). Dicho autor encontró que con esta composición la tendencia a precipitar gamma-2 es mínima. En cuanto a la concentración de aluminio Sury y Oswald (88) encuentran que las martensitas hipereutectoideas presentan mayor tendencia a la dealuminación que las hipoeutectoideas, lo que también concuerda con la sugerencia de Upton de reducir el rango de aluminio permitido de 8,8 a 10,0% Al que establecen las especificaciones al ya mencionado de 6,0 a 6,4% Al.

El dealeado de las aleaciones de cobre puede ser estimulado anódicamente. Por ejemplo, el decincado de placas-tubos de Latón Naval es acelerado cuando está en contacto con tubos de cupro-níquel o cajas de agua de bronce de cañón.

Un método conveniente para evitar el dealeado es aplicar protección catódica a las aleaciones de cobre (52,79). Campbell recomienda el uso de corriente impresa o de ánodos de hierro para la protección catódica en condensadores. Otro método que se utiliza para detener el decincado es mediante la adición de arsénico a los latones (12,55). En 1924 Bengough y May (25), estudiando la razón por la cual algunos tubos de latón sufrían decincado en tanto que otros no, encontraron que los tubos resistentes se diferenciaban de los otros por contener pequeñas cantidades de arsénico (0,02 a 0,06%). El arsénico es efectivo contra el decincado de los latones alfa (Cu-30% Zn), pero su eficiencia desaparece cuando se aplica a latones con mayor contenido en cinc (latones alfa + beta).

El mecanismo de dealeado, y particularmente decincado, ocupó

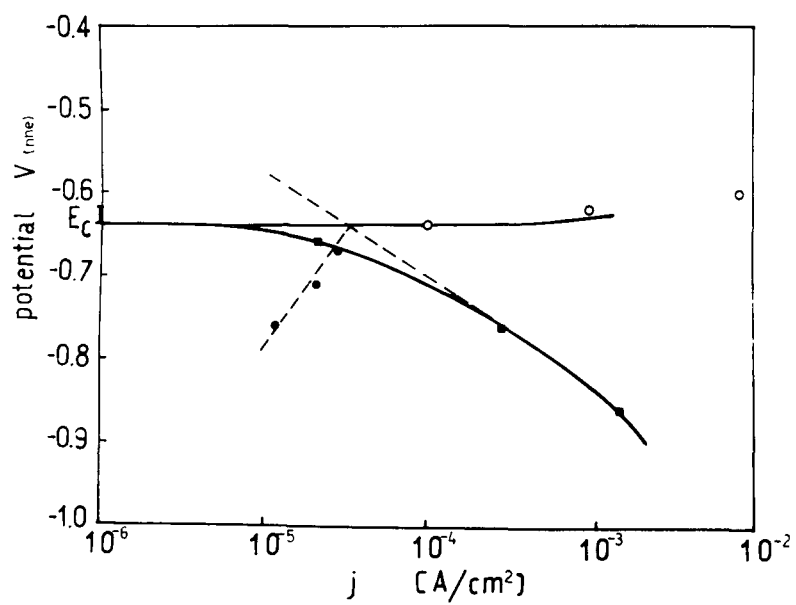


Fig. 12 Curvas de polarización del aluminio en soluciones saturadas de cloruro de aluminio (19).



Fig. 13 Fondo de una picadura de aluminio, producida en ácido clorhídrico, bajo polarización catódica (19).

la atención de numerosos investigadores durante mucho tiempo. La bibliografía sobre el tema es abundante y se observa que la mayoría de los trabajos se orientan a apoyar uno de los dos mecanismos siguientes:

- a) Disolución selectiva del cinc.
- b) Disolución simultánea de cobre y cinc, seguida por la redeposición del cobre.

Para el primer mecanismo se requiere que el cinc y el cobre puedan difundir fácilmente en el metal a temperatura ambiente. Normalmente la velocidad de difusión en el metal sólido es muy lenta a dicha temperatura, de modo que no se explicaría la forma por la cual la interfase metal-solución recibiría el aporte constante de cinc a una velocidad igual a la de corrosión.

En el segundo mecanismo se supone que ambos metales se disuelven simultáneamente, pero que el cobre vuelve a redepositarse sobre la superficie del latón, formando un depósito poroso que no interfiere con el proceso de corrosión.

Se han publicado evidencias en favor de ambos mecanismos. Las pruebas en favor de un mecanismo de disolución simultánea de ambos aleantes, seguida por redeposición de uno de ellos, se basa principalmente en observaciones metalográficas (41, 55, 87). Horton (41) en un trabajo reciente encuentra que el depósito de cobre, en la zona dealeada, tiene una estructura de granos y maclas que no guarda ninguna relación con la estructura de la aleación base. A partir de esto llega a la conclusión de que el cobre debió haberse formado por redeposición a partir de la solución.

Por otra parte, un numeroso grupo de investigadores sostiene que no hay tal proceso de disolución y redeposición (70, 71, 72, 89). Pickering y col. fueron quienes estudiaron más en detalle este problema. Pickering y Byrne (71) midieron a varios potenciales las corrientes parciales de disolución de ambos componentes en tres aleaciones monofásicas de cobre-cinc. Las aleaciones elegidas fueron la fase epsilon (Cu-86%Zn), la fase gamma (Cu-65%Zn) y la fase alfa (Cu-30%Zn). La Fig. 15 resume los resultados obtenidos. Se observa que para cada aleación hay una corriente de disolución que es independiente del potencial. Si se sube el potencial, hay un valor crítico de potencial, E_c , por encima del cual la corriente depende de la composición de la aleación y aumenta al incrementar el contenido en metal noble de la misma. Para concentraciones elevadas del metal noble, el potencial crítico alcanza el valor del potencial de equilibrio del metal noble. Para que exista un proceso de disolución de uno de los componentes sin que el otro se disuelva, es necesario que los átomos en la aleación puedan reordenarse a fin de permitir la llegada del metal en disolución hasta la superficie. Las corrientes estacionarias observadas por debajo de E_c , Fig. 15, parecen indicar esto. Según Pickering y Wagner (69, 73) en la zona adyacente a la interfase metal-solución, el metal tendría una

elevada concentración de defectos puntuales. De ellos, las divacancias al ser mucho más móviles que las vacancias simples, serían las que permiten la reubicación de los átomos metálicos.

Mediante el uso de difracción de rayos X Pickering (69,70) encuentra que durante el dealeado no se deposita el metal más noble en forma pura, sino que se encuentra que hay un gradiente de composiciones y aún de intermetálicos. Esto fue comprobado para aleaciones de cobre-cinc y de cobre-oro. Esta gradación en composiciones no es explicable por un mecanismo de redeposición; pero sí lo es por un mecanismo de disolución selectiva y difusión de aleantes. En cuanto a la naturaleza del potencial crítico, E_c , Pickering y Byrne (72) proponen una explicación, pero no aportan suficientes pruebas para demostrarla.

Taylor (89) utilizando un electrodo de disco y anillo, estudia la disolución del cobre puro y del latón naval. Según este autor la disolución se desarrolla exclusivamente por formación en el primero de Cu^+ y en el segundo de Cu^+ y Zn^{++} . No detecta disolución selectiva. Sin embargo sus mediciones parecen corresponder a potenciales superiores al potencial crítico, E_c , hallado por Pickering por debajo del cual esta aleación sufre ataque selectivo.

Las aleaciones de cobre-níquel (6,7) muestran un comportamiento similar al hallado en cobre-cinc. En los cuproníquel el metal que se disuelve preferencialmente es el níquel. Bockris y col. (7) encuentran que en ausencia de formación de fases superficiales, cada elemento de la aleación se disuelve en forma independiente, sin ser afectado por el otro. Por encima de una cierta concentración de cobre (55% atómico) el comportamiento independiente deja de cumplirse, evidenciando la formación de fases de cobre puro sobre la aleación de cobre-níquel. Bockris sugiere que el proceso de disolución está facilitado por la presencia de divacancias que aceleran la difusión en el sólido.

La acción del arsénico como inhibidor del decincado no está totalmente aclarada. El arsénico es efectivo en la inhibición de latones alfa, pero no lo es en latones con mayor contenido de cinc (latones beta). Lucey (55,56) propone un mecanismo por el cual el arsénico actuaría inhibiendo la reacción catódica de reducción de los iones cuprosos a cobre metálico. Sin embargo, acabamos de ver que el proceso de disolución y redeposición no parece estar confirmado por la experiencia, por lo que el mecanismo de Lucey dejaría de ser válido. Es evidente que es necesario un estudio más profundo del proceso de dealeado, principalmente por cuanto afecta a aleaciones tan resistentes como los cuproníquel, de extenso uso naval.

II.3 Corrosión bajo tensiones

La corrosión bajo tensiones es la forma de corrosión más insidiosa conocida hasta la fecha. Se presenta en forma de fisuras que penetran en el metal destruyendo totalmente su resistencia mecánica (Fig.16.A).

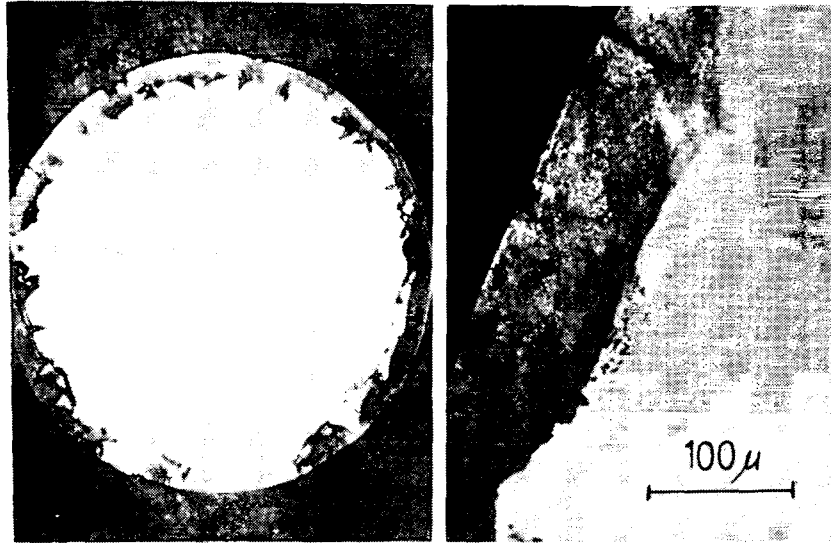


Fig. 14 Ejemplo de dealeado de aleaciones binarias. Aleación Cu-Au (72).

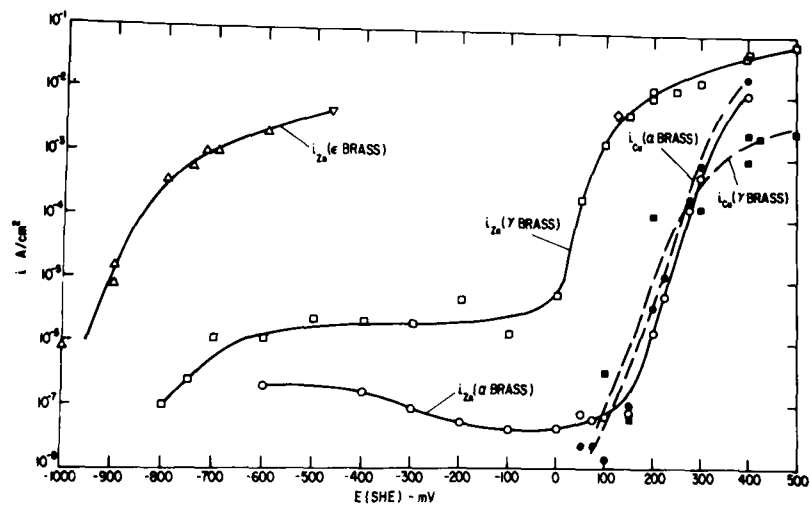


Fig. 15 Corrientes parciales de disolución de cinc y cobre de latones en una solución de sulfato de sodio, pH 5. Las líneas llenas corresponden al cinc y las punteadas al cobre (71).

Antes de describir las características del proceso y el estado actual del conocimiento, haremos una breve reseña de los principales casos de corrosión bajo tensiones.

II. 3. a Evolución histórica del problema

Casos de corrosión bajo tensiones se conocen desde el comienzo de la tecnología moderna y han provocado accidentes fatales, han causado serias pérdidas económicas y han introducido serias limitaciones en el uso de numerosos materiales de gran interés tecnológico, tales como las aleaciones de titanio, los aceros martensíticos, etc.

II. 3. a. i Fragilidad cáustica en calderas (1865)

La corrosión bajo tensiones de los aceros de bajo carbono en presencia de álcalis es probablemente el primer ejemplo que encontramos en la literatura sobre esta forma de corrosión. El problema aparece con el uso de calderas de vapor (Fig. 16. B) y los primeros casos de fallas debidos a este fenómeno no están claramente documentados. Inicialmente las rupturas y explosiones de calderas se atribuían a fallas en el material o a defectos del diseño. Keating (46) menciona que entre 1865 y 1870 se registraron en Inglaterra 288 casos de explosiones de calderas, atribuybles muchos de ellos a corrosión bajo tensiones. En 1895 (5) ya se tienen evidencias sobre la naturaleza metalúrgica del fenómeno, encontrándose que en todos los casos se producen fracturas intergranulares. Es recién en 1912 que se demuestra que el fenómeno no es debido a deficiencias del material o del diseño, sino que está relacionado con el tipo de agua con que se alimentan las calderas. Finalmente en 1930 (5, 54) mediante tratamiento de aguas, uso de colectores de vapor soldados y modificación de diseños, el problema de fragilidad cáustica en calderas comienza a ser técnicamente controlado.

Los trabajos de laboratorio permitieron determinar la naturaleza del problema así como sus causas, llevando finalmente a encontrar el modo de controlarlo. Sin embargo, el conocimiento sobre el mecanismo de corrosión permaneció desconocido y fue recién en 1967 (43) que la fragilización cáustica de los aceros de bajo carbono pudo ser reproducida en laboratorio.

II. 3. a. ii "Season cracking" de cartuchos (1906)

La corrosión bajo tensiones de cartuchos de latón en depósitos de municiones del Cercano Oriente y del Africa era un problema frecuente a fines del siglo pasado. Durante la Guerra Boer se plantea la urgencia de un estudio del problema (51) y en 1906 aparece, según Logan (54), la primer discusión detallada de este proceso de corrosión.

El problema no se circunscribía exclusivamente a los cartuchos sino que también abarcaba otros usos de latones, así como también numerosas aleaciones de cobre, por lo que despertó apreciable interés. Dicho interés puede apreciarse en el Simposio de Corrosión bajo Tensiones de 1944, organizado por la ASTM-AIME, donde más de la mitad de los trabajos presentados están dedicados a la corrosión bajo tensiones de los latones.

Se comprobó que el "season cracking" aparece como resultado de la presencia de tensiones internas en el metal combinadas con un ambiente corrosivo que contiene amoníaco. En el caso de los cartuchos el amoníaco provenía de establos cercanos a los depósitos de armas y el problema pudo ser controlado modificando el método de fabricación a fin de reducir al mínimo las tensiones internas del metal. En cuanto a los ambientes marinos, las fuentes de amoníaco suelen ser abundantes: descomposición de animales marinos, excrementos de aves (12), etc. El mecanismo del proceso, pese al elevado número de trabajos publicados, aún no está totalmente aclarado.

II. 3. a. iii Fisuración de aceros inoxidable austeníticos (1937)

Ellis (23) menciona que el primer caso documentado de corrosión bajo tensiones del acero inoxidable austenítico aparece en 1937, como consecuencia de fallas de recipientes usados en la industria cafetalera. En el Simposio de ASTM-AIME de 1944 se define claramente la naturaleza del fenómeno, demostrándose la importancia de los iones cloruro en este tipo de falla. Desde entonces hasta la fecha el número de casos conocidos de corrosión bajo tensiones de aceros inoxidables ha ido en aumento. El estudio de esta aleación nos enfrenta por primera vez a una característica típica de la corrosión bajo tensiones: esta forma de corrosión se presenta en medios que en apariencia son inofensivos. Por ejemplo, 1-2 ppm de cloruros junto con 1-2 ppm de O_2 en agua a $200^\circ C$ provocan la corrosión bajo tensiones del acero inoxidable (84). Otro ejemplo demostrativo lo tenemos en un caso de corrosión bajo tensiones de platos de acero inoxidable de una columna deflegmadora de alcohol para la fabricación de whisky (30). Durante el montaje de dicha columna hubiera sido difícil prevenir tal problema, por cuanto el acero inoxidable se encuentra solamente en contacto con soluciones acuosas de diferente graduación alcohólica cuya agresividad, desde el punto de vista de la corrosión es despreciable.

Hasta hace poco se creía que la corrosión bajo tensiones del acero inoxidable en presencia de cloruros solamente se presentaba a temperaturas superiores a los $100^\circ C$. Sin embargo, el desarrollo reciente de las técnicas de desalinización de agua de mar, donde es frecuente pretratar el agua de mar con ácido sulfúrico, se comprobó que también a temperatura ambiente es posible encontrar corrosión bajo tensiones (59).

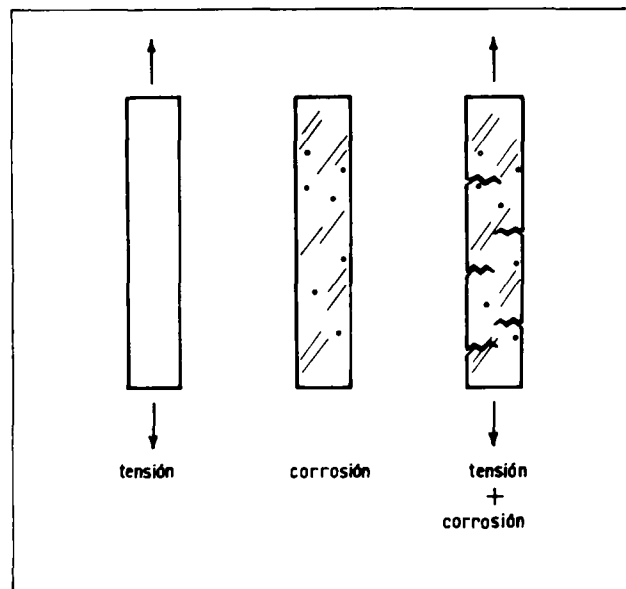


Fig.16.A Corrosión fisurante o corrosión bajo tensiones. Suele aparecer como resultado de la acción simultánea de tensiones mecánicas de tracción y procesos de corrosión.

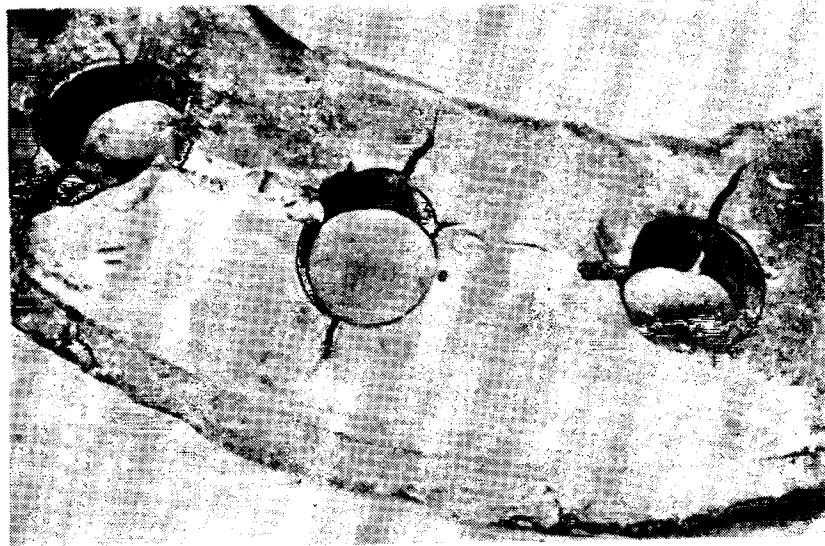


Fig.16.B Fragilidad cáustica en calderas. (Special Report No.41 The Iron and Steel Institute, March 1949).

II. 3. a. iv Corrosión bajo tensiones de aleaciones de aluminio (1938)

En 1938 aparece una de las primeras menciones sobre la fisuración de aleaciones de aluminio (60), comprobándose luego que la mayoría de las aleaciones termotratables de aluminio son susceptibles a la corrosión bajo tensiones. Tal como se verá más adelante, la susceptibilidad a la corrosión bajo tensiones de las aleaciones de aluminio está ligada a la formación de zonas empobrecidas en soluto durante el tratamiento térmico de las aleaciones.

II. 3. a. v Corrosión bajo tensiones en el proyecto Apolo (1965)

El titanio y sus aleaciones han jugado un papel muy importante en el programa aeroespacial estadounidense (44). La elección del titanio se debió a la necesidad de usar un material de alta resistencia mecánica, baja densidad y adecuada resistencia a la corrosión. Los vehículos de los proyectos Mercury y Gemini usaron titanio puro en numerosas partes estructurales, así como en recipientes de presión, etc. En el programa Apolo, la necesidad de recipientes de presión de mayor tamaño, pero igualmente livianos y seguros, llevó a reemplazar al titanio puro por aleaciones de titanio.

En el diseño final los tres módulos del vehículo espacial Apolo tenían en total 44 recipientes de presión hechos con aleaciones de titanio. Estos recipientes se usaron para almacenar propelentes, gases a presión e hidrógeno líquido. El tamaño de los mismos variaba desde esferas de 20 cm de diámetro, usadas para almacenar helio a una presión de trabajo de unas 340 atmósferas, hasta tanques cilíndricos de aproximadamente 1 m de diámetro y 2 m de largo, usados para almacenar oxidante y combustible con una presión máxima de trabajo de unas 17 atmósferas.

Durante el desarrollo del programa Apolo se presentaron dos problemas muy serios de corrosión bajo tensiones. El primero de ellos apareció en 1965, en los recipientes para tetróxido de nitrógeno, y el segundo apareció un año después en los recipientes para combustible. Ambos problemas surgieron en una etapa muy crítica del programa por cuanto no se podían modificar diseños o cambiar materiales sin provocar un grave retraso en el desarrollo del programa. Además ya se habían acumulado recipientes de presión por valor de varios millones de dólares, por lo que su descarte representaba un serio perjuicio económico (44).

Brevemente, el problema se presentó del siguiente modo. Se sabía por estudios iniciados en 1960 que el titanio no era susceptible a la corrosión bajo tensiones en tetróxido de nitrógeno. Al iniciarse el programa Apolo los fabricantes de los recipientes de presión repitieron los ensayos confirmando la inmunidad a la corrosión bajo tensiones de la aleación elegida: Ti-6Al-4V y a principios de 1964 dos tanques de presión fabricados con esta aleación pasaron un ensayo de 30 días sin problemas. Simultáneamente, en el

proyecto Géminis se estaba usando titanio para recipientes de tetróxido de nitrógeno sin ningún inconveniente. En enero de 1965 un pequeño tanque se rompe antes de los 30 días de duración previstos para el ensayo. Un análisis de la fractura muestra evidencias de un proceso de corrosión bajo tensiones. Se ensayaron otros 10 tanques y todos ellos se rompieron por corrosión bajo tensiones luego de cortos períodos de exposición. Un examen de las fallas mostró que el material presentaba densidades de fisuras muy elevadas, estimándose del orden de 2500 fisuras por centímetro cuadrado.

Este problema dio lugar a un intenso programa de investigaciones a fin de determinar el origen de las fallas. Durante el mismo se analizaron variables metalúrgicas, mecánicas y químicas de todos los materiales involucrados. En las investigaciones químicas se constató que el factor decisivo para la aparición del problema había sido una pequeña variación en la composición del tetróxido de nitrógeno. Se comprobó que uno de los dos proveedores de tetróxido de nitrógeno decidió en junio de 1964 mejorar la calidad de su producto por cuanto se lo consideraba relativamente impuro al contener óxido nítrico y otros óxidos de nitrógeno. Para ello se inyectó oxígeno durante el ciclo de fabricación. La investigación posterior demostró que la presencia de oxígeno libre en el tetróxido de nitrógeno provoca en el titanio susceptibilidad a la corrosión bajo tensiones. El problema se solucionó volviendo a usar el tetróxido de nitrógeno "impuro" y modificando las especificaciones a fin de asegurar que dichas impurezas estuvieran siempre presentes.

El segundo problema apareció en octubre de 1966 cuando se ensayaba la resistencia mecánica de los recipientes destinados al propelente hipergólico. Por razones de seguridad se decidió reemplazarlo por un líquido que siendo inerte respecto al titanio tuviera propiedades mecánicas similares al propelente. Se eligió para ello metanol de alta pureza. En tales ensayos se constató que los tanques fallaban a presiones inferiores a las de diseño, no cumpliendo, por lo tanto, con las especificaciones. Un estudio del problema mostró que las fallas no eran debidas a deficiencias mecánicas de los tanques, sino que aparecían porque el metanol utilizado provocaba corrosión bajo tensiones del titanio.

II.3.a.vi Otros casos de corrosión bajo tensiones

Sería demasiado cansador seguir mencionando casos de corrosión bajo tensiones. Baste decir que Logan (54) en su libro sobre Corrosión bajo Tensiones menciona más de 50 aleaciones que sufren corrosión bajo tensiones en diferentes medios. A este respecto puede decirse que prácticamente todas las aleaciones pueden sufrir corrosión bajo tensiones si son expuestas a un medio corrosivo adecuado. El punto más débil en cuanto a conocimiento de corrosión es que aún no es posible predecir en qué condiciones se presentará la corrosión bajo tensiones. Los dos casos de corrosión bajo tensiones hallados en el Programa Apolo son un buen ejemplo de esta deficiencia. Si se pudiese predecir la aparición

de corrosión bajo tensiones, se tendrfa también el conocimiento adecuado para impedirlo.

II. 3. b Corrosión bajo tensiones, estado actual del conocimiento

La recopilación que acabamos de hacer de los casos más importantes de corrosión bajo tensiones nos muestra que, pese al tiempo transcurrido y al esfuerzo aplicado a resolver este problema, aún no es posible predecir las condiciones bajo las que este fenómeno puede aparecer.

El caso de las aleaciones de titanio en el programa Apolo, o la corrosión bajo tensiones en recipientes de acero para amoníaco anhidro (66), muestran que el problema afecta en forma igualmente imprevisible tanto a las aleaciones nuevas, de desarrollo reciente, como a materiales muy conocidos. Otro ejemplo de aparición imprevista de corrosión bajo tensiones lo tenemos en el caso de las aleaciones tipo Inconel. Estas aleaciones eran consideradas como totalmente inmunes a la corrosión bajo tensiones y se recurría a ellas cuando debía eliminarse toda posibilidad de falla. Sin embargo, se comprobó recientemente que el Inconel puede sufrir corrosión bajo tensiones en agua pura, a alta temperatura y presión, tal como se usa en los intercambiadores de calor de reactores nucleares de potencia. Afortunadamente una aleación con menos contenido en níquel, el Incoloy, puede reemplazar al Inconel en estas condiciones de trabajo.

En todos los casos descriptos se encontró que una pequeña variación en las condiciones ambientales condujo a la imprevista aparición de la corrosión bajo tensiones. Poder predecir las condiciones bajo las cuales aparecerá la corrosión bajo tensiones es la meta que se busca al estudiar su mecanismo. De este modo podrían reducirse los riesgos de accidentes, al poder evitar las condiciones que producen esta forma de ataque. Otra consecuencia importante es que conocidas las condiciones que determinan su aparición será posible desarrollar aleaciones más resistentes a esta forma de ataque.

II. 3. b. i Naturaleza del proceso de corrosión bajo tensiones

Los numerosos estudios realizados sobre el proceso de corrosión bajo tensiones mostraron que hay una serie de características que son comunes a todos los casos conocidos. Algunas de las más importantes son las siguientes:

- 1) La corrosión bajo tensiones aparece solamente cuando la corrosión y las tensiones mecánicas actúan simultáneamente.
- 2) Las tensiones mecánicas deben ser de tracción. Tensiones de compresión no producen corrosión fisurante.
- 3) Polarizando anódicamente al metal se acelera la corrosión bajo tensiones, en tanto que polarizando catódicamente se frena y eventualmente se detiene.

- 4) En muchos casos se encontró que existe una cierta especificidad en cada medio corrosivo para producir corrosión bajo tensiones de determinadas aleaciones. Por ejemplo, comparando el acero inoxidable austenítico con el latón y el acero dulce, se encuentra que los medios corrosivos que producen susceptibilidad de uno de los materiales no afectan a los otros. Los cloruros producen corrosión bajo tensiones del acero inoxidable austenítico, pero no producen fisuración de los otros dos materiales. El amoníaco provoca la fisuración de los latones sin afectar a los aceros arriba mencionados. Finalmente los nitratos provocan la corrosión bajo tensiones del acero dulce, pero no la del latón o la del acero austenítico.

Todas estas similitudes llevaron a los primeros investigadores en el tema a tratar de buscar un mecanismo único de corrosión bajo tensiones. Es así que en 1944 Mears, Brown y Dix (60) presentan un trabajo titulado: "A generalized theory of stress corrosion of alloys". Este trabajo fue leído en una importante conferencia sobre corrosión bajo tensiones y presenta una excelente racionalización de los conocimientos de dicha época. Sin embargo, trabajos posteriores demostraron que el título era demasiado ambicioso. Un cuarto de siglo después, en otra importante conferencia sobre corrosión bajo tensiones (85), encontramos que en los casos descritos en 1944 aún siguen sin ser aclarados. Se vislumbra además, que el proceso de corrosión bajo tensiones no puede ser encasillado en un solo mecanismo, sino que existirían varios procesos de corrosión que pueden llevar a la fisuración. Esta idea es claramente presentada por Parkins (67), quien muestra que en lugar de enfrentar un proceso con mecanismo único, en corrosión bajo tensiones se tiene un espectro casi continuo de procesos, Fig. 17. En un extremo del espectro tenemos los casos donde el ataque sigue caminos preferenciales de corrosión. Dichos caminos preferenciales existen en algunas aleaciones susceptibles y la única función de las tensiones mecánicas es acelerar el ataque. A este tipo de procesos se aplica el mecanismo propuesto por Mears y col. Siguen luego aquellos casos de corrosión bajo tensiones donde también se tiene ataque a lo largo de un cierto camino susceptible, pero donde dicho camino no existía previamente en la aleación, sino que es producido por la deformación plástica del material. Finalmente, existe una serie de casos de corrosión bajo tensiones en los cuales el medio corrosivo es de importancia secundaria, actuando solamente para introducir una fragilización en el metal y donde la acción de las tensiones mecánicas tiene mayor preponderancia. Con toda esta amplia gama de procesos es necesario desarrollar criterios de predicción de corrosión bajo tensiones. Afortunadamente en uso naval el medio corrosivo es restringido, lo que simplifica la búsqueda de criterios de predicción de corrosión bajo tensiones.

II. 3. b. ii Predicción de la corrosión bajo tensiones en agua de mar

La corrosividad del agua de mar se debe principalmente a la presencia de cloruros en la misma. Estos aniones provocan la ruptura de la pasividad de los metales llevando al picado. En esos medios, muchos de estos metales sufren también corrosión bajo tensiones. Tal como lo destacáramos en trabajos recientes (16, 17, 32, 34) la corrosión bajo tensiones de metales pasivos, en presencia de cloruros, se inicia al mismo potencial de electrodo al que comienza el picado. Esta observación, si se demuestra que es de aplicación general, tendrá una gran importancia práctica, por cuanto es mucho más fácil determinar en el laboratorio las condiciones de picado que determinar las condiciones de corrosión bajo tensiones. Además, toda mejora que se haga en cuanto a resistencia al picado de una aleación, irá acompañada por una mejora equivalente en su resistencia a la corrosión bajo tensiones.

La correlación entre picado y corrosión bajo tensiones hallada en la literatura es abundante. Sin embargo, numerosos autores consideran a ambos procesos como diferentes y aún como excluyentes. Veamos algunas de las coincidencias conocidas. Se ha observado que las aleaciones de titanio sufren corrosión bajo tensiones en soluciones de metanol conteniendo ácido clorhídrico al mismo potencial al que aparece la ruptura de la pasividad (53). En otros casos, sin embargo, la información hallada en la literatura es contradictoria. En el caso del acero inoxidable en presencia de cloruro de magnesio Staehle y col. (86) encuentran que el potencial de corrosión corresponde a un potencial de ruptura de la pasividad. Smialowski y Rychik (82) por otra parte encuentran que la velocidad de fisuración del acero inoxidable es máxima a dicho potencial de corrosión. Reuniendo los datos de ambos trabajos, Fig. 18, se observa que para que aparezca corrosión bajo tensiones en acero inoxidable en soluciones de cloruro de magnesio es necesario que el potencial del metal alcance al potencial de picado. Sin embargo, Uhlig y Cook (95) descartan toda relación entre los procesos de picado y corrosión bajo tensiones para el acero inoxidable y Graf y Springe (38) consideran que el picado y la corrosión bajo tensiones en dicho sistema son procesos excluyentes. Cuando uno de los procesos se desarrolla, el otro quedaría inhibido.

Pese a estas afirmaciones, la mayoría de los resultados publicados apuntan a la conclusión de que en ambos casos ocurre la misma reacción electroquímica. Por ejemplo, se sabe que el níquel aumenta el potencial de corrosión bajo tensiones de los aceros inoxidables (50) y también se encuentra que aumenta el potencial de picado de dichas aleaciones (42). Los nitratos inhiben la corrosión bajo tensiones de esta aleación (95) pero también inhiben el picado de la misma (49).

En un trabajo reciente, estudiando la susceptibilidad a la corrosión bajo tensiones del acero inoxidable en soluciones de cloruros acidificadas con ácido sulfúrico, Staehle y col. (84) vuelven a plantear la existencia de dos potenciales diferentes para cada proceso. Estos autores encuentran un potencial de

picado para el metal estático y otro apreciablemente más bajo para el metal en deformación. Según estos autores el potencial de ruptura del metal en deformación es el potencial al cual se inicia la corrosión bajo tensiones. Sin embargo, De Castro y Galvele (17) repitieron las determinaciones hallando que no existe tal diferencia de potenciales. Se comprobó que el potencial de picado, si no es medido con suficiente cuidado, lleva a resultados apreciablemente altos. Una medición más cuidadosa muestra que el potencial de picado y el potencial de corrosión bajo tensiones para este sistema, son iguales.

Otros casos comprobados de coincidencia entre el potencial de picado y el potencial al que se inicia la corrosión bajo tensiones en cloruros son los siguientes: Galvele, Wexler y Pedraza (32, 36) estudiando la corrosión bajo tensiones de aleaciones de aluminio-cobre, encontraron, Fig. 37 (Sección IV), que la corrosión bajo tensiones de esta aleación sólo se inicia a potenciales superiores al potencial de ruptura de la pasividad de los límites de grano. Galvele y Semino (34) estudiando el comportamiento de aceros de alta resistencia, del tipo AISI 4340, encontraron también que el potencial al que se inicia la corrosión bajo tensiones coincide con el potencial de ruptura de la pasividad. Tal como puede verse en este último trabajo, las razones de esta coincidencia no son las mismas que para las aleaciones de aluminio. En el primer caso al potencial de picado se inicia la disolución acelerada de los límites de grano, en tanto que en el segundo caso, el picado provee las soluciones ácidas que llevan finalmente a la fragilización por hidrógeno del acero. En cuanto al caso del acero inoxidable, un trabajo hecho por Galvele y Wexler (35) muestra que la velocidad con que se inicia el picado en una superficie estática determina la aparición o no de fisuras transgranulares. Si la iniciación del picado es difícil, el ataque de un metal tensionado se localiza en las líneas de deslizamiento dando origen a las fisuras transgranulares, típicas de los aceros inoxidables.

Como aplicación directa de esta relación entre picado y corrosión bajo tensiones se trató de predecir las condiciones de corrosión bajo tensiones de las aleaciones de circonio. Se sabía que el circonio era susceptible al picado en cloruros, y se consideraba que si este metal fuese susceptible a la corrosión bajo tensiones la misma debería aparecer a potenciales cercanos al de picado. Cragolino y Galvele (16) realizaron estas determinaciones hallando que efectivamente el circonio sufría corrosión bajo tensiones a dicho potencial (Fig. 19). Conocido el potencial al que la corrosión bajo tensiones aparece, es posible evaluar el peligro que existe en el uso del material. Los ensayos hechos hasta ahora indican que deberá evitarse el uso de aleaciones de circonio en presencia de oxidantes fuertes cuando el medio corrosivo contenga cloruros.

Se sugieren tres mecanismos por los cuales el picado puede conducir a la aparición de la corrosión bajo tensiones (32):

- 1) Por disolución de una zona muy localizada de la aleación (p. ej.

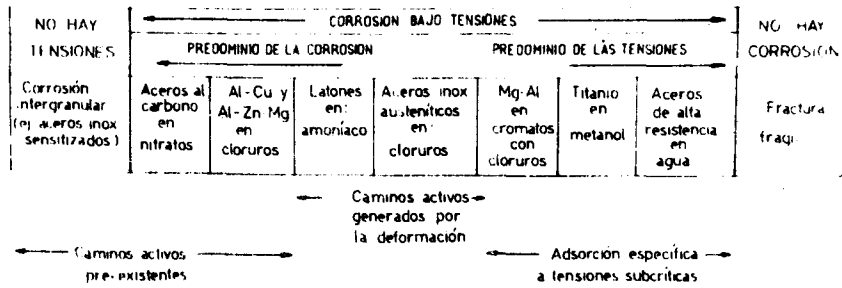


Fig. 17 Espectro de mecanismos de corrosión bajo tensiones según Parkins (67).

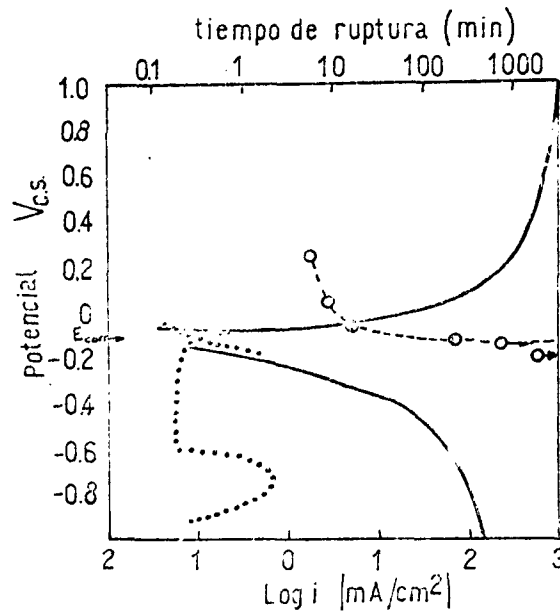


Fig. 18 Condiciones de corrosión bajo tensiones del acero inoxidable en cloruro de magnesio, en base a datos de Staehle y Smialowski (32).

aleaciones de aluminio-cobre). En tales condiciones la corrosión bajo tensiones aparece cuando se expone el metal a un potencial superior al de picado de la zona susceptible, pero inferior al de picado del resto del material.

- 2) Por nucleación de picaduras sobre las líneas de deslizamiento producidas al deformar el metal. Por ensayos realizados tracciando aluminio en varios medios corrosivos se comprobó que es posible en ciertos rangos de potencial nuclear picaduras solamente en las líneas de deslizamiento, sin que el resto del metal sufra picado, (p.ej. corrosión bajo tensiones de los aceros inoxidables austeníticos).
- 3) Por formación de una heterogeneidad en la composición del electrolito en contacto con el metal. En el caso de fragilización por hidrógeno, dentro de las picaduras se crea una zona localizada de solución ácida capaz de permitir el desprendimiento de hidrógeno (p.ej. corrosión bajo tensiones del acero 4340 y de las aleaciones de circonio).

En conclusión, se considera que la relación entre picado y corrosión bajo tensiones es un criterio de trabajo útil para un importante rango de sistemas metal-medio corrosivo susceptibles a corrosión bajo tensiones. Estos sistemas cubren todos los casos de corrosión bajo tensiones en agua de mar, en atmósferas marinas, en soluciones conteniendo halógenos en general, etc. La aplicación de este criterio permitirá predeterminar las condiciones de trabajo bajo las cuales se puede presentar la corrosión bajo tensiones y determinar así los límites de seguridad. Además su facilidad de aplicación permitirá el desarrollo de aleaciones resistentes a la corrosión bajo tensiones en los medios arriba mencionados.

II.4 Corrosión en rendijas (crevice corrosion)

Esta forma de corrosión localizada, junto con el picado y la corrosión bajo tensiones, entra dentro del grupo de casos de corrosión en compartimientos ocluidos, de acuerdo con la clasificación de B. F. Brown (13). Al igual que en el picado y la fisuración, en la corrosión en rendijas se observa un ataque localizado del metal acompañado por una modificación importante, también localizada, de la composición del electrolito.

La presencia de rendijas dentro de las cuales puede iniciarse el ataque es muy frecuente y difícil de eliminar en las estructuras navales. Las rendijas donde se localiza la corrosión pueden ser debidas a numerosos factores. Los más comunes son (75, 76, 77, 93):

- 1) Incrustaciones marinas (fouling)
- 2) Uniones roscadas
- 3) Chapas remachadas
- 4) Uniones embutidas
- 5) Empaquetaduras en bridas
- 6) Sedimentos y productos de corrosión
- 7) Intersticios entre alambres en los cables de acero
- 8) Asientos de válvulas, etc.

Por lo que acaba de verse, algunas causas de intersticios pueden evitarse, en tanto que otras son inevitables y debe recurrirse a una adecuada selección de materiales. A título ilustrativo, la tabla siguiente (93) muestra una clasificación de materiales según su resistencia a la corrosión, en rendijas producidas por incrustaciones marinas. El medio corrosivo considerado es agua de mar estanca.

RESISTENCIA DEL MATERIAL
(escala arbitraria)

MATERIALES

90-100 óptimo	Cobre; cupro-níquel 90/10
70-90	Latón; bronce
50	Cupro-níquel 70/30; bronce al aluminio; cinc
10	Monel 400
0 (pobre)	Aceros al carbono; aceros de baja aleación; aceros inoxidables; Hastelloy C; titanio

Esta tabla nos muestra un hecho que destaca Rosenfeld (77) respecto a qué tipo de metales son susceptibles a la corrosión en rendijas. Cuanto mayor es la tendencia a pasivarse de un metal, tanto mayor parece ser la probabilidad de presentar corrosión en rendijas. En la tabla los extremos opuestos son el cobre, que no se pasiva en condiciones normales, y el titanio que se encuentra pasivo en prácticamente todos los medios corrosivos. El primero no sufre corrosión en rendijas producidas por incrustaciones, en tanto que el último puede ser severamente afectado.

Debido al muy pequeño volumen de electrolito contenido en la rendija, se producen allí cambios muy importantes en concentración de aniones y en acidez. Se encuentra que la concentración de aniones aumenta y que la acidez también aumenta, encontrándose en algunos casos que, mientras la solución exterior es neutra (pH=7) en el interior se alcanzan valores tan bajos como pH=1 ó aún menores. Esta acidificación afecta la pasividad de la aleación de modo que en el

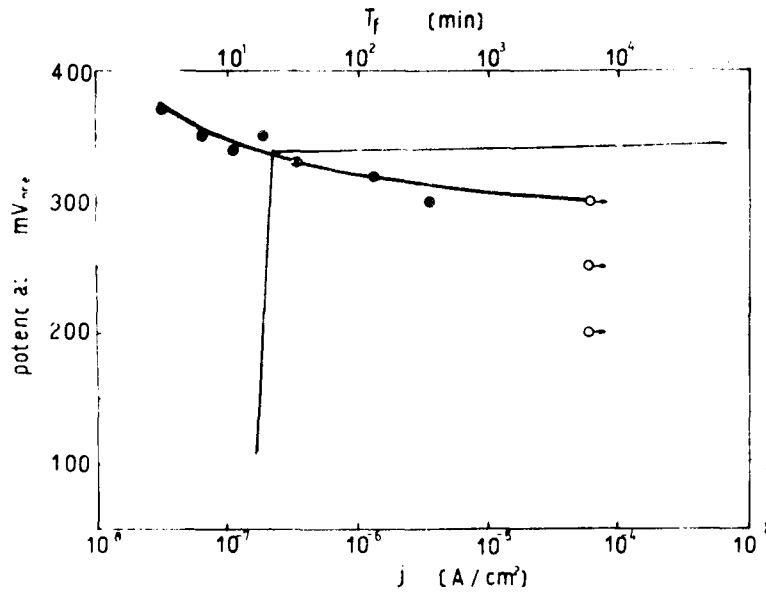


Fig. 19 Condiciones de corrosión bajo tensiones de aleaciones de circonio en soluciones de cloruro de sodio (16).

interior de la rendija el metal sufre disolución "activa" en tanto que el exterior permanece pasivo. La diferencia de velocidad de corrosión entre el interior y el exterior puede llegar a seis o más órdenes de magnitud. Si se logra mejorar la pasividad de un metal en medios ácidos, también se mejora su resistencia a la corrosión en rendijas. Por esto es que el titanio aleado con pequeñas cantidades de paladio es mucho más resistente a esta forma de ataque que el titanio puro (29).

Se ha observado en general que la corrosión en rendijas se desarrolla más fácilmente que la corrosión por picado (77,102). Wilde (102) en un trabajo reciente muestra que un acero inoxidable puede ser muy resistente al picado en agua de mar, pero puede sufrir fácilmente corrosión en rendijas. Probetas de diferentes aceros inoxidables fueron expuestas por más de cuatro años a la acción del agua de mar sin que se observara picado en los mismos. Sin embargo, debajo de las arandelas que soportaban las piezas de acero inoxidable se había desarrollado una importante corrosión localizada. Existe una gran similitud entre el picado y la corrosión en rendijas, pero los trabajos realizados hasta la fecha no permiten llegar a conclusiones definitivas respecto al mecanismo de la corrosión en rendijas. En las conclusiones de la conferencia sobre ataque localizado realizada en 1971 en Virginia, se encuentra que, si bien el mecanismo de picado presenta aún aspectos oscuros, el conocimiento actual de corrosión en rendijas es todavía muy pobre.

II.5 Otras formas de corrosión localizada

Además de las formas de corrosión localizada que acabamos de ver y de la corrosión-fatiga, que veremos en la sección III, existen otras formas de corrosión localizada que no van acompañadas por cambios localizados en la composición del electrolito. Estas formas de ataque resultan de la aparición de otras heterogeneidades, tales como diferencias de velocidad del fluido, diferencias en la transferencia térmica, diferencias en la estructura del metal, etc.

Las dos formas más importantes son la corrosión-erosión y la corrosión por transferencia térmica. Información sobre esta última forma de corrosión puede hallarse en (8,9,10).

La corrosión-erosión puede tomar diferentes formas según la velocidad de circulación del líquido o la presencia o ausencia de sustancias en suspensión. En general, aparece asociada con excesiva turbulencia en el medio corrosivo (79,92) y es una mezcla de corrosión y daño mecánico de películas protectoras. Las fallas aparecen en general en codos, válvulas, uniones irregulares y todos aquellos casos donde hay un cambio brusco en las líneas de flujo del líquido. La causa de las mismas es, en general, un diseño incorrecto o defectos de fabricación. Una unión o soldadura de un tubo, al dejar partes

metálicas desparejas suele llevar a este tipo de fallas. La velocidad de circulación del líquido es muy importante, pero el límite máximo permitido en tubos con irregularidades es muy inferior al que se permitiría en un tubo liso.

Turnbull (92), en base a experiencias realizadas en el laboratorio de Garden Island, propone una fórmula empírica que permite determinar el tiempo de vida de una tubería de cuproníquel, conocidos la velocidad del agua y los errores máximos de alineamiento en la misma.

$$T = \frac{K \cdot t}{V \cdot e^2}$$

siendo:

T	tiempo en que tarda en perforarse (años)
t	espesor de pared del tubo (pulgadas)
V	velocidad media del agua (pies por segundo)
e	diferencia máxima de desalineación (pulgadas), tales como uniones desalineadas, cambios de sección, rebabas o defectos de soldadura, etc.
K	constante típica del material utilizado. Los valores de K para los cuproníqueles son:
	95/5 Cu Ni Fe = 0,35
	90/10 Cu Ni Fe = 0,5
	70/30 Cu Ni Fe = 0,6

En la práctica, no es posible obtener una perfección absoluta, por lo que las especificaciones de construcción deben ajustarse a valores razonables de desalineado o imperfecciones. De otro modo el costo de construcción alcanza valores prohibitivos. La velocidad máxima permisible en un tubo recto de 90/10 Cu-Ni-Fe es de unos 22 pies por segundo. Sin embargo, velocidades tan altas serían desastrosas para las válvulas, intercambiadores y otros componentes, lo que reduce el límite permisible a valores de aproximadamente 10 pies por segundo. Para este material puede usarse esa velocidad de 10 pies por segundo, a condición de que las fallas no sean superiores a 1/64 de pulgada y que las curvas de los tubos tengan un radio no menor de tres veces su diámetro. Existen también limitaciones de velocidad para válvulas, bombas, etc. Para mayor información el lector debe consultar el trabajo de Turnbull (92). Las figuras 20 y 21 dan una evaluación de la resistencia relativa de diferentes materiales a la corrosión-erosión (93). En cuanto a métodos de ensayo de resistencia de materiales a esta forma de ataque, Toscer (91), describe un aparato simple de laboratorio que puede ser de gran utilidad.

No se conocen aún con certeza los mecanismos que determinan esta forma de corrosión. Se requiere para ello un mayor conocimiento sobre propie-

dades mecánicas de películas pasivantes y sobre cinética de repasivación de metales.

II.6 Materiales de uso naval, su resistencia al ataque localizado

Complementando el estudio de ataque localizado de metales, hemos creído oportuno hacer una breve reseña de los materiales de uso naval. El acero al carbono común sería el material más económico a elegir, pero debido a los problemas de ataque localizado, o a requerimientos de diseño, con frecuencia es necesario recurrir a materiales apreciablemente más caros. Estos materiales son susceptibles también al ataque localizado y solamente mediante una cuidadosa selección y un diseño adecuado pueden evitarse problemas de corrosión. En esta sección haremos pues una breve reseña de dichos materiales, así como de las razones para su selección. Para una información más detallada el lector puede recurrir a la bibliografía citada (en cuanto a aplicaciones de aluminio y sus aleaciones, el tema fue tratado en la sección IV).

Pese a que, desde el punto de vista de peso del material consumido el acero es-y probablemente lo siga siendo por muchos años más- el material más usado en la construcción de barcos, submarinos, etc. Otros materiales tales como aleaciones de aluminio y de cobre, han alcanzado una importancia indiscutida en la industria naval. En tanto estos metales siguen en uso, en forma de aleaciones cada vez más resistentes, otros materiales tales como el titanio, el plástico reforzado con fibra de vidrio, etc. están siendo usados en forma cada vez más extendida para ciertas aplicaciones específicas (57).

En cuanto al uso de materiales convencionales, debe destacarse la diferencia de criterios que se aplica a los buques de guerra, respecto a los buques mercantes. En tanto en un buque mercante normalmente se sobredimensiona su casco para compensar pérdidas por corrosión, en un buque de guerra, donde se trata de reducir al mínimo el exceso de peso y donde no se puede permitir corrosión que pueda reducir la velocidad del buque, es necesario recurrir a medidas de protección que eliminen toda posibilidad de corrosión (92). Otra diferencia importante entre buques mercantes y buques de guerra, que afecta notablemente el criterio de selección de materiales, es la siguiente. En tanto en un buque mercante se espera un uso continuado del mismo, con períodos de mantenimiento previsibles, en un buque de guerra se requiere que todos los equipos estén en condiciones de uso inmediato luego de largos períodos de inactividad (12).

II.6.a Aceros (57, 83, 92, 98)

Debido a su bajo costo y a su tecnología bien conocida, el acero

es, como decíamos arriba, el material de mayor uso en aplicaciones marinas. Sus principales inconvenientes son el costo de la protección contra la corrosión y el peso. El acero de bajo carbono es el más usado. En construcciones de submarinos este acero, cuyo punto de fluencia es de aproximadamente 22 kg/mm^2 , fue reemplazado alrededor de 1940 por un acero de mayor resistencia (35 kg/mm^2). Actualmente, el acero más usado en construcción de submarinos es el HY-80 (80.000 psi, aprox. 56 kg/mm^2). Existen aceros de mayor resistencia que podrían ser usados, pero, como viéramos antes, al aumentar la resistencia mecánica del acero aumenta su susceptibilidad a la corrosión bajo tensiones. La presencia de aleantes tales como el cromo, níquel o molibdeno, en concentraciones entre 0,5 y 5%, usados para modificar la resistencia mecánica de los aceros, no modifican apreciablemente su resistencia a la corrosión. Se encuentra que la velocidad de corrosión en agua de mar de los aceros de baja aleación es igual a la de los aceros no aleados (83).

En cuanto al método de construcción de cascos, éste puede tener importancia en la resistencia del mismo. Se menciona que rompehielos de origen finlandés (98) mostraron una velocidad de ataque mucho mayor en las soldaduras que en el resto del casco. Se comprobó en dicho caso que el uso de fundentes alcalinos llevaba a soldaduras menos resistentes a la corrosión que las obtenidas con fundentes ácidos.

II.6.b Aleaciones de cobre (12,20,57,80)

II.6.b.i Cobre

Las tuberías de cobre, desoxidado con fósforo y aleado con arsénico, no se usan en presencia de agua de mar debido a su poca resistencia a la corrosión-erosión. Se las usa extensamente en circuitos comandados a distancia, donde dichas tuberías transportan aceites u otros fluidos no corrosivos (12).

II.6.b.ii Latones (cobre-cinc)

Se han desarrollado muchas aleaciones de cobre-cinc, tales como el 70/30 Cu/Zn con arsénico, o el latón Almirantazgo (Cu 71%-Zn 28%-Sn 1%-As 0,05%), pero en las aplicaciones de la Armada estas aleaciones fueron reemplazadas primero por los latones al aluminio y más recientemente por los cuproníquel. La presencia del arsénico en los latones es debida a su efecto inhibitor contra el decincado. Uno de los inconvenientes que presentan los latones, particularmente aquéllos de alto contenido en cinc, es su susceptibilidad a la corrosión bajo tensiones (12). El latón naval (Cu 60%-Zn 39%-Sn 1%-As 0,04%) ha dejado de ser especificado como material de placas-tubo de condensadores o intercambiadores de calor en la Armada. Su uso exitoso en la marina mercante

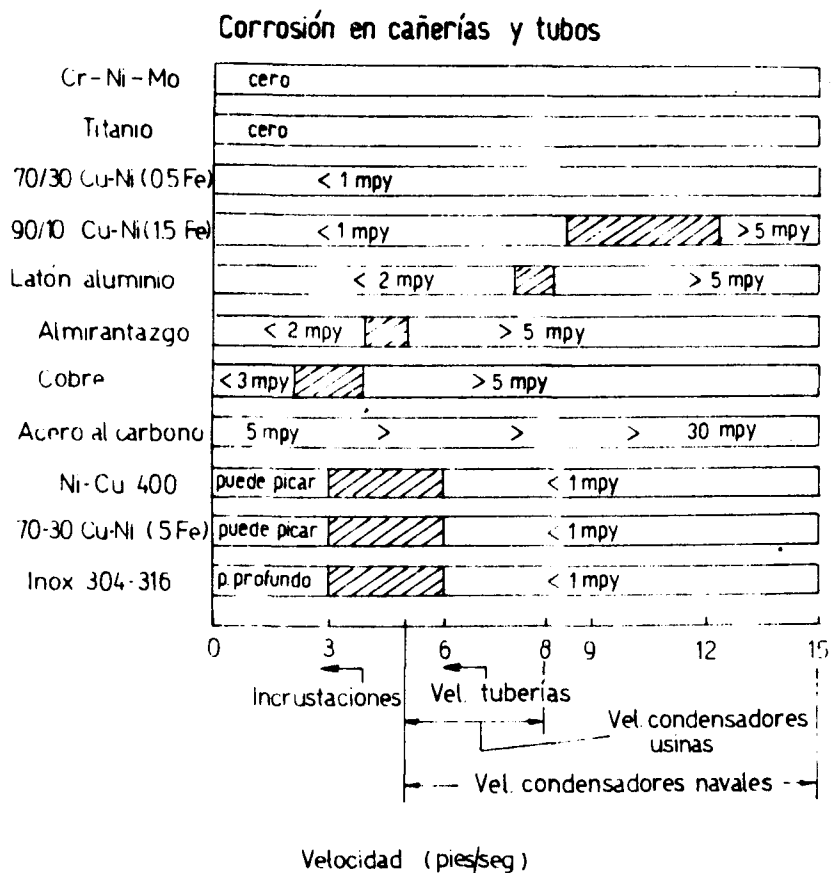


Fig. 20 Efecto de la velocidad del agua de mar sobre la corrosión de aleaciones usadas para cañerías y tubos (93).

Corrosión en bombas e hidroplanos

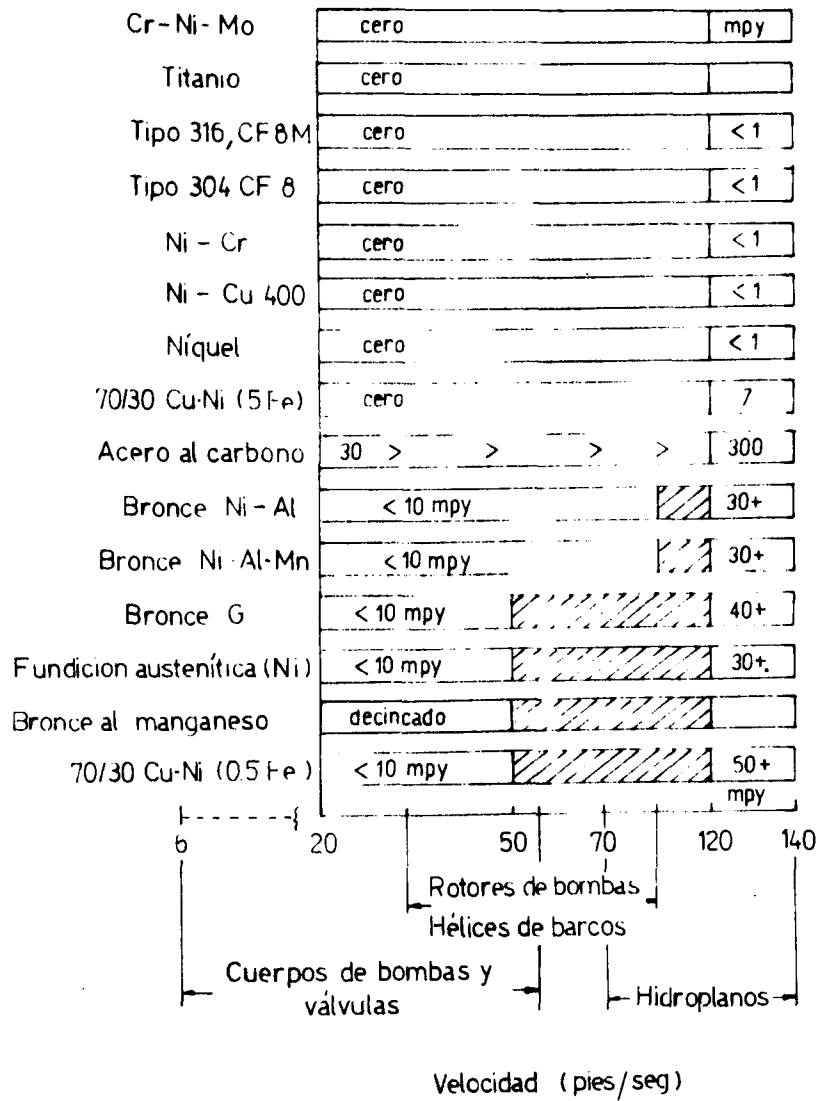


Fig. 21 Efecto de la velocidad del agua de mar sobre la corrosión de aleaciones usadas para bombas, hidroplanos y hélices de barcos (93).

se debe a diseños que reducen la tendencia a la corrosión-erosión y al uso de cajas de agua de acero, el cual protege catódicamente a los tubos (12,79).

El agregado de aluminio mejora la resistencia de los latones (Cu 76%-Zn 22%-Al 2%-As 0,04%). Su presencia aumenta la resistencia de la aleación contra la corrosión-erosión (20) así como contra el ataque por transferencia térmica. En este último sentido el latón al aluminio es superior al mucho más caro cuproníquel 70/30 (12). La adición de arsénico al latón al aluminio se hace para aumentar su resistencia a la corrosión bajo tensiones (14).

II. 6. b. iii Bronces al aluminio

Estas aleaciones están recibiendo creciente atención en usos tales como placas-tubo y en aquellos casos en los que se requiere buena ductilidad acompañada por buena resistencia a la corrosión (12,88,92,97). Debe tenerse cuidado, durante la fabricación, con el tratamiento térmico que se les aplica (88,97). De otro modo se forma una cantidad apreciable de la fase gamma-2 susceptible al dealuminado. Upton (97) recomienda la siguiente composición de aleación, a fin de reducir la tendencia a formar gamma-2: Cu con Al 6,0 a 6,4%; Si 2,0 a 2,4%; Fe 0,8 a 1,0% .

II. 6. b. iv Cupro-níquel (3, 6, 12, 20, 57, 61, 65, 92) :

Las aleaciones de cobre-níquel son las que se usan preferentemente para tuberías en la Armada. Los latones, mucho más baratos y de amplio uso en la marina mercante, están siendo rápidamente abandonados en usos de buques de guerra. Se los usa principalmente en las composiciones cobre/níquel 70/30 y 90/10 y se los prefiere debido a su mayor resistencia a la corrosión-erosión y al ataque por aguas contaminadas. A fin de obtener una adecuada resistencia a la corrosión es indispensable la presencia de pequeñas cantidades de hierro en los cuproníquel. Se los usa primordialmente para los tubos de intercambiadores y también para las placas-tubo. Se describen también aplicaciones exitosas de cuproníquel para cascos de pequeños barcos, por ejemplo barcos pesqueros (3).

II. 7.

BIBLIOGRAFIA

- 1- Alvarez G. y Galvele J.R., 1ra. Reunión Latinoamericana de Electroquímica. La Plata 14-16 agosto 1972. Resúmenes p. 175.
- 2- Ammar I.A. y Darwish S., Electrochim. Acta 13, 781 (1968).
- 3- Anónimo., Un pesquero de cuproníquel. Cuprum, Nº 1, 17 (1972).
- 4- Armijo J.S. y Wilde B.E., Corrosion, 23, 107 (1967).
- 5- Babcock and Wilcox Co., The. Steam. Its Generation and Use, N. Y. 1963, p. 21--19.
- 6- Blundy R.G. y Pryor M.J., Corrosion Sci. 12, 65 (1972).
- 7- Bockris J.O.M., Electrochim. Acta 17, 973 (1972).
- 8- Boden P.J., 2nd. International Congress on Metallic Corrosion, N. Y. 1963, NACE 1966, p. 771.
- 9- Boden P.J., Corrosion Sci. 11, 353 (1971).
- 10- Boden P.J., Corrosion Sci. 11, 363 (1971).
- 11- Bohni H. y Uhlig H.H., J. Electrochem. Soc. 116, 906 (1969).
- 12- Bradley J.N., International Metallurgical Rev. 17, 81 (1972).
- 13- Brown B.F., Corrosion 26, 249 (1970).
- 14- Brunn P. y Schmidt M., 2nd International Congress on Metallic Corrosion, N. Y. 1963, NACE 1966, p. 37.
- 15- Campbell H.S., 2nd. International Congress on Metallic Corrosion, N. Y. 1963, NACE 1966, p. 237.
- 16- Cragolino G. y Galvele J.R., 1ra. Reunión Latinoamericana de Electroquímica. La Plata 14--16 agosto 1972, Resúmenes p. 169.
- 17- De Castro M. y Galvele J.R., 1ra. Reunión Latinoamericana de Electroquímica. La Plata 14-16 agosto de 1972. Resúmenes p. 163.
- 18- De Micheli S.M.de., y Galvele J.R., 25º Congreso ABM, Porto Alegre 1970.
- 19- De Micheli S.M.de., y Galvele J.R., (en publicación).
- 20- Desensy M.G.J., Chem. Engineering, June 15, 182 (1970).
- 21- Edeleanu C., J. Inst. Metals 89, 90 (1960).
- 22- Edeleanu C., y Evans U.R., Trans. Faraday Soc. 47, 1121 (1951).
- 23- Ellis O.B., Symposium on Stress-Corrosion Cracking of Metals, ASTM-AIME, 1944, p. 421.
- 24- Engell H.J. y Stolica N.D., Arch. Eisenhutt, 30, 239 (1959).
- 25- Evans U.R., The Corrosion and Oxidation of Metals, E. Arnold Ltd., London, 1960.
- 26- Franck U.F., First International Congress on Metallic Corrosion, London, 1961, Butterworths, London 1962, p. 120.
- 27- Freiman L.I. y Kolotyrkin Ya.M., Corrosion Sci. 5, 199 (1965).
- 28- Galvele J.R., Anodic Behaviour of Mild Steel During Yielding, University of Cambridge, Tesis, 1966, p. 65
- 29- Galvele J.R., Anais do II Simposio Sul-Americano de Corrosao Metálica, IBP-ABRACO, 1971, p. 219.

- 30 - Galvele J.R. y Darnond L.A., III Jornadas Metalúrgicas, Soc. Arg. de Metales, Buenos Aires 1968. Publicación Dto. Metalurgia CNEA 1968.
- 31 - Galvele J.R. y De Micheli S.M. de, Corrosion Sci. 10, 795 (1970).
- 32 - Galvele J.R., De Micheli S.M. de., Müller I.L., Wexler S.B. de, y Alanis I.L., "U.R. Evans International Conference on Localized Corrosion". 6-10 december 1971, Williamsburg, Virginia.
- 33 - Galvele J.R. y Semino C.J., 2da. Reunión CITCE, Secretaría Argentina, Bahía Blanca 1969.
- 34 - Galvele J.R. y Semino C.J., Anais do II Simposio Sul-Americano de Corrosao Metálica, IBP-ABRACO, 1971, p.275.
- 35 - Galvele J.R. y Wexler S.B. de, Miami Beach, Meeting, J. Electrochem. Soc. 119, 216C (1972).
- 36 - Galvele J.R., Wexler S.B. de, y Pedraza F. (en publicación).
- 37 - Gasparini R., Della Rocca C. y Ioannilli E., Corrosion Sci. 10, 157 (1970).
- 38 - Graf L. y Springe G., Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking, Ohio 1967, Proceedings of Conference, NACE 1969, p. 335.
- 39 - Hagyard T. y Santhiapillai J.R., J. Appl. Chem. 9, 323 (1959).
- 40 - Hoar T.P., Mears D.C. y Rothwell G.P., Corrosion Sci. 5, 279 (1965).
- 41 - Horton R.M., Corrosion 26, 160 (1970).
- 42 - Horvath J. y Uhlig H.H., J. Electrochem. Soc. 115, 791 (1968).
- 43 - Humphries M.J. y Parkins R.N., Corrosion Sci. 7, 747 (1967).
- 44 - Johnson R.E., The Science, Technology and Application of Titanium. (ed. Jaffee R.I. y Premisel N.E.) Pergamon Press, Oxford 1970, p. 1175.
- 45 - Kaesche H., Z. Physik. Chem. N.F. 34, 87 (1962).
- 46 - Keating F.H., Symposium on Internal Stresses in Metals and Alloys, Inst. Metals, London 1948, p. 311.
- 47 - Kolotyrkin Ya. M., Corrosion 19, 261t (1963).
- 48 - Kolotyrkin Ya. M., 3rd. International Congress on Metallic Corrosion, Moscow 1966. Proceedings 1969, p. 73.
- 49 - Leckie H.P. y Uhlig H.H., J. Electrochem. Soc. 113, 1262 (1966).
- 50 - Lee H.H. y Uhlig H.H., J. Electrochem. Soc. 117, 18 (1970).
- 51 - Leidheiser H. Jr., The Corrosion of Copper, Tin and Their Alloys, John Wiley and Sons, Inc. New York 1971, p. 147.
- 52 - Lennox T.J., Peterson M.H. y Groover R.E., Materials Protection and Performance 10, (7), 31 (1971).
- 53 - Levy M. y Seitz D.W. Jr., Corrosion Sci. 9, 341 (1969).
- 54 - Logan H.L., The Stress Corrosion of Metals, John Wiley and Sons, Inc. New York, 1966.
- 55 - Lucey V.F., British Corr. J., 1, 9 (1965).

- 56 - Lucey V.F., *British Corr.J.*, 1, 53 (1965).
- 57 - Masubuchi Koichi, *Materials Engineering*, January 1971, p.27.
- 58 - May R., *J.Inst.Metals* 32, 65 (1953-54).
- 59 - Mazza F. y Green N.D., *Comptes Rendus de 2eme.Symposium sur les Inhibiteurs de Corrosion, Ferrara 22-24 Set.1965*, p.401.
- 60 - Mears R.B., Brown R.H. y Dix E.H., *Symposium on Stress-Corrosion Cracking of Metals, ASTM-AIME 1944*, p.323.
- 61 - Moore C. y Bindley D., *2nd.International Congress on Metallic Corrosion, New York 1963, NACE 1966*, p.391.
- 62 - Müller I.L. y Galvele J.R., (trabajo en desarrollo.)
- 63 - Murgulescu I.G., Radovici O. y Borda M., *Corrosion Sci.* 5, 613 (1965).
- 64 - North R.F. y Pryor M.J., *Corrosion Sci.* 8, 149 (1968).
- 65 - North R.F. y Pryor M.J., *Corrosion Sci.* 10, 297 (1970).
- 66 - Parkins R.N., *Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking, Ohio 1967, Proceedings of Conference , NACE 1969*, p.369.
- 67 - Parkins R.N., *British Corrosion J.* 7, 15 (1972).
- 68 - Pessall N. y Liu C., *Electrochimica Acta* 16, 1987 (1971).
- 69 - Pickering H.W., *J.Electrochem.Soc.* 115, 143 (1968).
- 70 - Pickering H.W., *J.Electrochem.Soc.* 117, 8 (1970).
- 71 - Pickering H.W. y Byrne P.J., *J.Electrochem.Soc.* 116, 1492(1969).
- 72 - Pickering H.W. y Byrne P.J., *J.Electrochem.Soc.* 118, 209(1971).
- 73 - Pickering H.W. y Wagner C., *J.Electrochem.Soc.* 114, 698(1967).
- 74 - Pourbaix M., *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Pergamon Press 1966.
- 75 - Pourbaix M., "The U.R.Evans International Conference on Localized Corrosion!" 6-10 december 1971, Williamsburg, Virginia.
- 76 - Rosenfeld I.L. y Marshakov I.K., *2nd.International Congress on Metallic Corrosion, New York 1963, NACE 1966*, p.244.
- 77 - Rosenfeld I.L., "The U.R.Evans International Conference on Localized Corrosion!" 6-10 december 1971, Williamsburg, Virginia.
- 78 - Rosenfeld I.L. y Danilov I.S., *Corrosion Sci.* 7, 129 (1967).
- 79 - Rowlands J.C., *2nd.International Congress on Metallic Corrosion, New York 1963, NACE 1966*, p.795.
- 80 - Serre J. y Laureys J., *Corrosion Sci.* 5, 135 (1965).
- 81 - Smialowska Z.S. y Czachor M.J., *Corrosion Sci.* 11, 901 (1971).
- 82 - Smialowski M. y Rychcik M., *Corrosion* 23, 218 (1967).
- 83 - Southwell C.R., *Corrosion Sci.* 9, 179 (1969).
- 84 - Stachle R.W., *NATO Meeting on Stress Corrosion Cracking, Portugal 29 marzo-2 de abril 1971*.
- 85 - Stachle R.W., Forty A.J. y Van Rooyen D. (Editores), *Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking, Proceedings of Conference, NACE 1969*.

- 86 - Staehle R.W., Royuela J.J., Haredon T.L., Sarrate E., Morin C. R. y Farrar R.V., *Corrosion* 26, 451 (1970).
- 87 - Sugawara H. y Ebiko H., *Corrosion Sci.* 7, 513 (1967).
- 88 - Süry P. y Oswald H.R., *Corrosion Sci.* 12, 77 (1972).
- 89 - Taylor A.H., *J. Electrochem. Soc.* 118, 854 (1971).
- 90 - Tomashov N.D., Chernova G.P. y Marcova O.N., *Corrosion* 20, 166t (1964).
- 91 - Toscer G., *Corrosion, Traitements, Protection, Finition* 19, 445 (1971).
- 92 - Turnbull B.W., *Australian Corrosion Engineering*, March 1970, p. 7.
- 93 - Tuthill A.H., *Machine Design*, December 19, p. 117 (1968).
- 94 - Uhlig H.H., *Corrosion Handbook*, John Wiley, New York 1948, p. 167.
- 95 - Uhlig H.H. y Cook E.W., *J. Electrochem. Soc.* 116, 173 (1969).
- 96 - Uhlig H.H. y Gilman J.R., *Corrosion* 20, 289t (1964).
- 97 - Upton B., 2nd. International Congress on Metallic Corrosion, New York 1963, NACE 1966, p. 806.
- 98 - Uusitalo E., 2nd. International Congress on Metallic Corrosion, New York 1963, NACE 1966, p. 812.
- 99 - Van Muylder J., Pourbaix M. y Van Laer P., CEBELCOR, Raport Technique RT 127, Mai 1965.
- 100 - Vetter K. y Strehblow H.H., *Ber. Bunsenges physik. Chem.* 74, 449 (1970).
- 101 - Wagner C. y Traud W., *Z. Elektrochem.* 44, 391 (1938).
- 102 - Wilde B.E., *Corrosion*, 28, 283 (1972).

III. CORROSION - FATIGA

III.1 Introducción

La mayoría de las aleaciones metálicas en presencia de un medio corrosivo y bajo la acción simultánea de tensiones mecánicas oscilatorias se fracturan cuando los esfuerzos máximos aplicados son mucho menores que los correspondientes a la resistencia a la tracción e inclusive inferiores al límite de fluencia.

El primer caso conocido de este fenómeno fue la rotura de los cables de acero empleados en el dispositivo de corte de las amarras de las minas, dispositivo usual en los barreminas, y ocurrió durante la 1ra. Guerra Mundial (16, 53). Una investigación sobre el problema permitió sugerir el empleo de cables de acero galvanizado con el fin de controlarlo (16).

Posteriormente se comprobó que también eran atribuyibles a la corrosión-fatiga gran número de fallas habituales en diversos componentes, por lo general construídos con aceros: ejes de hélices de barcos, timones, tubos de evaporadores, calderas, componentes de turbinas, bombas y motores, así como tuberías que transportan líquidos corrosivos (9, 16).

Las investigaciones sobre este tema fueron resumidas y analizadas en varias oportunidades por diferentes autores (16, 17, 20, 26, 27, 29, 53, 58). En lo que sigue pretendemos sintetizar las conclusiones más importantes y actualizarlas sobre la base de publicaciones más recientes.

Cabe destacar dos aspectos vinculados al conocimiento actual sobre este fenómeno. En tanto el estudio de la fatiga de los materiales expuestos al aire y el de la corrosión bajo esfuerzos de tracción estáticos -o sea la corrosión bajo tensiones- han tenido un significativo desarrollo apreciable a través del gran número de publicaciones dedicadas a ambos temas, no ocurrió lo mismo con la influencia de los medios corrosivos, en particular de las soluciones acuosas, sobre la resistencia a la fatiga. Por otra parte, gran proporción de los trabajos efectuados sobre corrosión-fatiga, al menos hasta los últimos años, procuraron hallar métodos empíricos para controlarla o elegir el material más conveniente para una aplicación específica, sin insistir en la interpretación del fenómeno.

Ciertas características de la corrosión-fatiga se hacen evidentes observando la Fig. 22. Si se representa la amplitud de oscilación de las tensiones en escala logarítmica y se lo hace en función del logaritmo del número de ciclos de tensión que conducen a la fractura, se encuentra que los aceros presentan un límite de fatiga cuando se los ensaya en aire. Es decir que existe una amplitud de tensiones, por debajo de la cual no se fracturan en un número indefinido de ciclos. El comportamiento asintótico se observa a partir de 10^6 - 10^7 ciclos y

el valor del límite es aproximadamente igual a la mitad de la resistencia a la tracción. En cambio, si se los ensaya en un medio corrosivo, inclusive en uno tan aparentemente inofensivo como es el agua potable, no se presenta dicha tensión umbral y las curvas decrecen continuamente. Por dicha razón se define un límite práctico de resistencia a la corrosión-fatiga del material. Este representa la amplitud de las tensiones oscilatorias que conducen a la fractura para un número arbitrario de ciclos, generalmente estipulado en 1×10^7 ciclos.

La mayor parte de las aleaciones no ferrosas, a diferencia de los aceros, carecen de dicho límite de fatiga en aire. Por ello y por otras evidencias se considera que los ensayos de fatiga efectuados en aire son en realidad ensayos de corrosión-fatiga en un medio corrosivo muy débil. Sólo se podría descartar totalmente la influencia del medio cuando las experiencias se efectúan en vacíos del orden de 10^{-7} mmHg o en atmósferas de gases nobles exentas de humedad u otros contaminantes. Sin embargo, en el ámbito de la práctica se considera como corrosión-fatiga el efecto de las tensiones oscilatorias en medios distintos que el aire (20).

Gran proporción de los trabajos, sobre todo los más antiguos, presentan un enfoque similar al empleado en los ensayos habituales de fatiga en aire, aunque se reconocía que la severidad del fenómeno dependía de la acción simultánea de los factores mecánicos y de las propiedades del medio corrosivo. Como lo menciona Gould (29), al exponer el material al medio corrosivo y eliminar luego la influencia de éste para someterlo a un ensayo de fatiga en aire, el efecto era mucho más atenuado que si ambos factores actuaban conjuntamente. Evans (16, 29) comprobó posteriormente que el efecto también se atenuaba al efectuar las experiencias en dos etapas, pero alterando el orden de acción de dichos factores.

Sin embargo, la contribución más significativa de Evans y sus colaboradores, basándose en ensayos realizados por ellos mismos sobre la influencia de la protección catódica, fue caracterizar el fenómeno como una forma localizada de disolución electroquímica estimulada o intensificada de manera compleja por la aplicación simultánea de esfuerzos mecánicos cíclicos (16, 29). La masa de material disuelto es muy pequeña, pero el fenómeno extremadamente peligroso, pues origina fácilmente fisuras que se propagan para valores extremadamente bajos de las tensiones oscilantes.

El otro fenómeno de disolución electroquímica que da lugar a la aparición de fisuras es la corrosión bajo tensiones. Sin embargo, mientras éste se presenta en determinadas condiciones de tensión mecánica y medios corrosivos, según la naturaleza, composición y tratamiento térmico de las aleaciones, la corrosión-fatiga se observa prácticamente en todos los metales y las aleaciones de uso tecnológico de uso tecnológico. Así, la existencia de tensiones mecánicas fluctuantes, inclusive en medios corrosivos muy débiles, acorta la vida útil de estructuras y componentes. Esto explica

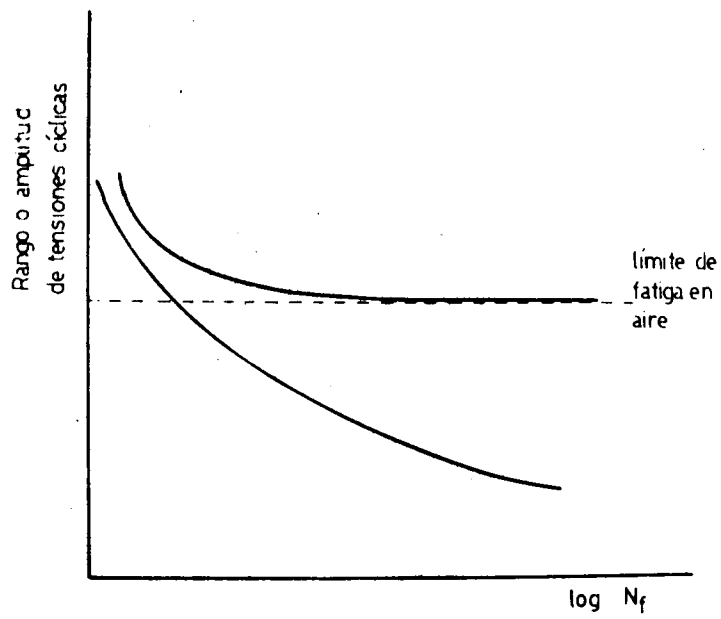


Figura 22.

Curvas típicas que representan el comportamiento observado en la fatiga en aire y en la corrosión - fatiga.

porqué los esfuerzos se dedicaron principalmente a encontrar métodos adecuados para mitigar o controlar la corrosión-fatiga.

En un material dado la severidad del ataque depende del rango y de la frecuencia del ciclo de tensiones, de las propiedades corrosivas del medio, del tiempo de exposición al medio y del potencial de electrodo del sistema metal-solución.

Como se hará evidente en el desarrollo de esta revisión, una de las mayores dificultades para hallar una interpretación precisa del fenómeno, dejando de lado en este momento su complejidad intrínseca, es la existencia de un gran número de experiencias efectuadas en condiciones no comparables. Habitualmente los materiales son ensayados al potencial de corrosión dejándolo evolucionar libremente. Además, no se controlan de manera adecuada las especies químicas presentes ni sus concentraciones. A partir de los trabajos de Evans y apenas en algunos casos, se midió y se siguió la evolución del potencial de corrosión a lo largo de los ensayos. Sólo en los últimos años, con el empleo de las técnicas potencioestáticas, comenzaron a publicarse resultados donde aparece controlado el potencial.

Otro problema que impide el análisis comparativo de las experiencias de diferentes autores, es el empleo de métodos muy diversos para aplicar los ciclos de tensión. Ello se agrega a la dificultad, superada hace poco, para caracterizar el estado de tensiones en el vértice de una fisura que se está propagando. La aplicación de la mecánica de fractura, disciplina desarrollada intensamente en los últimos años, ha permitido abordar este problema.

El control del potencial aplicado a los especímenes, la caracterización precisa del estado fluctuante de tensiones a que se hallan sometidos y las precauciones para definir mejor los medios corrosivos empleados, está permitiendo sentar las bases para una mejor comprensión del fenómeno; empero, no existen aún interpretaciones del mismo que hayan avanzado significativamente con respecto a las formuladas muchos años atrás. La interrelación necesaria entre el enfoque electroquímico, el desarrollado por las investigaciones en el área de la mecánica de fractura y el conocimiento de las propiedades físico-metalúrgicas de los materiales no ha alcanzado aún el nivel que tiene en el caso del otro fenómeno de complejidad similar: la corrosión bajo tensiones.

III.2 Problemas de corrosión-fatiga en la Marina

La corrosión-fatiga ha originado y origina gran número de fallas bajo las condiciones de servicio en componentes expuestos al agua de mar.

Bunyan (7) menciona que alrededor del 3,5% de los ejes de hélices se fracturan anualmente; el porcentaje aumenta al 10% si además se consideran los que sufren algún tipo de daño. La mayoría de estas fallas son atribuidas a

la corrosión-fatiga.

Ha sido estudiado (32) tanto el aspecto macroscópico de las fracturas como las características microscópicas de las fisuras tratando de correlacionar las fallas de servicio más habituales con experiencias de laboratorio. Se pueden distinguir dos tipos de fractura: una se presenta, por lo general, en un extremo del eje de la hélice y se asocia a la presencia de esfuerzos alternados debidos a flexión rotativa. La otra se debe a esfuerzos torsionales y ocurre debajo del buje de bronce en lugares próximos a él.

La primera, tal como se observa en la Fig. 23, se debe a fisuras perpendiculares al eje originadas generalmente en un punto de concentración de tensiones, tal como es el asiento de la chaveta.

La segunda depende del surgimiento de un gran número de fisuras entrecruzadas, dispuestas formando un ángulo de 45° con respecto al eje (Fig. 24), que finalmente se propagan para formar una superficie de fractura aserrada.

En los ejes, por lo general, se emplean aceros de bajo contenido de carbono, lo cual explica el interés que despiertan los mismos en la mayoría de las investigaciones (27). Como además se trata del material de construcción habitual de los cascos de barcos, ha sido analizada la posibilidad de la existencia de la corrosión-fatiga en éstos (19).

En los últimos años se comenzó a estudiar la corrosión-fatiga en aceros de alta resistencia, por la aplicación que tienen estos materiales en la construcción de submarinos. En particular el acero HY-80 presenta gran interés por ser muy poco susceptible a la corrosión bajo tensiones en agua de mar (35).

También se sugirió (4) que ciertos casos de fracturas de hélices, construídas con aleaciones de cobre, se deben a la corrosión-fatiga.

La resistencia a la corrosión-fatiga sólo comenzó a ser evaluada recientemente para el caso de aceros de alta resistencia, aleaciones de titanio, de aluminio, etc. en agua de mar. Empero, revisiones recientes proporcionan todavía escasa información cuantitativa (4, 6, 43).

III. 3 Factores que influyen sobre la corrosión-fatiga

III. 3. a Tensiones mecánicas aplicadas

III. 3. a. i Naturaleza y forma del ciclo de tensiones

Se sabe (26, 29) que la naturaleza de las tensiones oscilatorias aplicadas influye sobre los resultados de los ensayos. Habitualmente se emplean tres tipos de máquinas -similares a los utilizados para estudiar la fatiga en aire (8)- es decir, máquinas de tensiones axiales, de flexión rotativa y de

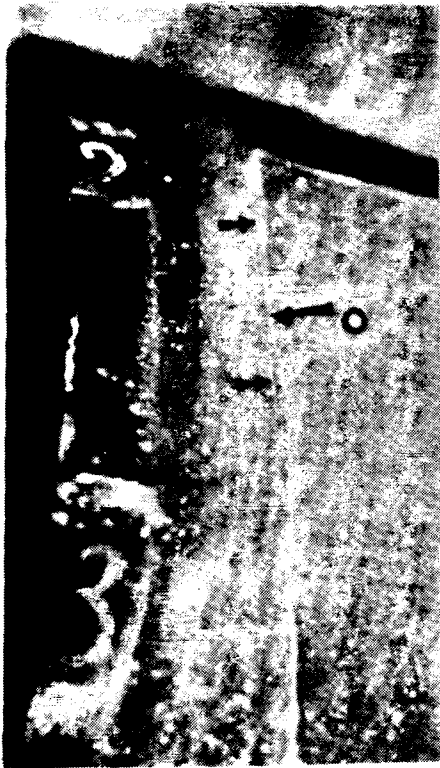


Figura 23.

Aspecto de una fisura hallada en el extremo del eje de una hélice (32).

Figura 24.

Aspecto de las fisuras entrecruzadas observadas en el eje de una hélice, debajo del buje de bronce (32).



torsión, con diversos dispositivos que permiten poner en contacto el espécimen con el medio corrosivo.

Se puede lograr que los esfuerzos actuantes originen las siguientes formas de sollicitación mecánica en función del tiempo: alternadas, intermitentes y pulsatorias (8). Los tres casos pueden considerarse como composición de un esfuerzo constante (nulo sólo para sollicitaciones alternadas simétricas) con otro, alternado puro, de amplitud S .

Generalmente se emplean especímenes de sección circular o rectangular que no presentan discontinuidades o entalladuras en su superficie; aplicando esfuerzos alternados simétricos se obtienen con ellos las curvas S-N de diferentes materiales.

Dichas curvas revelan que los límites de resistencia a la corrosión-fatiga para un número estipulado de ciclos (10^7 ciclos) son menores en los ensayos de flexión rotativa que en los ensayos axiales (20).

Se considera (20) que los ensayos de torsión originan límites de resistencia algo superiores a los hallados con flexión rotativa, aunque -como señala Glickman (27)- existen resultados incompatibles con esa afirmación.

Según Evans (16) estos ensayos tienen la ventaja, desde un punto de vista práctico, de permitir la reproducción en el laboratorio del tipo de sollicitación mecánica a la cual está sometido el material bajo las condiciones de servicio. Sin embargo, resulta muy difícil comparar los diversos métodos para interpretar el comportamiento del material. Por otra parte, el número de ciclos necesario para la rotura comprende dos etapas diferenciadas: una de iniciación y otra de propagación de las fisuras. Ambas requieren ser separadas si se desea conocer cual es la etapa que controla el proceso y establecer el mecanismo que opera en cada una.

Además, existe otro aspecto por considerar. A medida que la fisura se propaga actúa como intensificadora de tensión; por lo tanto, la tensión nominal no es una variable que refleja realmente el campo de tensiones creado alrededor del vértice de la misma.

Dicho problema se puede solucionar recurriendo a los conceptos elaborados por la mecánica de fractura (5, 31, 56). Mediante el parámetro K_I , calculable conociendo las dimensiones de la fisura, la geometría del espécimen y la configuración de las cargas aplicadas, se puede describir la intensidad del campo de tensiones en el vértice de una fisura. Además, se ha comprobado experimentalmente que cada material posee un valor crítico de K_I , llamado tenacidad ante la fractura K_{IC} , por debajo del cual no se produce su fractura en el aire. Cuando el material, sollicitado por una configuración dada de cargas presenta una fisura con una longitud crítica a^* , de modo que K_I iguala a K_{IC} , la fisura se propaga con una velocidad próxima a la del sonido y origina su fractura.

Existen tres situaciones en las cuales K_I es menor que K_{IC} pero que pueden dar lugar a la propagación de las fisuras. Estas se producen a partir de hendiduras pre-existentes en el material o generadas por la acción del medio

corrosivo hasta alcanzar dicho tamaño crítico. Como se extienden con velocidades mucho menores que las mencionadas anteriormente, dicha propagación se denomina subcrítica (33, 57).

Las situaciones antedichas surgen cuando:

- 1) se aplica una carga estática en presencia de un determinado medio corrosivo: corrosión bajo tensiones. En este caso también se puede determinar experimentalmente una magnitud característica K_{Isc} , que depende tanto del material como del medio corrosivo y que permite conocer las dimensiones mínimas necesarias para la propagación de una fisura bajo dichas condiciones (5, 56);
- 2) se aplican tensiones cíclicas en ausencia de un medio corrosivo: fatiga, y
- 3) se aplican tensiones cíclicas con la presencia simultánea de un medio corrosivo: corrosión-fatiga.

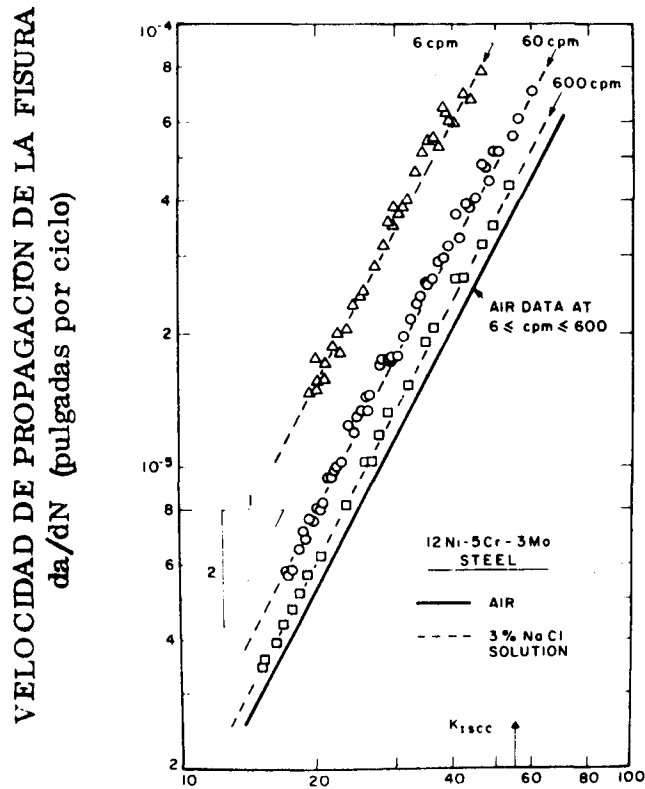
Si se aplica la mecánica de fractura se emplean probetas con una entalladura de modo que sólo se tiene en cuenta la etapa de propagación de la fisura, midiéndose el avance de la misma en cada ciclo de tensiones, da/dN , mediante diversos métodos: ópticos, acústicos, mecánicos, etc. (5).

Por lo general se ejercen esfuerzos axiales, empleando tensiones de tracción intermitentes, lo que permite calcular, conociendo S , ΔK para cada valor de a , a fin de hallar $da/dN = f(\Delta K)$. En la Fig. 25 se pueden observar los resultados obtenidos comparando el comportamiento del acero Fe-12Ni-5Cr-3Mo en solución neutra de ClNa al 3% con respecto al aire, bajo diferentes frecuencias (2). Cabe aclarar que en otros casos no se halla una relación lineal, sino que las curvas presentan inflexiones, sobre todo para grandes rangos de ΔK (18, 24, 45).

En los últimos años, mediante el empleo de las modernas máquinas hidráulicas servocontroladas y utilizando el tipo de representación antes mencionado se ha podido estudiar el efecto de diversas formas de ondas de tensión: sinusoidales, cuadradas, dientes de sierra con pendiente positiva o negativa, etc., sobre la velocidad de propagación de las fisuras en probetas con entalladuras.

Barsom (3), empleando un acero "maraging" Fe-12Ni-5Cr-3Mo, sumergido en solución de ClNa al 3% sin desgasar, trabajó con esfuerzos de tracción intermitentes de modo que $\Delta K = K_{max}$, siendo $K_{max} < K_{Isc}$. En esas condiciones halló que el medio corrosivo aumentaba la velocidad de propagación de las fisuras sólo durante la fracción del período en la cual se produce un incremento en el esfuerzo de tracción. La aleación 7075 (Al-6Zn-2,5Mg-1,7Cu) expuesta en una solución de ClNa al 3,5% presentó un comportamiento similar (45).

En conclusión, debajo del nivel de tensiones para el cual la aleación es susceptible a la corrosión bajo tensiones y durante el lapso en que



RANGO DEL FACTOR DE INTENSIDAD DE TENSIONES
K (ksi $\sqrt{\text{pulg.}}$)

Figura 25.

Representación de la velocidad de propagación en función del rango del factor de intensidad de tensiones. 1 ksi = 1.000 libras pulg⁻²; cpm = ciclos .min⁻¹ (3).

el esfuerzo de tracción se mantiene constante, el medio corrosivo no influye sobre la velocidad de propagación. Esta velocidad de propagación, por lo tanto, será igual a la hallada en una atmósfera inerte. El medio corrosivo sólo influye en la fracción del ciclo durante el cual el vértice de la fisura está siendo deformado plásticamente.

III. 3. a. ii Frecuencia del ciclo de tensiones

Desde las primeras investigaciones se reconoció cómo influye la frecuencia de oscilación del esfuerzo aplicado sobre la resistencia a la corrosión-fatiga. En general, los ensayos con máquinas de flexión rotativa, que han sido las más empleadas por la simplicidad de su construcción, se efectúan sobre rangos muy estrechos y a frecuencias muy altas (30 a 100 Hz). Se observó que a medida que disminuía la frecuencia se producía un descenso significativo del límite de resistencia para un número arbitrario de ciclos. Se interpretaba, a nivel cualitativo, que la disminución de la frecuencia no altera la influencia del ciclaje de tensiones, pero aumenta el tiempo de exposición para un número dado de ciclos, manifestándose de esta manera la acción predominante de la corrosión por ser un proceso dependiente del tiempo.

Sólo en los últimos años se comenzó a estudiar sistemáticamente el efecto de la frecuencia, empleando además valores cuyos órdenes de magnitud eran varias veces inferiores, por ello más aproximados a los prevalecientes en la práctica. Es posible estudiar el efecto de las bajas frecuencias porque se puede medir la velocidad de propagación. En cambio, la determinación del número de ciclos requerido para la fractura demandaría tiempos de exposición demasiado prolongados, impracticables para alcanzarlos en el laboratorio.

Gallagher (24) encontró que se daba un comportamiento diferente cuando la amplitud de las tensiones intermitentes aplicadas originaba valores de ΔK inferiores o superiores a K_{Isc} . Con AISI 4340 (24, 25) en soluciones neutras de ClNa al 3,5% sin desgasar comprobó que, por encima de su $K_{Isc} = 10 \text{ ksi} \cdot \sqrt{\text{in}} = 3,46 \text{ kgmm}^{-3/2}$, tal como se observa en la Fig. 26, existe un extenso rango de frecuencias donde la velocidad de propagación de las fisuras -medida sobre una base de tiempo- es independiente de la frecuencia y está determinada preponderantemente por el medio corrosivo y por el valor de ΔK . El proceso es similar al que se presenta cuando el material está sometido a un esfuerzo de tracción estático: se trata del fenómeno de corrosión bajo tensiones. Sólo para frecuencias superiores a 1 Hz la propagación comenzaría a ser influida por un mecanismo de fatiga como el que se presenta en el vacío.

En cambio, con el acero HY-80 (24), cuyo K_{Isc} es mayor que $200 \text{ ksi} \cdot \sqrt{\text{in}} = 69,2 \text{ kgmm}^{-3/2}$ en el medio citado, las experiencias con ΔK

por debajo de dicho valor, muestran que la velocidad de propagación de las fisuras depende de las frecuencias. Sólo para altas frecuencias la velocidad de propagación se aproxima a la hallada en el vacío, disminuyendo -por lo tanto- la influencia del medio corrosivo.

Barsom (2) para un acero "maraging" (Fe-12Ni-5Cr-3Mo) en el mismo medio, halló que el comportamiento por debajo de K_{ISCC} podía ser descrito por una ley del tipo $da/dN = D(t) \cdot (\Delta K)^2$, similar a la que él determinó para el mismo acero en aire, excepto porque $D(t)$ depende de la frecuencia. $D(t)$ disminuye con el aumento de la frecuencia y alcanza, a frecuencias suficientemente altas, el valor hallado en aire.

III.3.a.iii Influencia de la tensión media y del rango de tensiones del ciclo

Es un hecho conocido que la resistencia a la corrosión-fatiga se reduce significativamente cuando la tensión media del ciclo corresponde a un esfuerzo de tracción. Por otra parte, si la tensión media del ciclo corresponde a un esfuerzo de compresión, el límite de fatiga hallado en el aire prácticamente no disminuye en un medio corrosivo. Glickman (27) analiza detalladamente la influencia de dicho factor cuando se emplean tensiones intermitentes.

En cambio Gould (29) señala que la resistencia a la corrosión-fatiga, a diferencia de lo que sucede en aire, es casi independiente del valor de la tensión media del ciclo y se relaciona esencialmente con el rango de tensiones.

En las experiencias más recientes (24, 37) se considera, por ello, que se debe distinguir el comportamiento en la etapa de propagación según que el rango de tensiones dado por ΔK sea menor o superior a K_{ISCC} . Por debajo de K_{ISCC} la influencia del medio con respecto al aire es más acentuada para rangos menores de tensión, especialmente cuando el ciclaje de tensiones se efectúa a bajas frecuencias. Cuando el rango de tensiones aplicadas es muy grande el comportamiento hallado en el medio corrosivo se aproxima al comportamiento en aire, especialmente a altas frecuencias (24, 37). Para valores superiores a K_{ISCC} , cuando se emplean bajas frecuencias y tal como se mencionó en la sección anterior, la corrosión-fatiga se asimila a la corrosión bajo tensiones (24, 37).

III.3.a.iv Efecto de la geometría de las probetas y del factor de escala

Contraponiéndose a lo afirmado por Gould (29), Glickman (27) menciona que al trasladar los resultados de los ensayos de laboratorio a las situaciones que se presentan en servicio, se debe tener en cuenta la influencia del factor de escala. Por lo general, al aumentar el tamaño de los especímenes disminuye la resistencia a la corrosión-fatiga, pero es difícil

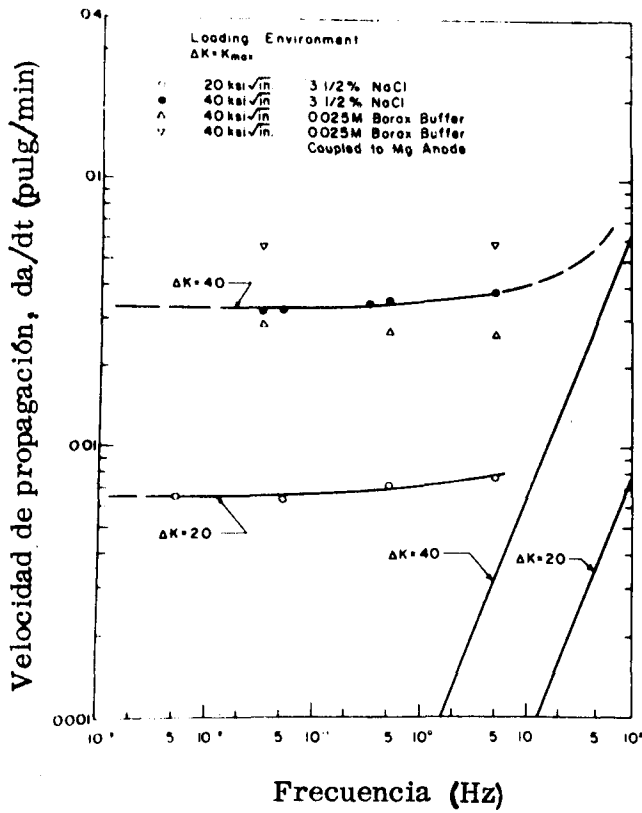


Figura 26.

Velocidad de propagación en función de la frecuencia para el acero AISI 4340, cuando ΔK es mayor que K_{Isc} . ∇ : Probeta acoplada a un ánodo de Magnesio (24).

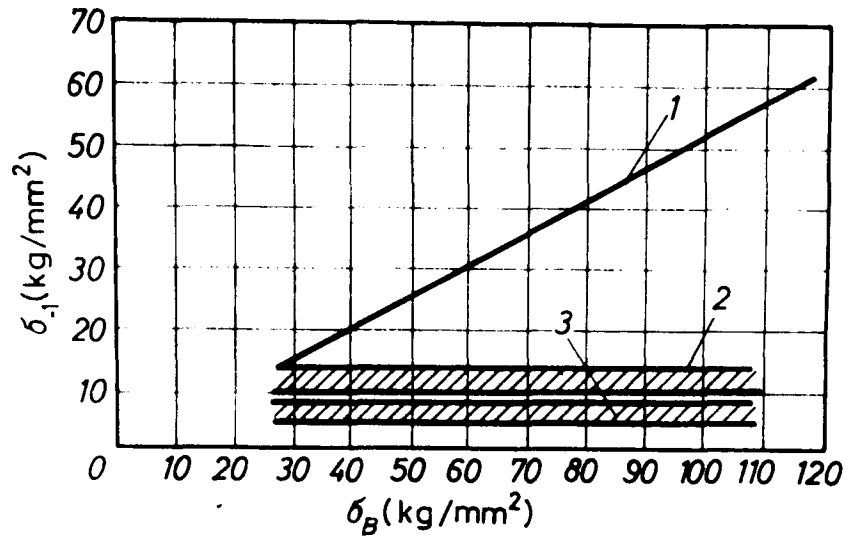


Figura 27.

Relación aproximada entre el límite de fatiga y la resistencia a la tracción para diferentes aceros en diferentes medios: 1) Aire; 2) Agua Potable; 3) Agua de mar (27).

establecer una relación cuantitativa.

En este sentido la mecánica de fractura se ha revelado como una herramienta adecuada para el diseño, pues si se cumplen ciertos requerimientos mínimos de tamaño los resultados son extrapolables a dimensiones mucho mayores. En materiales dúctiles, con alta tenacidad ante la fractura, se requieren grandes espesores para que sean válidas las soluciones de las ecuaciones derivadas de la teoría de la elasticidad que describen el campo de tensiones en el vértice de una fisura. Como todas las dimensiones deben estar relacionadas, esto implica usar probetas de gran tamaño. Sin embargo, cuando estos requerimientos se aplican a ensayos de corrosión-fatiga conducen al empleo de probetas de menor tamaño (56).

En cuanto a la geometría de las probetas, el factor más importante es la presencia de entalladuras en la superficie, las cuales actúan como concentradoras de tensiones. Este tipo de probetas, como habíamos mencionado, permite estudiar la propagación de las fisuras. Por otra parte, mediante especímenes sin entalladuras se ha intentado estudiar el proceso de iniciación, recurriendo a ensayos en dos etapas; es decir, iniciando la fisura en el medio corrosivo y propagándola en aire hasta producir la fractura (16,42), o bien empleando técnicas electroquímicas (29,48).

III. 3. b Naturaleza de los materiales y sus propiedades metalúrgicas

Las aleaciones con diferente metal como base tienen resistencias muy diferentes a la corrosión-fatiga, por lo cual resulta muy difícil resumir la gran variedad de comportamientos. Las revisiones de Glickman (27), Forrest (20) y Wescott (58) incluyen numerosos datos sobre el comportamiento de diferentes materiales en agua potable, agua salada y agua de mar. Debido al empleo de diversos métodos de ensayo los resultados son poco comparables, aunque permiten ciertas generalizaciones.

Tanto para los aceros al carbono como para los de baja y mediana aleación, los cambios en la composición o en el tratamiento térmico, a pesar de que conducen a materiales de muy diferente resistencia a la tracción, tienen poca influencia en la resistencia a la corrosión-fatiga, tal como aparece esquematizado en la Fig. 27. En general, la resistencia es superior para los aceros inoxidable, sean austeníticos como ferríticos o martensíticos, aunque sus comportamientos en agua de mar se hacen comparables.

El desarrollo de los aceros estructurales de alta resistencia a la tracción atravesó diversas etapas; se trató primero de conseguir materiales con alto límite de fluencia, posteriormente aumentar su tenacidad a la fractura y luego reducir su susceptibilidad a la corrosión bajo tensiones (11,35). Actualmente se destaca la necesidad de evaluar la resistencia a la corrosión-fatiga de dichos aceros estructurales (3,11,12,13,24,25) y la influencia sobre ésta de diversos factores metalúrgicos: tratamientos térmicos, tamaños de grano, etc.

(54,55).

El comportamiento de las aleaciones no ferrosas ha sido mucho menos investigado, aunque también existen publicaciones recientes sobre aleaciones de Aluminio (18, 39, 40, 45, 51) y de Titanio (37).

III. 3. c Características del medio corrosivo

III. 3. c. i Naturaleza y concentración de los medios empleados

Existen pocos intentos de comparar en forma sistemática diversos medios corrosivos. Recientemente se ha efectuado una revisión (1) sobre la incidencia de los medios gaseosos, especialmente cuando están presentes oxígeno o vapor de agua. Gran parte de las experiencias en soluciones acuosas, resumidas en tablas (20, 27, 58), se han efectuado con agua potable, agua salada (cuyo contenido en sales se aproxima a 1/6 del que posee el agua de mar) y agua de mar, disminuyendo en ese orden la resistencia a la corrosión-fatiga.

Lo que evidencian, inclusive trabajos relativamente modernos, es falta de precauciones para definir precisamente el medio corrosivo. En cambio ahora se emplean, en la mayoría de los ensayos, soluciones acuosas neutras de cloruro de sodio preparadas con agua destilada, generalmente con concentraciones del 3,5%, pero sólo en casos excepcionales se desgasan las soluciones (14, 15, 36).

Con aceros con alto contenido de carbono en soluciones neutras de cloruro de sodio sin desgasar se comprobó (42) que la velocidad del ataque, tanto en la etapa de iniciación como en la de propagación, aumentaba con el incremento de la concentración de iones cloruro, para alcanzar un máximo con concentraciones del 4% en cloruro de sodio y disminuir en soluciones más concentradas del 25%. Se relacionó este último efecto con la disminución de la solubilidad del oxígeno en soluciones concentradas de sales (29, 42). La influencia del oxígeno se analizará en el apartado siguiente.

Excepcionalmente se han efectuado experiencias en soluciones acuosas de otras sales, tales como nitratos (10), sulfatos (10, 15, 49, 50), etc.

III. 3. c. ii Influencia del oxígeno y de otros gases disueltos en el medio corrosivo

Como mencionábamos, en la generalidad de las experiencias se emplearon soluciones que contienen la concentración de oxígeno disuelto en equilibrio con el aire y que a temperatura ambiente es de aproximadamente 8ppm. Sin embargo, como se recurrió a diversos métodos para poner en contacto el espécimen con el medio corrosivo, no resulta fácil hacer comparaciones cuantitativas entre los resultados de distintos investigadores, ya que el

gradiente de concentración de oxígeno respecto de la superficie metálica varía de manera diferente durante el desarrollo de las experiencias, influyendo sobre la resistencia a la corrosión-fatiga. De todas maneras, Gould (29) señaló que eliminando el oxígeno de la solución disminuía la severidad de la corrosión-fatiga.

Entre los métodos empleados está el uso de un cordón o cinta saturado con la solución para conseguir la formación de una película líquida sobre las probetas, el uso de flujo de líquido por goteo o pulverización sobre las mismas, así como su completa inmersión en el medio corrosivo (16,20). El último es el más empleado actualmente ya que da lugar a resultados más fácilmente reproducibles.

En el acero AISI 1035 se logró recuperar el límite de fatiga que se presenta en aire, empleando especímenes sumergidos en soluciones desgasadas de cloruro de sodio al 5% (36).

En experiencias más recientes (14) se halló que el acero AISI 1015 tanto en agua como en soluciones desgasadas de cloruro de sodio al 3%, presentaba el mismo comportamiento, como se observa en la Fig. 28. Además, la resistencia a la fatiga para un número arbitrario de ciclos no variaba en forma significativa cuando la misma solución se saturaba con aire o con oxígeno, mientras que aumentaba ligeramente con una mezcla de 2% de oxígeno y 98% de nitrógeno.

El papel del oxígeno se puede entender en relación al control catódico que impone al proceso de corrosión, modificando el potencial de corrosión de acuerdo con su concentración en la solución, como se examinará en la sección III. 3. d. i.

Para el acero AISI 1035 también se comprobó que la saturación de las soluciones de cloruro de sodio al 5% con sulfuro de hidrógeno, anhídrido carbónico o mezclas de ambos y de cada uno con aire disminuye la resistencia a la corrosión-fatiga (36).

III. 3. c. iii Influencia del pH

Para el acero AISI 1015 en soluciones de cloruro de sodio con pH variables de 1 a 13 por el agregado de ácido clorhídrico e hidróxido de sodio, manteniendo constante la concentración de iones cloruro, se determinó el número de ciclos en el cual se presenta la fractura (15). Se emplearon tensiones alternadas inferiores y superiores al límite de fatiga en aire, comprobándose que dicho número es algo menor a pH ácidos con respecto a las soluciones neutras, pero aumenta significativamente por encima de pH 11.

Un efecto similar había sido hallado en el caso de un acero de más alto contenido de carbono (1%C-1%Cr-0,25%Mo) en soluciones de cloruro de sodio al 4% (42) y en el caso del AISI 1036 con soluciones al 3% (41).

Estos resultados, tal como se verá más adelante, pueden ser

interpretados en función de la influencia del pH sobre el comportamiento anódico de los aceros y en función del valor que alcanza el potencial de corrosión según sea la reacción catódica que se produce.

III. 3. d Influencia del potencial de electrodo

III. 3. d. i Ensayos sin control del potencial

La mayor parte de las investigaciones se han efectuado sin control del potencial y sin adoptar precauciones para medir el potencial de corrosión ni seguir su evolución en el transcurso de los ensayos. Además, el valor del potencial de corrosión está muy influido por la presencia de concentraciones variables de oxígeno, atribuibles a los diferentes métodos empleados para poner en contacto los especímenes con el medio corrosivo, como se señaló anteriormente.

Los primeros intentos de observar la evolución del potencial de corrosión fueron efectuados por Gould y Evans (29) con el objeto de correlacionar su variación con la ruptura de las películas pasivantes formadas sobre aceros de bajo contenido de carbono en soluciones de iones cloruros y en las mismas soluciones con el agregado de iones cromato como inhibidores. También Spithn (48) efectuó determinaciones similares en electrolitos muy diluidos, para estudiar la etapa de iniciación de las fisuras.

Sin embargo, la presencia de oxígeno impide, en ciertos casos, caracterizar adecuadamente el proceso de disolución experimentado por el material cuando adquiere el potencial de corrosión, como se apreciará a continuación.

Se mencionó que tanto el acero AISI 1015 como el AISI 1035 en soluciones acuosas neutras de cloruro de sodio, cuando se elimina el oxígeno disuelto, recuperan el límite de fatiga hallado para su comportamiento en aire (14, 36). Si el comportamiento anódico de estas aleaciones no difiere del que presenta el hierro de alta pureza en soluciones de aproximadamente la misma concentración (46) el potencial de corrosión se hallaría en el rango de disolución activa y correspondería a una velocidad de disolución muy baja.

En cambio, en presencia de oxígeno, con la consiguiente reducción de la resistencia a la corrosión-fatiga, el potencial de corrosión medido: $-0,35 V_H$ (14), correspondería al potencial de picado. La presencia de oxígeno da lugar a la formación de picaduras, hecho que no sucede en soluciones desgasadas. También se menciona (14) que sólo entre ciertos límites la modificación de la concentración de oxígeno disuelto afecta el número de ciclos al cual se presenta la fractura para una amplitud dada de tensiones. No cabe esperar un efecto lineal como el observado cuando el material no está sometido a tensiones cíclicas, ya que el número de ciclos necesario para la fractura incluye los ciclos requeridos para la iniciación de las fisuras, así como los correspondientes a la etapa de propagación.

La recuperación del límite de fatiga en aire para el mismo acero o

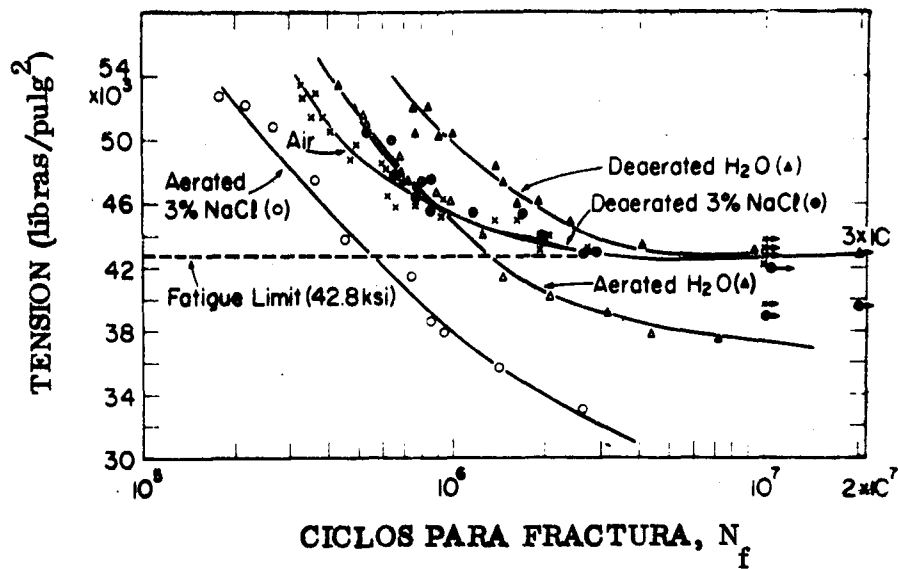


Figura 28.

Efecto del desgasado de las soluciones sobre el comportamiento del acero AISI 1015 (14).

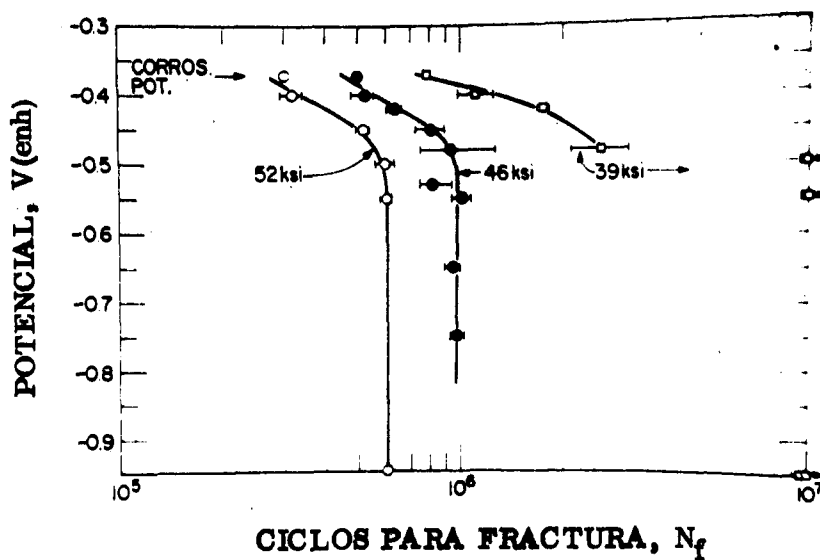


Figura 29.

Efecto de los potenciales catódicos sobre el comportamiento del acero AISI 1015 en solución sin desgasar de cloruro de sodio al 3% (14).

para otros similares que se observa a pH suficientemente alcalinos (15, 41, 42), también se puede atribuir a que el potencial de corrosión se encuentra en el rango pasivo, por debajo del potencial de picado que es $0,24 V_H$ a pH 12 (15). Sin embargo, como se verá en el apartado siguiente, en medio ácido existen resultados e interpretaciones diferentes acerca de la resistencia a la corrosión-fatiga en el rango pasivo, tanto para aceros al carbono como inoxidable.

III. 3. d. ii Ensayos con el potencial controlado

Existen muy pocos trabajos sobre corrosión-fatiga donde se controle el potencial y ninguno donde se estudie la influencia de potenciales anódicos en soluciones de cloruros. En algunos casos se estudió el comportamiento polarizando con corriente constante; los resultados se comentarán en este apartado.

Con diferentes aceros: de bajos contenidos de carbono (0,08%C y 0,16%C) y aleados con 13%Cr en soluciones acuosas de nitrato de amonio al 10%, con pH entre 4 y 6,5 y, por otra parte, aceros inoxidables (Fe-18Cr-10Ni y Fe-17Cr-12Ni-3Mo) en ácido sulfúrico al 10%, se comprobó (10), al potencioestabilizarlos a potenciales comprendidos en el rango de pasividad, $0,85 V_H$ y $0,75 V_H$ respectivamente, la existencia de un límite de fatiga superior al que aparece en aire. En cambio, cuando eran ensayados al potencial de corrosión dejándolo evolucionar a circuito abierto presentaban una disminución notable de su resistencia, sin alcanzar un valor límite.

Spähn (50) empleando esfuerzos alternados correspondientes a un 90% del límite de fatiga en aire, halló un comportamiento similar para diversos aceros inoxidables: Fe-13Cr, Fe-17Cr-1,5Ni y Fe-26Cr-5Ni-1,6Mo en solución de sulfato de sodio 0,5N, manteniendo el potencial a $0,85 V_H$ cuando el pH era superior a 4. En cambio, en medios más ácidos, comprobó que la resistencia disminuía sensiblemente. Además verificó que en todo el rango de pH por él estudiado, de 0 a 8, un acero al carbono (0,48%C) no alcanzaba ni 4×10^5 ciclos de vida.

Este autor, en una serie de trabajos (47), efectuó un estudio muy completo sobre la corrosión-fatiga de diversos aceros, resumidos posteriormente por otro autor (30). Llegó a la conclusión que el fenómeno también se produce en el rango pasivo. Sólo se atenúa cuando disminuye la concentración de iones hidrógeno y aumenta el contenido de cromo de los aceros, así como su límite de fatiga en aire. En los aceros aleados con cromo la corrosión-fatiga también se presenta en el rango de transpasividad.

Duquette y Uhlig (15), dejando de lado que la disolución sea general o localizada, como en el caso del picado, o que el metal esté pasivado, sostienen que la influencia del medio sobre el límite de fatiga sólo depende de que se supere una velocidad crítica de disolución. Para el acero AISI 1015 en solución desgasada de cloruro de sodio al 3% determinaron dicha velocidad mediante técnicas inten-

siostáticas; resultó tener un valor de $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

En el mismo sistema, pero controlando el potencial en el rango catódico, hallaron (14) el comportamiento que se observa en la Fig. 29. A medida que el potencial disminuye aumenta el número de ciclos para el cual se fractura el material. Cuando se alcanza un potencial de $-0,49 V_H$ se obtiene un número constante de ciclos de vida, si se emplean tensiones alternadas superiores al límite de fatiga del material. Si las tensiones son inferiores se alcanzan 10^7 ciclos. En conclusión, la protección catódica permite recuperar el límite de fatiga que se presenta en aire.

Este hecho, que había sido destacado por Evans (16) sobre la base de determinaciones intensiostáticas, y confirmado con la misma técnica por otros autores (27), es el fundamento de los métodos de protección catódica analizados en la sección III.5.d.

Cabe aclarar que en medios ácidos también se observa la influencia favorable de los potenciales catódicos. Spähn (47), para un acero al carbono (0,48%) en una solución reguladora de acetato de pH 4,6, señala que se requiere un potencial más negativo ($-0,6 V_H$). Posteriormente se halló (15) un valor similar de potencial para el acero 1015 en soluciones de sulfato de sodio 0,5N, inclusive a pH más ácidos. En ambos casos se trabajó controlando el potencial.

III.4 Mecanismos propuestos

El nivel del conocimiento alcanzado sobre este fenómeno solamente permite una descripción cualitativa de sus aspectos esenciales.

Desde las primeras investigaciones se considera que existen dos etapas previas a la fractura mecánica final: la iniciación y la propagación de las fisuras, determinadas ambas por la acción simultánea del medio corrosivo y de las tensiones cíclicas. La fractura se produce cuando el material ya no posee una sección efectiva suficiente para soportar la tensión máxima aplicada.

Sin embargo, dichas etapas no están claramente definidas. Su separación depende de la técnica experimental que las pone en evidencia, ya sea mediante la observación microscópica (14), los ensayos en dos etapas -es decir corrosión-fatiga y posteriormente fatiga en aire (42)- o las determinaciones de la variación del potencial de corrosión (29, 48) y de la densidad de corriente a potencial controlado (49).

Para considerar la iniciación de las fisuras se debe tener en cuenta que al someter a tensiones cíclicas un metal se generan escalones de deslizamiento en la superficie de aquellos granos favorablemente orientados. Estos escalones corresponden a la emergencia de dislocaciones, seguida por la retracción de las mismas. A diferencia de lo que sucede cuando se aplican cargas monotónicas, este proceso origina la formación de microentalladuras, representadas en la Fig. 30 (60).

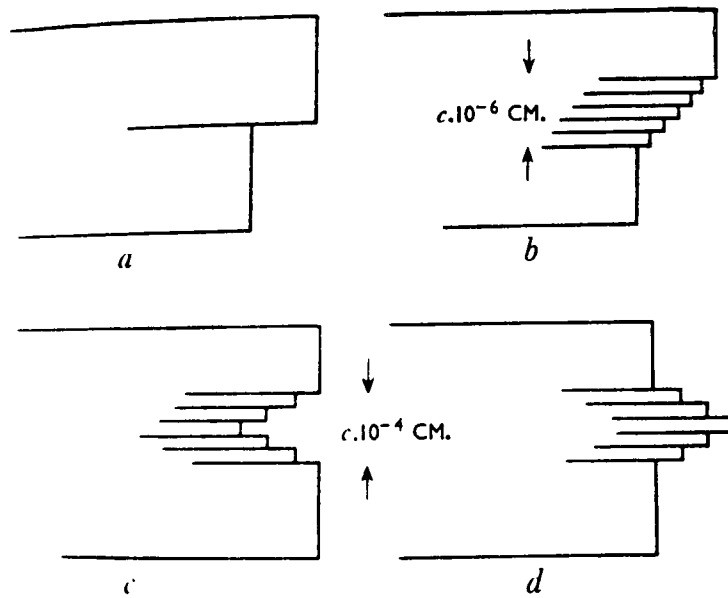


Figura 30. Diagrama mostrando los escalones de deslizamiento (60): a)-Bajo tracción (microscopio óptico); b)-Bajo tracción (microscopio electrónico); c)-Bajo esfuerzos alternados, se forma una microentalladura; d)-Bajo esfuerzos alternados, se inicia una extrusión.

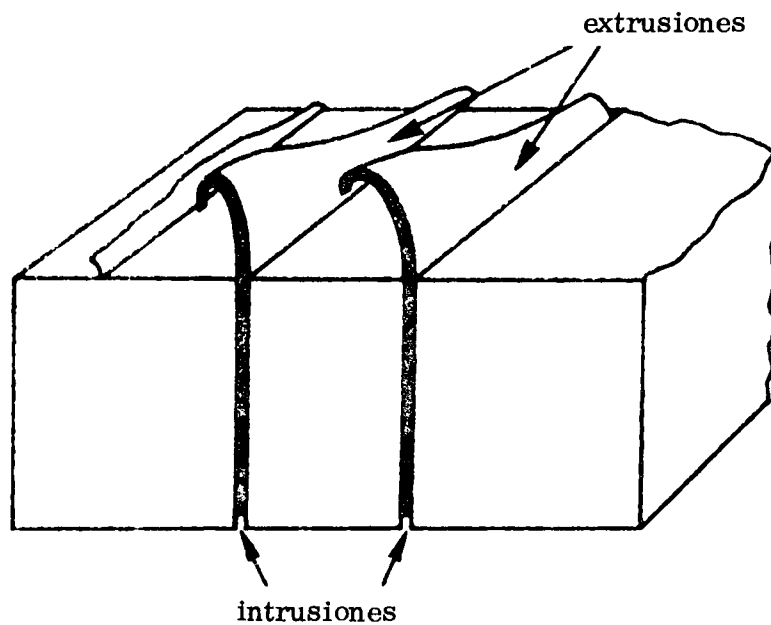


Figura 31. Diagrama mostrando las extrusiones e intrusiones producidas por tensiones mecánicas alternadas (21).

Inclusive puede dar lugar a la formación de extrusiones e intrusiones en la superficie metálica (17, 21, 22, 23), tal como aparece esquematizado en la Fig. 31.

En dichos defectos se inician microfisuras que son visibles al microscopio óptico al cabo del 5 al 10% de número total de ciclos de vida del material. En tanto en el aire la concentración de tensiones sólo produce la propagación de una fisura inicial que finalmente origina la fractura, en un medio electrofítico la disolución electroquímica, localizada en diversos escalones de deslizamiento, conduce simultáneamente a la formación de fisuras secundarias. Además se acelera la iniciación de las mismas con respecto al aire y el número de ciclos requeridos es menor a medida que aumenta la amplitud de los esfuerzos alternados.

La emergencia de los escalones de deslizamiento se produce según determinados planos cristalográficos, lo cual explica que en la mayoría de los materiales las fisuras sean transgranulares (16, 17, 20). La fisuración intergranular se observa en muy pocos casos (17). El ejemplo más conocido es el de las aleaciones termotratables de aluminio que en los mismos medios, o sea en soluciones acuosas de cloruros, también presentan fisuración intergranular bajo esfuerzos de tracción estáticos e inclusive ataque intergranular en ausencia de tensiones mecánicas (17). Esta fisuración intergranular se ha notado también en aceros no aleados (16) y en aceros inoxidables (44), pero en una extensión limitada.

Desde las primeras experiencias efectuadas en presencia de cloruros (16, 26, 29) se destacó el vínculo existente entre la iniciación de las fisuras y el surgimiento de picaduras, las cuales actuarían como concentradoras de tensión, modificando la morfología del ataque localizado para originar fisuras en su base. Sin embargo, la existencia de picaduras no es suficiente, por sí, para explicar la aceleración del ataque, característica de los medios corrosivos, con respecto a una atmósfera inerte. Se requiere la acción simultánea de las tensiones oscilatorias con la cual se originan picaduras elongadas y orientadas de acuerdo con ciertos planos cristalográficos (14).

La ausencia de picaduras bajo condiciones de protección catódica y bajo condiciones de disolución activa en soluciones desgasadas de cloruros a pH neutro, que corresponden a situaciones donde el medio corrosivo no influye sobre la resistencia a la fatiga, apoyaría la conclusión anterior (14).

Sin embargo, Spähn (49, 50), sobre la base de las determinaciones potencioestáticas efectuadas en medios que no contienen iones cloruros, insiste en que la corrosión-fatiga se puede producir tanto en el estado activo como en el rango pasivo.

Mientras que en el primero la iniciación de las fisuras sería similar a lo descrito anteriormente, originándose en microentalladuras producidas sobre la superficie metálica, en el estado pasivo es un requisito previo la ruptura localizada de la película pasivante, por la acción de las tensiones mecánicas

oscilatorias. En este último caso, observó la iniciación de una sola fisura, aquella que finalmente conduce a la fractura del material.

La otra diferencia consiste en que el tiempo requerido para iniciar la fisura en el estado pasivo es sustancialmente mayor y abarca aproximadamente un 90% de la vida del material.

Mientras que Duquette y Uhlig (15), sin tomar en cuenta que el metal se encuentre o no pasivado, sostienen que el factor que controla el proceso es cierta velocidad crítica de disolución, Spähn (50) hace hincapié en la cinética de repasivación. Este último autor sostiene que una vez producida la ruptura mecánica de la película pasivante, comienza la disolución localizada durante el lapso que demanda la repasivación. El proceso origina una microentalladura, ya repasivada, pero que actúa como intensificadora de tensión, lo cual favorecerá nuevamente la ruptura de la película en el mismo sitio y demandará la consiguiente repasivación pero profundizando el ataque local. Este ciclo se repite hasta que la zona atacada adquiere la geometría de una fisura. De acuerdo con este modelo, el efecto favorable del aumento de pH y del contenido de cromo en los aceros aleados, se explicaría porque ambos factores reducen la densidad de corriente de pasivación. En primera aproximación esta magnitud, determinable a partir de las curvas de polarización obtenidas bajo las mismas condiciones hidrodinámicas, sería proporcional a la corriente de repasivación. Cuanto menor sea la corriente requerida para repasivar, menor será la profundidad del ataque y el efecto mecánico consiguiente.

En el rango de transpasividad, la iniciación de las fisuras sería similar a la que se presenta en el estado de disolución activa (49).

Una vez iniciadas las fisuras, se presenta al alcanzar cierto número de ciclos la transición a la etapa de propagación. Este aspecto también ha sido examinado (48). La etapa de propagación también ha sido muy estudiada, particularmente en aleaciones de alta resistencia, ferrosas y no ferrosas, aplicando las técnicas de la mecánica de fractura y correlacionándolas con la observación fractográfica.

Se distinguen (24, 37), como habíamos mencionado, dos comportamientos:

$$1) \text{ Si } K_{\text{medio}} = \frac{K_{\text{máx}} + K_{\text{mín}}}{2} > K_{\text{ISCC}} \text{ o } K_{\text{máx}} > K_{\text{ISCC}}, \text{ para bajas frecuencias de ciclaje, el mecanismo de propagación es similar al observado en el caso de corrosión bajo tensiones;}$$

$$2) \text{ Si } K_{\text{máx}} < K_{\text{ISCC}} \text{ el efecto del medio corrosivo es más importante para bajos valores de } \Delta K. \text{ En el caso más habitual la superficie de fractura es aproximadamente perpendicular con respecto al eje de máximo esfuerzo de tracción y la acción del medio corrosivo se ejerce cuando el metal en el vértice de la fisura está siendo plásticamente deformado (3, 40, 45). Con cada ciclo de tensión se forman estriaciones sobre dicha superficie (18, 40).}$$

Mediante fractografías obtenidas con el microscopio electrónico de barrido (SEM)(44) pueden diferenciarse las fracturas debidas a corrosión-fatiga de las correspondientes a la fatiga en aire o a la corrosión bajo tensiones.

Para explicar la acción del medio corrosivo en esta etapa, se han propuesto varios modelos: formación de hidrógeno que se difunde en el metal y produce su fragilización (2, 17, 24); descenso de la energía superficial por la presencia de especies adsorbidas (40) o disolución anódica preferencial en los escalones de deslizamiento (14, 49, 50). En este último caso las ideas desarrolladas son una extensión de las ya examinadas para la etapa de iniciación, poniéndose el acento en la acción, en cierto modo opuesta, del efecto mecánico y del proceso electroquímico de repasivación. Por eso mismo conviene señalar que una variable importante por considerar es la frecuencia del ciclaje de tensiones, pues determina la variación de la velocidad de aparición de los escalones de deslizamiento sobre la superficie.

III. 5 Métodos de protección

Mencionaremos estos métodos brevemente, destacando los más empleados y el resultado de algunas investigaciones recientes. Cabe agregar que existen revisiones bastante extensas (16, 17, 27).

III. 5. a Recubrimientos protectores

Para resistir la acción de la corrosión-fatiga una de las propiedades más importantes que deben poseer los revestimientos es cierta elasticidad de adaptación ante las tensiones cíclicas, sin que se originen rupturas localizadas.

Se emplean tanto pinturas como recubrimientos metálicos. En el caso de las pinturas, muy usadas para aceros y aleaciones livianas, se agrega a la base un inhibidor adecuado, por lo general cromato de cinc y se recubre con alguna pintura de terminación. Se analizó (52) el efecto de diversas pinturas orgánicas que dan protección relativamente eficiente en agua de mar contra la acción de la corrosión-fatiga. En el capítulo 3 son examinadas las características y la acción de las pinturas.

También se suele utilizar, especialmente para proteger aleaciones de aluminio, el anodizado de la superficie, que es posteriormente recubierta con una pintura de terminación (16).

Los recubrimientos metálicos se efectúan por electrodeposición, pulverización o plaqueado. En el caso particular de los aceros el galvanizado ha dado excelentes resultados. En aleaciones de aluminio se ha estudiado el efecto favorable del plaqueado (34, 59).

Una condición que deben cumplir los depósitos metálicos es que el metal depositado sea menos noble que el metal que constituye la base, para asegurar su protección catódica en el caso de presentarse una falla localizada en el recubrimiento.

III.5.b Sustancias agregadas al medio corrosivo

Este método se emplea en circuitos de refrigeración de bombas, motores, etc.

Habitualmente se agregan inhibidores, entre los cuales los cromatos y dicromatos han resultado particularmente eficaces. El riesgo de su empleo es que concentraciones menores a las adecuadas, o el agregado a destiempo aceleran el avance de las fisuras de corrosión-fatiga pues fundamentalmente actúan inhibiendo su iniciación y si hay fisuras ya formadas se distribuyen mucho menos las tensiones (29).

También se suelen emplear aceites emulsionables que forman películas protectoras por fenómenos de adsorción.

III.5.c Modificación de las propiedades mecánicas superficiales

Estos métodos se basan en el hecho que tensiones de compresión en la superficie de los metales, como se vió en la Sección III.3.a.iii, tienden a disminuir el efecto del medio corrosivo sobre la resistencia a la fatiga.

La técnica más conocida es el bombardeo con perdigones esféricos ("shot peening"). Requiere adoptar ciertas precauciones cuando en el medio se halla presente un inhibidor (29).

Una acción similar se consigue mediante la formación superficial de nitruros. También se atribuye a la creación de efectos de compresión. Se logra en aceros que contienen cromo, molibdeno y/o vanadio, cuando son calentados en una atmósfera de amoníaco anhidro por encima de 500°C.

III.5.d Protección catódica

Es uno de los métodos de protección más estudiados, ya sea empleando ánodos de sacrificio o aplicando corrientes. Estos métodos son abordados en detalle en el Capítulo IV.

El efecto de protección catódica se ha estudiado para aceros de bajo contenido de carbono, sometidos a tensiones cíclicas, en soluciones acuosas de cloruro de sodio (14, 28, 38). Se determinó que existen valores mínimos de corriente (28, 38) o de potencial (14) para los cuales se recupera el límite de fatiga que se presenta en aire.

Para aceros de alta resistencia se han efectuado comprobaciones

similares, aunque sólo se alcanza aproximadamente un 80% del límite de fatiga en aire (28). Sin embargo, un problema que se puede presentar -mucho más acentuado que en aceros de bajo contenido de carbono- es la reducción apreciable de la resistencia a la corrosión-fatiga, atribuida a la fragilización del material por la absorción de hidrógeno, cuando se emplean intensidades de corriente muy altas (28). El efecto puede ser extremadamente peligroso cuando no es posible controlar con precisión las mismas, como sucede al emplear ánodos de sacrificio (24).

BIBLIOGRAFIA

- 1 - Atcher, M.R. "Symposium on Fatigue Crack Propagation," Atlantic City, STP No 415, ASTM, 1967, p.45.
- 2 - Barsom, J.M. Int. J. Fracture Mech., 7, 163 (1971).
- 3 - Barsom, J.M. "Int. Conf. on Corrosion Fatigue", Connecticut, 1971.
- 4 - Bradley, J.N. Metallurgical Reviews, 17, 81 (1972).
- 5 - Brown, B.F. Metallurgical Reviews, 13, 171 (1968).
- 6 - Brown, B.F. "Symposium on Titanium for the Chemical Engineer", Georgia Am. Inst. Chem. Engrs. (1970).
- 7 - Bunyan, T.W. "Proc. of the Int. Conf. on Fatigue of Metals", New York, Inst. Mech., Engrs.-ASME, 1956, p.713.
- 8 - Cazaud, R. "La Fatiga de los Metales", Ed. Aguilar, Madrid, 1957, p.96.
- 9 - Cotell, G.A. "Proc. of the Int. Conf. on Fatigue of Metals", London-New York, Inst. Mech. Engrs.-ASME, 1956, p.563.
- 10--Cowley, W.E., Robinson, F.P.A. y Kerrich, J.E. Br. Corrosion J. 3, 223 (1968).
- 11- Crooker, T.W. y Lange, E.A., Trans. ASM, 60, 198 (1967).
- 12- Crooker, T.W. y Lange, E.A. "Symposium on Fatigue Crack Propagation" Atlantic City, STP No 415, ASTM, 1967, p.94.
- 13- Crooker, T.W. y Lange, E.A. Trans. ASME J. of Basic Engrg., 91, 570 (1969).
- 14- Duquette, D.J. y Uhlig, H.H. Trans. ASM, 61, 449 (1968).
- 15- Duquette, D.J. y Uhlig, H.H. Trans. ASM, 62, 839 (1969).
- 16- Evans, U.R. "The Corrosion and Oxidation of Metals", E. Arnold, London, 1960, p.701.
- 17- Evans, U.R. "The Corrosion and Oxidation of Metals" First Supplementary Volume, E. Arnold, London, 1968, p.267.
- 18- Feeney, J. Mc Millan, J.C. y Wei, R.P. Metallurgical Trans. 1, 1741 (1970).
- 19- Forbes, W.A.D., Gibbons, A.J. y Brown, R.J. J. Iron Steel Inst. 165, 294 (1950).
- 20- Forrest, P.G. "Fatigue of Metals", Pergamon Press, 1962. p.205.
- 21- Forsyth, P.J.E. "Proc. of the Int. Conf. on Fatigue of Metals", London-New York, Inst. Mech. Engrs.-ASME, 1956, p.535.
- 22- Forsyth, P.J.E. Acta Met. 11, 703 (1963).
- 23- Forsyth, P.J.E. y Stubbington, G.A. J. Inst. Metals, 90, 347, (1961).
- 24- Gallagher, J.P. NRL Report 7064 (1970).
- 25- Gallagher, J.P. y Sinclair, G.M. Trans. ASME J. Basic Engrg. 91, 598 (1969).
- 26- Gilbert, P.T. Metallurgical Reviews, 1, 379 (1956).

- 27 - Glikman, L.A. "Corrosion-Mechanical Strength of Metals", Butterworths, London, 1962, p.19.
- 28 - Glikman, L.A. y Kostrov, E.N. "Proc. of 3rd.Int.Cong. on Metallic Corrosion", Moscú, 1966, Vol. 3, p.60.
- 29 - Gould, A.J. "Proc. of the Int. Conf. on Fatigue of Metals" London -New York, Inst.Mech.Engrs. -ASME, 1956, p.341.
- 30 - Grafen, H. Werkstoffe und Korrosion, 20, 209 (1969).
- 31 - Hahn, G.T. "Mecánica y Metalurgia de la Fractura", PMM/A-99 CNEA, 1971.
- 32 - Hara, S. "Proc. of the Int. Conf. on Fatigue of Metals", London-New York, Inst.Mech.Engrs. -ASME, 1956, p.348.
- 33 - Johnson, H.H. y Paris P.C. J.Engrg. Fracture Mech, 1, 3, (1968).
- 34 - Liddiard, E.A.G. Whittaker, J.A. y King H. "Proc. of 1st. Int. Cong. on Metallic Corrosion", London, Butterworths, 1961, p.482.
- 35 - Masubuchi, K. Materials Engineering Special Report, 1971, p.27.
- 36 - Mehdizadeh, P., Mc Glasson R.L. y Landers J.E. Corrosion, 22, 325 (1966).
- 37 - Mcyn, D.A. Metallurgical Trans, 2, 853, (1971).
- 38 - Nichols, J.L. Mat. Protection, 2, 46 (1963).
- 39 - Panseri, C., Mori, L. y Dettin, P., Br. Corrosion J. 1, 270 (1966).
- 40 - Pelloux, R.M.N. "Proc. of 2nd. Int. Conf. on Fracture", Brighton, Chapman & Hall, London, 1969, p. 731.
- 41 - Raad, F.J. Crowder, L.H. y Wolfe, L.H. Corrosion, 16, 415 t. (1966).
- 42 - Rollins, V. Arnold, B. y Lardner, E.Br. Corrosion J. 5, 33, (1970).
- 43 - Schmitt, R.J. y Phelps, E.H. Journal of Metals, 22, 47 (1970).
- 44 - Schmitt-Thomas, Kh.G. Effertz, P.H. y Klingele H. Werkstoffe und Korrosion, 20, 499 (1969).
- 45 - Selines, R.J. y Pelloux, R.M. Metallurgical Trans, 3, 2525, (1972).
- 46 - Semino C. "Corrosión bajo tensiones del acero AISI 4340 en agua de mar", Tesis, FCEN, UNBA, 1972.
- 47 - Spahn, H. I. Metalloberfläche, 16, 197 (1962).
 II. Idem, 16, 233 (1962).
 III. Idem, 16, 267 (1962).
 IV. Idem, 16, 299 (1962).
 V. Idem, 16, 335 (1962).
 VI. Idem, 16, 369 (1962).
 VII. Idem, 17, 1 (1963).

- 47 - Spahn, H., Speckhardt H. VIII. Jernkontorets Annaler, 150,
174 (1966).
IX. Z. Physik. Chem. (Leipzig), 234,
1 (1967).
- 48 - Spahn, H. Ref. 47, IV.
49 - Spahn, H. Ref. 47, V.
50 - Spahn, H. Ref. 47, IX.
51 - Spath, W. Werkstoffe und Korrosion, 22, 593, (1971).
52 - Than, B. y Benham, P.P. "Proc. of 1st. Int. Cong. on
Metallic Corrosion", London, Butterworths, 1961, p. 475.
53 - Waterhouse, R.B. "Corrosion Fatigue" en "Corrosion" Ed. L.
S. Shreir, George Newness Ltd. London, (1963) Vol. I, p. 8. 71.
54 - Webster, D. Trans. ASM, 62, 759 (1969).
55 - Webster, D. Metallurgical Trans. 1, 2919 (1970).
56 - Wei, R.P. "Proc. of Conf. Fundamental Aspects of Stress
Corrosion Cracking", Ohio, NACE, 1969, p. 104.
57 - Wei, R.P. J. Engrg. Fracture Mech. 1, 633 (1970).
58 - Wescott, B.B. "Corrosion Fatigue" en "Corrosion Handbook",
Ed. H.H. Uhlig, J. Wiley & Sons, New York, 1948, p. 583.
59 - Whittaker, J.A., King, H. y Liddiard, E.A.G. "Proc. of 2nd.
Int. Cong. on Metallic Corrosion", New York, NACE, 1963,
p. 229.
60 - Wood, W.A. "Proc. of the Int. Conf. on Fatigue of Metals",
London-New York, Inst. Mech. Engrs. -ASME, 1956, p. 531.

IV. ATAQUE LOCALIZADO DE ALEACIONES DE ALUMINIO

IV.1 Introducción

La alta resistencia a la corrosión de las aleaciones de aluminio se debe a la existencia de una capa de óxido siempre presente en la superficie del metal. El espesor de este film es suficiente para proteger el metal en una atmósfera normal. Por el contrario, en atmósferas marinas, esta capa de óxido es penetrada más o menos rápidamente por los iones cloruro y según la agresividad del medio, la estructura interna de la aleación, las condiciones de tensión y las condiciones de diseño se podrán tener distintas formas de ataque localizado: picado, ataque intergranular, corrosión exfoliante, corrosión bajo tensiones y corrosión en rendijas. Además, la velocidad de corrosión del aluminio y sus aleaciones aumenta mucho cuando el aluminio se pone en contacto con un metal más noble, denominándose a este efecto corrosión galvánica.

Dada la gran variedad de formas de ataque localizado que presentan las aleaciones de aluminio y su amplia utilización en aplicaciones navales, en esta sección se describirá el ataque localizado de estas aleaciones, principalmente de aquéllas de uso más difundido en la marina; las aleaciones de aluminio-magnesio (Serie 5XXX) y las aleaciones de aluminio-magnesio-silicio (Serie 6XXX).

Las aleaciones aluminio-magnesio son la base de una serie importante de aleaciones no tratables térmicamente. Aunque el magnesio tiene una apreciable solubilidad en aluminio, estas aleaciones binarias no son endurecibles por precipitación excepto cuando el contenido de magnesio es superior al 9%. Sin embargo, el magnesio les otorga buena resistencia y buenas características de trabajado.

Las aleaciones de Al-Mg-Si pertenecen al grupo de aleaciones que responden al tratamiento térmico. Tienen la ventaja sobre las aleaciones de aluminio-magnesio de poseer características mecánicas más elevadas, pero son generalmente menos resistentes a la corrosión marina.

IV.2 Picado

El picado es quizás la forma más común de ataque localizado que presentan las aleaciones de aluminio en presencia de cloruros. La relación entre la aparición de picado, el potencial electroquímico del metal y la composición del medio corrosivo, los mecanismos y la morfología de este fenómeno y los distintos factores que afectan la susceptibilidad al picado del aluminio y sus aleaciones han sido descriptos en la sección II.

Respecto a las aleaciones de aluminio utilizadas en construcciones navales, diversos ensayos de exposición a medios salinos durante períodos prolongados han demostrado que si bien son todas susceptibles de iniciar picado en estas condiciones, la profundidad del metal afectado por la corrosión es generalmente baja. Se encuentra, además, que la velocidad de corrosión, medida por pérdida de peso y variación de las propiedades mecánicas, así como la velocidad de crecimiento de las picaduras se estabilizan luego de un período inicial de exposición (1, 24, 26, 27, 52). Esto indica que la aparición de esta forma de ataque por sí sola no ocasiona problemas durante el uso de estas aleaciones siempre que el espesor de las piezas sea suficiente para soportar el ataque inicial.

Los datos de profundidad de picado que se encuentran en la literatura varían según las condiciones y la duración del ensayo. Los resultados de un test de inmersión de diez años en agua de mar de una serie de aleaciones de aluminio en forma de placas y extrusiones permiten concluir que las aleaciones de aluminio-magnesio y aluminio-manganeso son las más resistentes en agua de mar con una pérdida de peso de sólo $5,08 \cdot 10^{-5}$ mm/año (1/20 de la pérdida de peso del acero dulce en el mismo ensayo) (24).

La densidad de picado es baja con una profundidad máxima promedio de $1,27 \cdot 10^{-2}$ mm luego de cinco años. Las aleaciones de aluminio-magnesio-silicio presentan mayor densidad de picado mientras que placas de aleaciones de alta resistencia (aluminio-cobre y aluminio-cinc-magnesio-cobre) de 6,35 mm de espesor, no protegidas, se perforan en pocos años. Sin embargo, si se protegen por plaquedo, metalizado o pintura, tienen excelente resistencia a la corrosión.

En otros ensayos de inmersión en agua de mar de aleaciones de aluminio se ha encontrado que para aleaciones de aluminio-magnesio la profundidad máxima de picado luego de diez años de exposición es de $1,026 \cdot 10^{-3}$ mm (26), mientras que luego de un año de exposición la profundidad media del ataque es menor que $2,54 \cdot 10^{-4}$ mm (25). Para aluminio 99% y la aleación A.A. 6061-T6, Southwell (52) encuentra que luego de 16 años de exposición en agua de mar el promedio de los puntos de penetración es menor que $4,57 \cdot 10^{-3}$ mm.

Por otra parte, en ensayos de exposición a la atmósfera marina del aluminio puro y de aleaciones de aluminio-magnesio, aluminio-manganeso y aluminio-magnesio-silicio se ha encontrado que luego de un período de 5 años la profundidad máxima de picado para todas las aleaciones es menor que $3,81 \cdot 10^{-3}$ mm (1).

Groover y col. (25) encuentran que la protección catódica elimina virtualmente esta forma de ataque localizado en todas las aleaciones de aluminio.

IV.3 Ataque intergranular

La aparición de ataque intergranular en las aleaciones de aluminio

está asociada a la microestructura del material. En particular la máxima susceptibilidad al ataque intergranular aparece en aquéllos casos para los que hay precipitación preferencial de fases intermetálicas sobre los límites de grano y se forman además regiones libres de precipitados adyacentes a los mismos. Estas microestructuras pueden ser el resultado de la exposición a temperaturas elevadas durante la utilización o fabricación del material o bien, en el caso de aleaciones de aluminio de alta resistencia, el resultado de los tratamientos térmicos utilizados para mejorar la resistencia mecánica del mismo. Para estos sistemas se encuentra por lo general una correspondencia entre la máxima susceptibilidad al ataque intergranular y el máximo de resistencia mecánica.

Para poder estudiar y predecir el comportamiento de una aleación en un medio corrosivo determinado es necesario conocer la naturaleza y la distribución de las fases originadas por el tratamiento térmico y además el comportamiento electroquímico de cada una de ellas en el medio considerado.

IV. 3. a Microestructuras obtenidas por envejecimiento

El proceso de envejecimiento de las aleaciones de aluminio-cobre lleva a la formación de precipitados de Al_2Cu en los límites de grano (30, 36, 42). Además, junto a los límites, aparecen zonas sin precipitados que pueden formarse por un proceso de empobrecimiento de soluto o de vacancias. Si bien no se conoce la concentración de Cu en las zonas próximas a los límites, se sabe que para Al-4%Cu sobre-envejecido existe un empobrecimiento de soluto en la matriz que rodea los precipitados, donde se alcanza una concentración de un 0,5% de Cu (3).

Resultados de estudios electroquímicos (20) apoyan la existencia de un empobrecimiento de soluto a lo largo de los límites de grano de este sistema.

En base a estos hechos puede considerarse que una aleación envejecida de Al-4%Cu está formada por tres fases: el seno de los granos constituido por una solución sólida, una aleación empobrecida en cobre a lo largo de los límites y Al_2Cu en forma de precipitados sobre los mismos.

El proceso de envejecimiento del sistema aluminio-magnesio ha sido estudiado por varios autores (4, 12, 29, 45, 54). El precipitado de equilibrio es Al_3Mg_2 , el cual se nuclea inicialmente sobre los límites de grano, luego crece hasta alcanzarse un cubrimiento máximo del área del límite de grano y finalmente se dispersa. No parece estar definitivamente demostrado que para tratamientos térmicos adecuados pueda producirse la formación de una capa continua de Al_3Mg_2 . En efecto, se encontró en aleaciones envejecidas que el ataque aparentemente continuo a lo largo de los límites corresponde a precipitados discretos aunque muy pequeños y próximos entre sí (54).

El proceso de precipitación de estas aleaciones muestra ser muy lento a temperatura ambiente, pudiendo acelerarse por trabajado en frío. A temperaturas mayores se observa un aumento de la velocidad de precipitación.

Se ha comprobado la existencia de zonas empobrecidas en magnesio junto a los límites de grano como resultado del envejecimiento. En aleaciones de Al-7%Mg, dichas zonas alcanzan un ancho de aproximadamente 500 Å a cada lado del límite y la composición de las mismas sería de alrededor de 5% de Mg (12).

IV. 3. b Mecanismos de ataque intergranular

Los mecanismos de ataque intergranular de aleaciones de aluminio que se describirán en esta sección son los propuestos por De Micheli y Galvele en un trabajo reciente (14). Los autores discuten la validez de la teoría que explica el ataque intergranular de estas aleaciones tomando en cuenta los potenciales de corrosión de las fases presentes y proponen, en cambio, un mecanismo para estas formas de corrosión localizada en base a los potenciales de picado de dichas fases.

Un mecanismo de ataque intergranular de aleaciones de aluminio que ha tenido amplia aceptación es el propuesto por Mears, Brown y Dix (38). Estos autores encuentran que los potenciales de electrodo de las diferentes fases presentes en una aleación envejecida son muy diferentes cuando se los mide en una solución de 53 g de NaCl + 3 g de H₂O₂ por litro (Tabla I). En base a esto establecen que estas aleaciones se atacarían por un proceso de corrosión galvánica provocado por las diferencias de potencial entre las distintas fases presentes.

Según este mecanismo, cuando el aluminio está en contacto con otra fase de mayor potencial, el primero se corroerá en tanto que la segunda actuará como cátodo. Tal sería el caso de la aleación envejecida de Al-Cu, donde los límites de grano, empobrecidos en cobre, actuarían como ánodos y los granos, ricos en cobre, como cátodos. Del mismo modo, cuando el aluminio está en contacto con una fase cuyo potencial es más bajo, ha de ser esta fase la que se corroerá preferencialmente, como en el caso de los precipitados de intermetálico que se forman en las aleaciones de Al-Mg.

De Micheli y Galvele (14) han demostrado que si bien las predicciones basadas en este mecanismo coinciden con los hechos experimentales, se fundamenta en conceptos erróneos. Estos autores (14, 20) proponen un mecanismo según el cual el ataque intergranular de aleaciones de aluminio envejecidas se produce por diferencias del potencial de picado y no del potencial de electrodo de las fases que la componen. Cuando una aleación polifásica de aluminio es expuesta a un medio corrosivo, a un potencial dado, todas aquellas fases cuyo potencial de picado sea inferior al potencial al que se encuentra la aleación sufrirán un ataque intenso. En cambio, todas aquellas fases que tengan potenciales de picado más altos que aquél al que se encuentra el sistema, sufrirán un ataque muy lento. Cuando las fases atacables se localizan en los límites de grano se crean las condiciones que llevan a la corrosión intergranular.

TABLA I - POTENCIALES DE CORROSION Y POTENCIALES DE PICADO DE FASES PRESENTES EN ALEACIONES DE ALUMINIO ENVEJECIDAS.

<u>Aleación</u>	<u>Fase</u>	<u>E_c(enh)</u>	<u>E_p(enh)</u>	<u>Referencia</u>
Al-4%Cu	Al-Cu	-0,36	-0,35	(21, 22)
	Al ₂ -Cu	-0,40	-0,41	(20)
	Al	-0,52	-0,53	(20)
Al-5%Mg	Al	-0,52	-0,53	(20)
	Al-Mg	-0,55	-0,58	(22)
	Al ₃ Mg ₂	---	-0,75	(2)
Al-Mg-Si	Al-Mg-Si	---	-0,50	(2)
	Al	-0,52	-0,53	(20)
	Mg ₂ Si	---	-1,35	(2)

E_c: potenciales de corrosión medidos en NaCl 1 M + H₂O₂ por Dix y col. (16).

E_p: potenciales de picado medidos en NaCl deaerado.

IV.3.c Aleaciones aluminio-cobre

El uso de técnicas potencioestáticas (20) ha permitido estudiar el mecanismo del ataque intergranular de estos sistemas. Se ha comprobado que las tres fases antes mencionadas presentan potenciales de picado bien definidos en soluciones de ClNa (Fig. 3, sección II). Además la fase pobre en Cu, tal como la que existiría a lo largo de los límites, tiene potenciales de picado de unos 100 mv menores que el resto de las aleaciones (Tabla I). Esto indica que para una aleación envejecida existe una zona de potenciales donde la única fase que se ataca es la empobrecida en Cu. En este rango es precisamente donde ocurre el ataque intergranular, por encima del mismo toda la aleación sufre ataque localizado y por debajo el sistema permanece en un estado de pasividad (Fig. 32 y 33).

El efecto del tratamiento térmico sobre la susceptibilidad al ataque intergranular está vinculado con la aparición, en distintas partes de la aleación, de la fase cuyo potencial de picado es más bajo. En la Fig. 34 se muestra que tan pronto aparecen en la aleación fases pobres en Cu, el potencial de picado comienza a descender. Puesto que este proceso ocurre más rápidamente en los límites de granos, estos tienen durante un rango de valores del tiempo de envejecimiento un potencial de picado mucho menor que el del resto de la aleación. Finalmente la precipitación en los granos adquiere importancia y tan pronto como la misma avanza lo suficiente, la diferenciación entre los potenciales de picado de granos y de límites de grano desaparece. En estas condiciones la corrosión pasa de ser intergranular a un picado generalizado.

IV.3.d Aleaciones aluminio-magnesio

Las aleaciones Al-Mg sufren ataque intergranular en cloruros, presentando una alta susceptibilidad con los tratamientos térmicos para los cuales el recubrimiento de Al_3Mg_2 en los límites es máximo.

El estudio potencioestático de este sistema fue realizado por Batrakov (2) quien determinó los potenciales de picado en soluciones de ClNa de las fases presentes en una aleación envejecida. Se encontró que el Al_3Mg_2 presenta el potencial de picado más bajo (Tabla I), por lo cual debe ser esta la fase que se ataca en forma preferencial. La corrosión intergranular ocurrirá por disolución del Al_3Mg_2 , en aquellos materiales en los que el proceso de envejecimiento origina la formación de una película continua del precipitado en los límites de grano.

IV.3.e Otras aleaciones de aluminio

La aleación aluminio-cinc-magnesio ha despertado gran interés recientemente en cuanto a su uso industrial por las propiedades mecánicas que

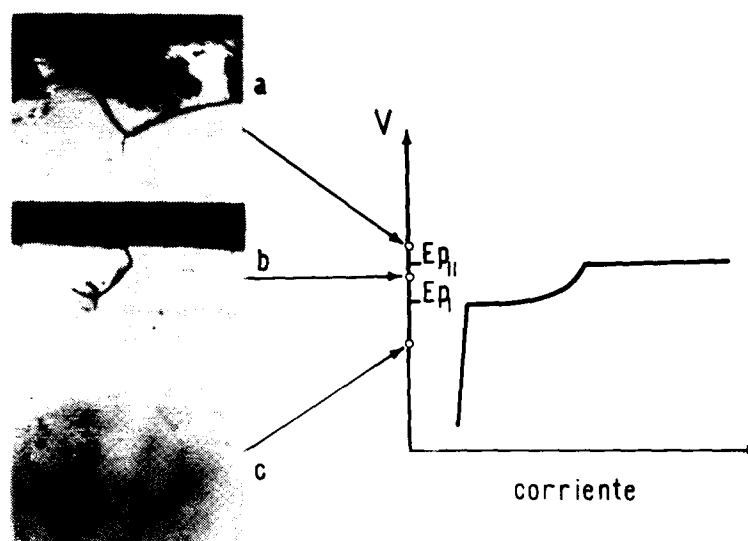


Fig. 32 Curva de polarización anódica y características del ataque en aleaciones envejecidas de Al-4%Cu en ClNa deaerado (20).

E_{pI} potencial de picado del Al.

E_{pII} potencial de picado del Al-Cu solubilizado.

a: en el corte transversal se observa ataque intergranular y picado en forma de túneles.

b: en la sección transversal se encuentra sólo ataque intergranular.

c: en la superficie de la muestra no se observa ataque.

posee esta aleación.

Estos sistemas presentan susceptibilidad al ataque intergranular en cloruros cuando se los somete a tratamientos térmicos que aumentan su resistencia mecánica. Hasta el momento no ha podido establecerse claramente cual de las fases presentes sufriría ataque preferencial si bien se ha determinado que éste aparece sólo por encima de un cierto potencial de electrodo (13).

Otra aleación ternaria del aluminio de interés práctico es el sistema aluminio-magnesio-silicio. Para aleaciones no balanceadas se comprobó (55) que el ataque aparece sólo por encima de un cierto potencial de electrodo relacionándose este hecho con la existencia de un potencial de picado del material que existe en el límite de grano.

Se sabe que el envejecimiento de estas aleaciones determina la formación de Mg_2Si en los límites de grano (44). Además, estudios realizados por Batrakov (2) muestran que en este caso el intermetálico es la fase que sufre ataque preferencial (Tabla I). Este autor señala que para evitar la corrosión intergranular en estas aleaciones son necesarios tratamientos térmicos que eviten la formación de una película continua de Mg_2Si a lo largo de los límites de grano.

IV.4 Corrosión exfoliante

La corrosión exfoliante es una forma particular de corrosión localizada que presentan las aleaciones de aluminio, en la cual el ataque que comienza perpendicular a la superficie cambia de dirección y continúa por planos paralelos a la misma, creando capas alternadas de material atacado y sin atacar. Los productos de corrosión formados tenderán a separar las capas no atacadas, llevando a la delaminación del material. El ataque se caracteriza por ser paralelo al plano de máxima reducción, como sería el plano de laminación en hojas y placas.

La susceptibilidad a la corrosión exfoliante está asociada a un estado de susceptibilidad al ataque intergranular unido a una estructura de granos elongados, siendo entonces los bordes de grano los que dan un camino preferencial para el ataque. Por lo tanto, los mecanismos propuestos para el ataque intergranular (sección IV.3.b) son también aplicables a la corrosión exfoliante. Se encontraron casos de exfoliación transgranular en aleaciones de aluminio-cinc-magnesio. Se cree que en estas aleaciones los caminos preferenciales de ataque tienen origen en segregaciones del lingote que persisten durante el trabajado (17). Es razonable suponer que los aleantes que difunden rápidamente a las temperaturas normales de homogeneización, como el magnesio y el cinc, juegan un papel secundario en la creación de caminos susceptibles al ataque, siendo los aleantes presentes en pequeñas cantidades y de

baja velocidad de difusión, como el manganeso, el hierro y el circonio, los que pueden mantener distribuciones de concentración estables durante los tratamientos de fabricación.

Liddiard y col. (33) destacan el hecho de que la corrosión exfoliante de las aleaciones de aluminio en presencia de cloruros es generalmente el resultado de la exposición a la atmósfera y no se encuentra normalmente en condiciones de inmersión. El daño es reducido por tratamiento térmico adecuado, sin embargo en materiales extrudados expuestos a la atmósfera durante varios años se han encontrado casos de corrosión exfoliante, asociados con ataque a lo largo del límite de grano y bandas paralelas a la dirección de extrusión, aún con tratamientos térmicos correctos (33, 41). La protección por plaqueado o metalizado tiene eficiencia dudosa en piezas sujetas a inmersión discontinua y es poco probable que el metalizado de la superficie detenga el avance de la corrosión exfoliante una vez iniciado el ataque. En el caso de aleaciones de aluminio-magnesio se han desarrollado tratamientos térmicos que aumentan la resistencia al ataque intergranular y a la corrosión exfoliante (9).

Ensayos rápidos para determinar la resistencia a la corrosión exfoliante de aleaciones de aluminio han sido descritos por varios autores (18, 28, 34).

IV.5 Corrosión bajo tensiones de aleaciones de aluminio

IV.5.a Características generales

La fractura por corrosión bajo tensiones en aleaciones de aluminio es invariablemente intergranular. A causa de ésto es fácil confundir la presencia de ataque intergranular con corrosión bajo tensiones. Sin embargo, para que el ataque pueda ser descrito como corrosión bajo tensiones debe demostrarse la existencia de un efecto acelerador de la tensión, pues en ciertas condiciones la ruptura puede ser simplemente el resultado de la disminución de resistencia mecánica por corrosión.

Igual que la máxima susceptibilidad al ataque intergranular la máxima susceptibilidad a la corrosión bajo tensiones de las aleaciones de aluminio está asociada a microestructuras en las que ha habido descomposición localizada de la solución sólida en los límites de grano.

No se conocen casos de ruptura por corrosión bajo tensiones en servicio del aluminio puro y de las aleaciones comerciales de aluminio-manganeso, aluminio-silicio, aluminio-magnesio (con contenido de magnesio menor del 3%) y aluminio-magnesio-silicio, (53). El tiempo de fractura de un material susceptible disminuye cuando aumenta la tensión aplicada; existe una tensión límite, que depende de la aleación y de sus condiciones, por debajo de la cual no se produce fractura.

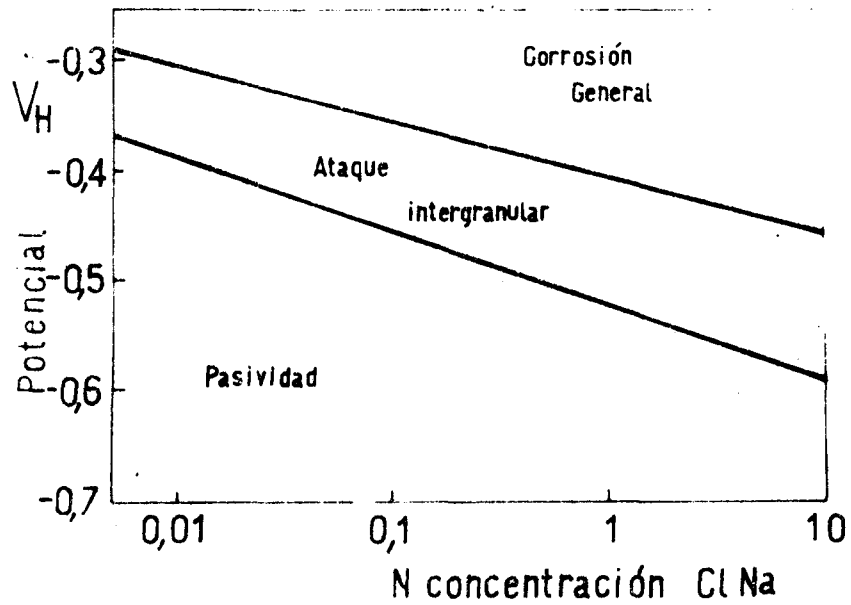


Fig. 33 Diagrama esquemático del potencial en función de la concentración que muestra el tipo de ataque en Al-4%Cu envejecido (20).

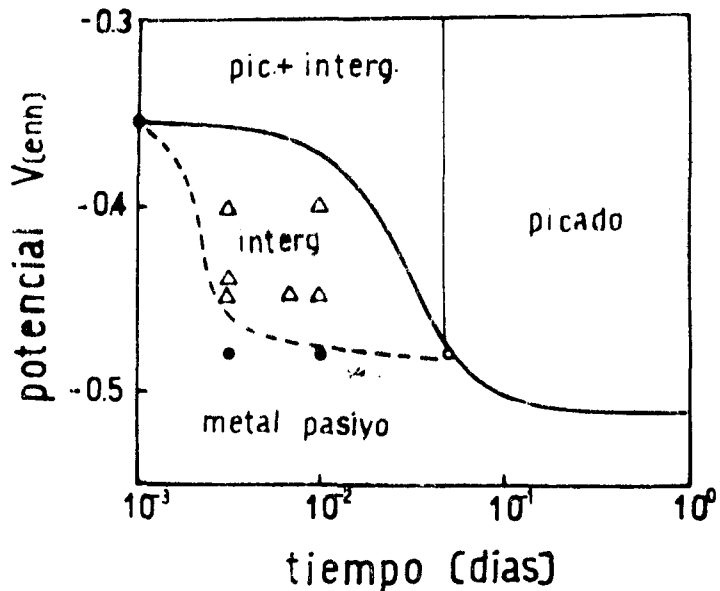


Fig. 34 Efecto del tiempo de envejecimiento en la forma de ataque (corrosión intergranular y picado) en Al-4%Cu, en presencia de $ClNa$ (21).

La orientación de la tensión respecto a la orientación de los granos tiene una marcada influencia sobre la resistencia a la corrosión bajo tensiones de las aleaciones de aluminio (33, 41, 56). Se encuentra que la susceptibilidad es máxima cuando la tensión es normal a la dirección de elongación de los granos. Los efectos típicos de la direccionalidad de la microestructura de las aleaciones de aluminio se ven en la Fig. 35. La dirección transversal corta es la más crítica pues posee un camino sensible a la corrosión más largo y más continuo que otras direcciones.

En la Fig. 36 puede verse la direccionalidad de la propagación de la fisura comparando una muestra tomada en la dirección transversal con una muestra en el sentido longitudinal. En la primera, en la que el camino intergranular es perpendicular a la tensión, el ataque por corrosión bajo tensión progresa rápidamente a través del espesor. En la segunda, el camino intergranular es paralelo a la tensión sobre la superficie y el ataque corrosivo progresa paralelo a la misma llevando a una forma de corrosión exfoliante.

La naturaleza electroquímica del proceso de corrosión bajo tensiones se pone en evidencia por el hecho de que la propagación de una fisura puede ser detenida por aplicación de una corriente catódica (17); además, el contacto con un metal más noble, que es equivalente a aplicar una corriente anódica a la aleación de aluminio, acelera el proceso (19).

IV.5.b Mecanismos

Para la corrosión bajo tensiones de aleaciones de aluminio Mears, Brown y Dix (38) proponen un mecanismo similar al indicado para ataque intergranular. Las fisuras se propagarían a lo largo de una zona susceptible a ataque rápido en el borde de grano y las tensiones se limitarían a abrir las fisuras facilitando la corrosión. Logan (35), por su parte, propone un mecanismo según el cual las tensiones mecánicas provocan deformaciones del metal, rompiendo el óxido pasivante. En dichas condiciones la corrosión se localiza en aquellas zonas del metal libres de óxido, conduciendo a la corrosión bajo tensiones. Colner y Francis (10) proponen un mecanismo que es combinación de los dos anteriores. De acuerdo con estos autores, las tensiones provocan deformación de las zonas más débiles de la aleación a lo largo del borde de grano. Si la velocidad de deformación es lenta, el metal puede repasivarse, en cambio si la velocidad de deformación es rápida no se da tiempo a que el metal se repasive y las fisuras se propagan.

Galvele y col. (21) midieron la variación de la corriente cuando se tracciona a potencial constante aluminio puro y aleaciones de aluminio-cobre en soluciones de cloruro de sodio, encontrando resultados que contradicen lo esperado por los mecanismos de Logan y de Colner y Francis. Cuando se tracciona debajo del potencial de picado la deformación no conduce a ninguna forma de ataque localizado y sólo cuando se sobrepasa ese potencial

hay un aumento importante de la corriente que indica ataque intenso. Estos autores proponen aplicar también a corrosión bajo tensiones el criterio de potencial de picado aplicado a ataque intergranular.

Cuando se tracciona en soluciones de cloruros una aleación de Al-4%Cu envejecida, la elongación del material depende del potencial al que se encuentra el sistema (Fig. 37). Si el potencial es inferior al de picado de los límites de grano, la elongación medida en el medio corrosivo es igual que en el aire. Sin embargo, cuando el potencial llega a igualar al de picado, se observa una brusca disminución de la ductilidad del material, típica de un proceso de corrosión bajo tensiones. Entonces, en aleaciones de Al-Cu las tensiones deformarán la zona empobrecida en soluto a lo largo de los límites de grano. Cuando el potencial de corrosión es mayor que el potencial de picado de dicha zona, la corrosión se localizará a lo largo de los límites de grano produciendo corrosión bajo tensiones. La situación es diferente en el caso de las aleaciones Al-Mg. En este caso la zona empobrecida en soluto tiene un potencial de picado mayor que el resto del material, por lo que las otras fases presentes se corroerán primero que la zona empobrecida. El menor potencial de picado corresponde al intermetálico, que no es probable que se deforme al tensionar la aleación. En esta aleación el único mecanismo de corrosión bajo tensiones que puede esperarse ser fuere uno por el cual el intermetálico se disuelve electroquímicamente en tanto que la zona pobre en soluto es desgarrada por las tensiones mecánicas, tal como fue propuesto por Beck y Sperry (4) en base a estudios metalográficos y determinaciones de gradientes de concentraciones en aleaciones Al-Mg.

Un comportamiento similar deberá esperarse para las aleaciones de Al-Mg-Si. La corrosión bajo tensiones sólo se propagará por disolución electroquímica del intermetálico. Confirma esto el hecho que la susceptibilidad a la corrosión bajo tensiones de esta aleación se presenta solamente cuando se aplican tratamientos térmicos que producen una capa continua de Mg_2Si a lo largo de los límites de grano.

IV.5.c Corrosión bajo tensiones de aleaciones de aluminio-magnesio

Entre las aleaciones de aluminio más utilizadas en aplicaciones marinas, la susceptibilidad a la corrosión bajo tensiones en presencia de cloruros se ha encontrado sólo en aleaciones de aluminio-magnesio con alto contenido de magnesio. Desde este punto de vista las aleaciones binarias de aluminio-magnesio con contenidos de magnesio menores del 3% pueden ser usadas sin restricciones (15).

Las aleaciones con 3 a 5% de magnesio pueden ser usadas recocidas o en alguna condición de temple siempre que la temperatura de servicio sea mantenida por debajo de 90°C. Sin embargo, se ha encontrado que aleaciones en ese rango de composiciones no son susceptibles a corrosión bajo tensiones

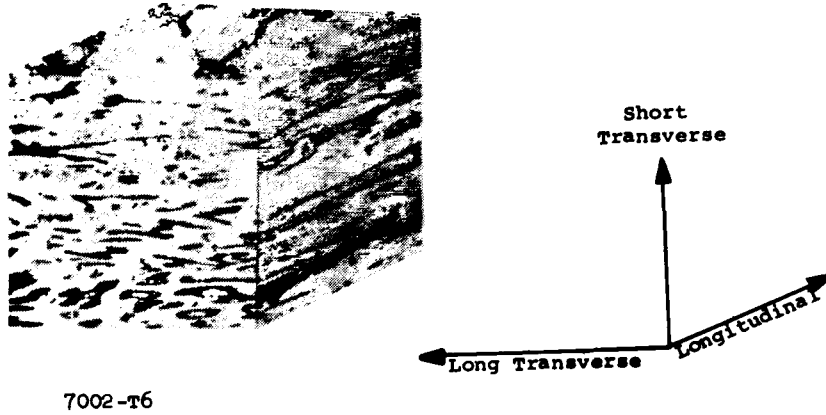


Fig. 35 Efecto de la direccionalidad de la estructura en aleaciones de aluminio de alta resistencia (56).
Long Transverse: Dirección transversal larga.
Short Transverse: Dirección transversal corta.
Longitudinal: Dirección longitudinal.

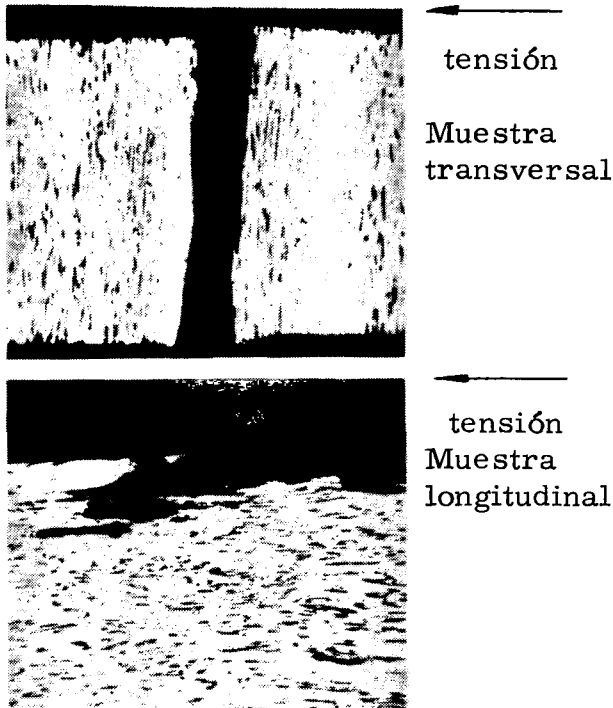


Fig. 36 Efecto de la direccionalidad del ataque en la aleación A.A. 7002-T6 (56).

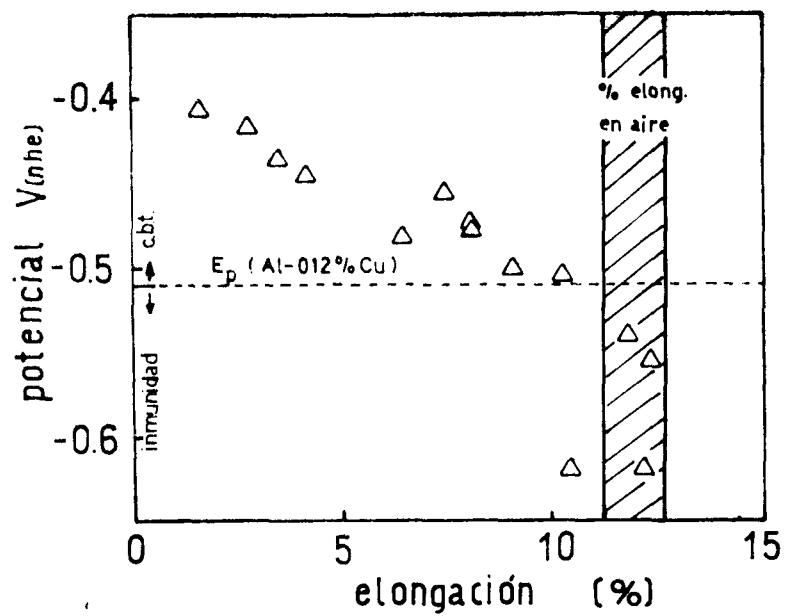


Fig. 37 Efecto del potencial en la ductilidad del Al-4%Cu envejecido. Medidas realizadas por tracción en condiciones potencioestáticas en NaCl 1 N deaerado. Velocidad inicial de deformación 1,6%/min (21).

en agua de mar en los temples usuales de fabricación (43).

Las aleaciones con contenidos de magnesio superiores a 5,5% deben ser usadas recocidas o con restricciones tan severas en su tratamiento térmico que su uso es dificultoso. Generalmente, las aleaciones de fundición son más resistentes a la corrosión bajo tensiones que las aleaciones de forja. Una aleación de fundición que ha dado problemas en servicio es la A.A. 220 (10%Mg). Se ha encontrado que esta aleación es muy susceptible a corrosión bajo tensiones en agua de mar a menos que se controle el tratamiento térmico, las condiciones de fundición y el contenido de magnesio a un máximo de 10,6% (48, 49).

Varios autores (4, 8, 15, 46) han estudiado la relación entre la microestructura y la susceptibilidad a la corrosión bajo tensiones de aleaciones de aluminio-magnesio. La susceptibilidad máxima está asociada a la presencia de un precipitado casi continuo de intermetálico Al_3Mg_2 en el límite de grano. Estudios de la superficie de fractura de aleaciones de Al-7%Mg apoyan esta idea (39). En la Fig. 38 se muestran los resultados obtenidos por Dix y col. (15) para una aleación Al-5%Mg. Las aleaciones solubilizadas, o con muy poca precipitación en el límite de grano, tienen excelente resistencia a la corrosión bajo tensiones (Fig. 38a). Las aleaciones con abundante precipitado en el límite de grano son altamente susceptibles (Fig. 38b). Las aleaciones que tienen precipitación general y bandas anchas de precipitado en el límite de grano tienen una resistencia intermedia (Fig. 38c). Finalmente, aquellas aleaciones que muestran partículas gruesas de precipitado que no forman una fase continua en el límite de grano tienen una excelente resistencia a la corrosión bajo tensiones (Fig. 38d).

Todas aquellas variables que influyen sobre el proceso de precipitación del intermetálico Al_3Mg_2 afectarán la susceptibilidad a la corrosión bajo tensiones, y en ausencia de tensiones la resistencia al ataque intergranular de las aleaciones de aluminio-magnesio. La precipitación es acelerada por exposición a temperaturas elevadas y aumenta con el contenido de magnesio. Se ha encontrado que aleaciones recocidas con contenidos de magnesio de hasta el 7% no son susceptibles a la corrosión bajo tensiones. Por encima de este nivel la susceptibilidad aumenta a medida que aumenta el contenido de magnesio (15). El trabajado en frío acelera la descomposición de la solución sólida y disminuye la resistencia a la corrosión bajo tensiones. Esta disminución es muy marcada para pequeñas deformaciones pero para grados altos de trabajado se crean nuevos sitios de nucleación de precipitados que llevan a un aumento de resistencia (7).

El trabajado disminuye significativamente el nivel de magnesio por debajo del cual no hay susceptibilidad a la corrosión bajo tensiones (15). Se ha encontrado que pequeñas adiciones de cromo y manganeso (43) y el agregado de 1-2% de cinc (15, 7, 46) tienen efecto beneficioso sobre la susceptibilidad a la corrosión bajo tensiones.

Respecto a la influencia del medio corrosivo, se ha demostrado que la presencia de oxígeno es necesaria para iniciar la fisura de corrosión bajo

tensiones en presencia de cloruros (23,46).

La resistencia a la corrosión bajo tensiones disminuye al aumentar la concentración de cloruro de sodio y aumenta al aumentar el pH (46,51). La ruptura por corrosión bajo tensiones de aleaciones de aluminio-magnesio no se produce para valores de pH superiores a 8,3 (38).

Se ha encontrado que, con excepción del catión Hg^{+2} en presencia del cual no se observa corrosión bajo tensiones, los cationes de metales más nobles que el aluminio aumentan la tendencia del metal a la corrosión bajo tensiones. Los cationes Cu^{+2} , Pb^{+2} y Cd^{+2} son los que presentan el efecto acelerador máximo (51).

IV.6 Corrosión en rendijas

Las aleaciones de aluminio son altamente susceptibles a la corrosión en rendijas en presencia de cloruros. Esta forma de ataque localizado se encuentra generalmente en la unión con otros materiales, especialmente en uniones plegadas, bajo arandelas o tornillos flojos y también bajo organismos e incrustaciones.

Medidas de velocidad de corrosión en función del ancho de la grieta realizadas por Rosenfeld (50) indican que la velocidad de corrosión de las aleaciones de aluminio depende del ancho de la rendija. La diferencia entre la velocidad del proceso de disolución en la grieta y en el resto de la superficie desaparece con un ancho mayor de 0,25 mm. Esta diferencia es máxima en grietas angostas (0,04 mm).

Se encuentra que la velocidad de corrosión dentro de la grieta en aluminio puro y en aleaciones de aluminio-magnesio, aluminio-manganeso y duraluminio plaqueado es menor que en aleaciones de aluminio-cobre-magnesio y aluminio-cinc-magnesio-cobre sin plaquear.

Los mecanismos de corrosión en rendijas fueron discutidos en la sección II.

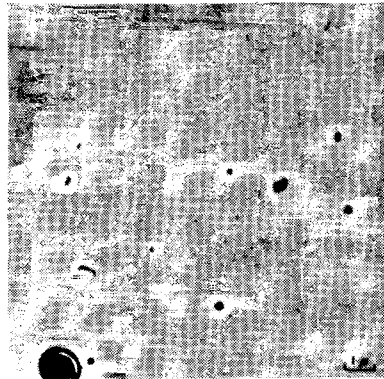
En el caso del aluminio y sus aleaciones la experiencia reunida hasta ahora ha llevado a establecer una serie de reglas prácticas indispensables para evitar este tipo de corrosión. Muchas de estas recomendaciones son aplicables a la mayoría de los metales susceptibles a corrosión en rendijas.

Algunas de las más importantes son las siguientes:

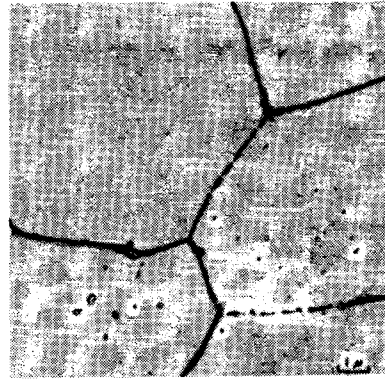
La Fig. 39 muestra recomendaciones de diseño y unión de componentes para evitar corrosión en rendijas.

La Fig. 40 muestra un diseño incorrecto (A) y un diseño correcto (B) de una válvula de descarga con el objeto de evitar puntos de acumulación de productos en suspensión debajo de los cuales se pueden desarrollar rendijas.

También se deben evitar grietas superfluas (Fig. 41) en tubos soldados. Las dos primeras uniones favorecen la corrosión en rendijas siendo



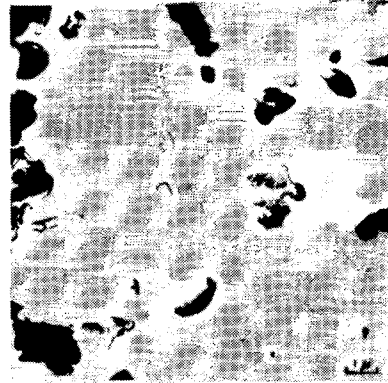
a) Temple de fabricación,
muy resistente



b) Recocida un año a 100°C,
muy susceptible.



c) Recocida un año a 150°C,
poco susceptible



d) Recocida un año a 200°C,
muy resistente

38 Micrograffas electrónicas de réplicas de óxido de la aleación A.A. 5356, trabajada en frío hasta 20% de reducción (15).

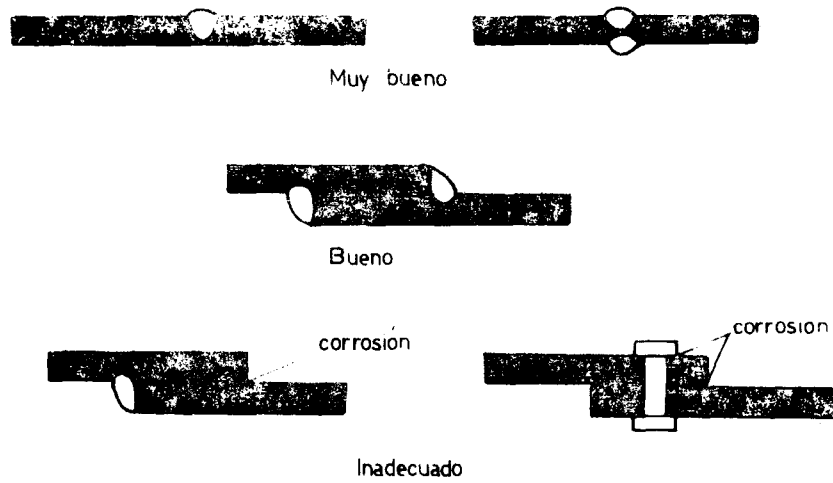


Fig. 39 Métodos correctos e incorrectos de diseño y unión de componentes (50).

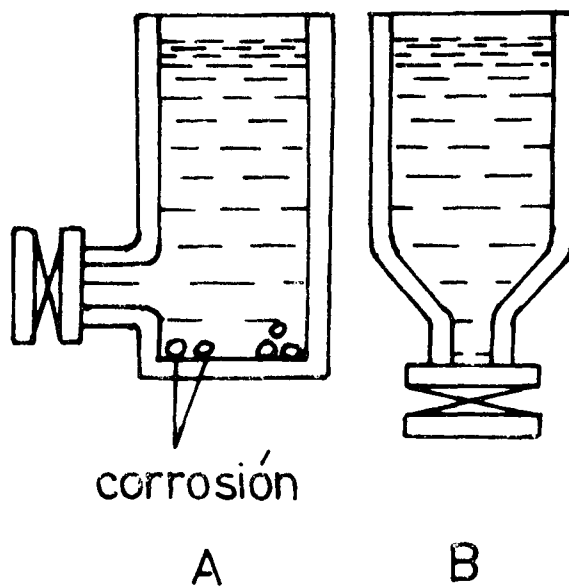


Fig. 40 Diseño incorrecto (A) y diseño correcto (B) de una válvula de descarga para evitar corrosión en rendijas (50).

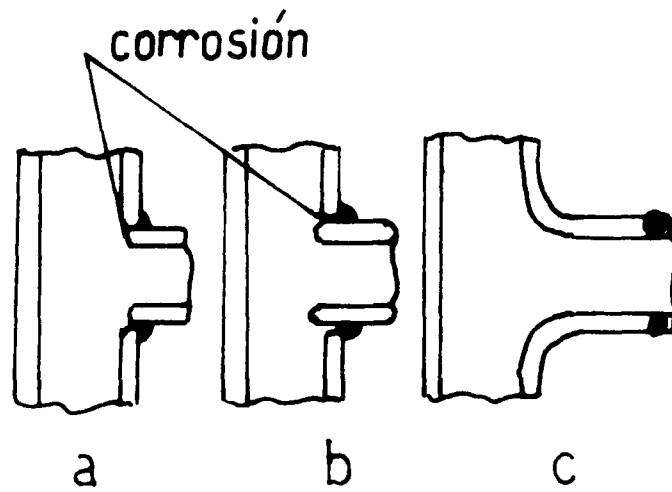


Fig. 41 Métodos incorrectos (a,b) y correcto (c) para evitar corrosión en rendijas en tubos soldados (50).

la tercera la más adecuada.

IV.7 Corrosión galvánica

Dos aleaciones diferentes unidas en presencia de un electrolito o de un medio húmedo constituyen una celda electrolítica por la que circula una corriente que conduce a la disolución del ánodo, es decir de la aleación menos noble. En agua de mar, el aluminio y sus aleaciones son anódicas respecto a la mayoría de los otros metales, por lo tanto en casi todos los pares aluminio/metal el aluminio será el que sufre ataque acelerado.

Muchos de los problemas encontrados en servicio son debidos a corrosión galvánica, ya que todos los metales, excepto el cinc, pueden causar ataque acelerado del aluminio. Aunque el magnesio es anódico respecto al aluminio, la alcalinidad que se desarrolla en el medio produce ataque del aluminio; en este caso es necesario tomar precauciones para proteger tanto al aluminio como al magnesio. El cobre no debe ser unido al aluminio y este tipo de unión es generalmente evitado. Cuando se especifican uniones aluminio-cobre se debe asegurar completa aislación eléctrica entre ambos metales (5). Es importante controlar que no haya deposición de cobre metálico a partir de sales de cobre provenientes de componentes de cobre o latón. En experiencias realizadas para investigar el comportamiento de tuberías y componentes de aluminio en sistemas de circulación de agua que incluyan piezas de aleaciones en base a cobre, se encontró que tubos de aluminio plaqueado se corroen en muchos casos hasta la profundidad del recubrimiento. El ataque es mayor cerca de los componentes de aleaciones de cobre y decrece rápidamente en zonas más alejadas de estos componentes (48, 49).

Estudios realizados para investigar el efecto de los venenos agregados a las pinturas anti-incrustantes sobre la corrosión de las aleaciones A.A. 5086 y A.A. 6061 indican que el Cu_2O acelera marcadamente la corrosión de ambas aleaciones (32), por lo que deben tomarse precauciones especiales cuando se usan estas pinturas sobre estructuras de aluminio.

Determinaciones del potencial electroquímico a circuito abierto de distintas aleaciones de aluminio en agua de mar indican que la diferencia de potencial entre ellas puede llegar a 0,5 volts (25), en estas condiciones se puede producir una aceleración de la corrosión si ciertas combinaciones de aleaciones de aluminio se unen eléctricamente en estructuras marinas. En particular, el aluminio puro y las aleaciones que no contienen cobre sufrirán ataque acelerado en contacto con aleaciones de alto contenido de cobre.

Una unión que no puede ser evitada cuando se usa aluminio en la construcción de barcos es la unión aluminio/acero, siendo las más importantes y más comunes aquellas en las que la superestructura de aluminio se une

a un casco de acero por remachado. En una unión aluminio/acero pueden tener lugar dos formas de corrosión: la corrosión galvánica y la corrosión en rendijas. En una unión a tornillo es posible eliminar la corrosión galvánica aislando eléctricamente el acero del aluminio, pero esto no es posible en una unión con remaches. Se ha encontrado que en este último caso el mejor método para reducir la corrosión galvánica es cubrir la cara del acero que se enfrenta a la aleación de aluminio con un metal que tenga un potencial similar o algo más anódico que el aluminio. Puede usarse aluminio puro o cinc aunque el primero es preferible (6).

Similarmente la corrosión en rendijas puede ser reducida o eliminada con el uso de materiales de junta que evitan el ingreso de solución en la unión. En este sentido hay que tener en cuenta que puede haber una flexión de las uniones por lo que se recomiendan compuestos elastoméricos que llenarán la unión aún cuando sus dimensiones cambien (6). Una precaución esencial para evitar la entrada de agua en la unión es el uso de material de sellado. Observaciones hechas por el Instituto de Investigación de la Construcción Naval y por L'Aluminium Français indican que los incidentes constatados en uniones heterogéneas acero/aluminio están ligados a disposiciones de construcción que llevan a un contacto y sobre todo a la presencia de un electrolito estanco: agua de mar, agua de calderas, etc. Las razones de este estancamiento son: los recovecos, la ausencia de chanfleado, obstrucciones en la circulación de agua y el empleo de materiales higroscópicos (aislantes, madera o cemento) (31).

En lo que concierne al remachado propiamente dicho, la regla general es utilizar del lado expuesto a la corrosión un remache del mismo material que el metal adyacente. La unión terminada debe ser pintada y bien mantenida.

Diseños adecuados de uniones acero/aluminio que evitan la corrosión en rendijas y galvánica figuran en el trabajo de R. Le Grand (31) y se muestran en las Figs. 42, 43 y 44. Métodos adecuados de unión recomendados por especialistas húngaros se muestran en la Fig. 45 (50).

IV.8 Utilización de aleaciones de aluminio en aplicaciones navales

El uso del aluminio en aplicaciones marinas comenzó en el año 1890, cuando fue puesto en servicio el "Zepher", un bote de 17 pies construido por Escher Wyss de Zurich.

En 1894, botes (surf boats) de 18 pies y 375 libras de peso construidos en aluminio fueron usados en las expediciones al Artico de Wellman y Jackson. En el mismo año la lancha torpedera de 60 pies "Le Lansquere" fue construída en Inglaterra por la Armada Francesa en aleación Al-6%Cu. El 1895 la lancha torpedera "Sokol" fue construída por la Armada Rusa.

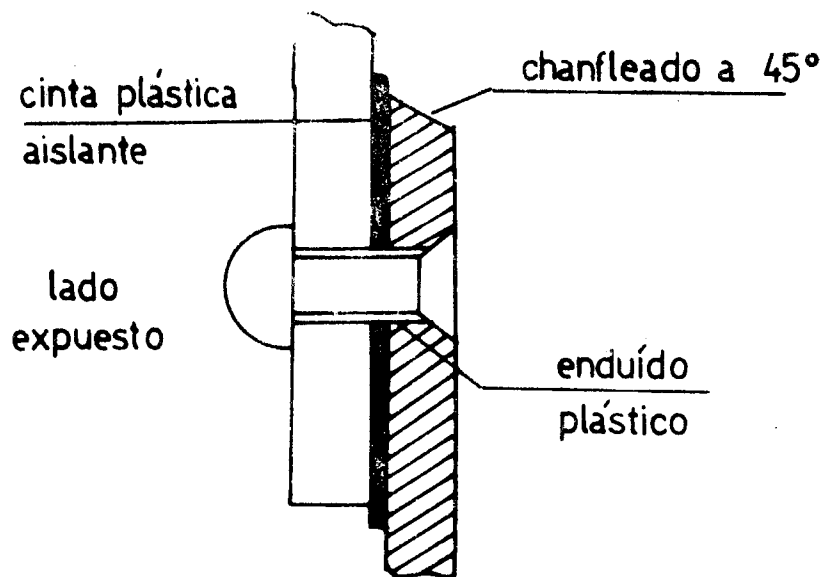


Fig. 42 Solución recomendada. Del lado más expuesto a la corrosión se debe colocar un remache del mismo material que el metal adyacente, en este caso aleación de aluminio. Es suficiente enduir el agujero del remache con un enduido plástico antes de la colocación (31).

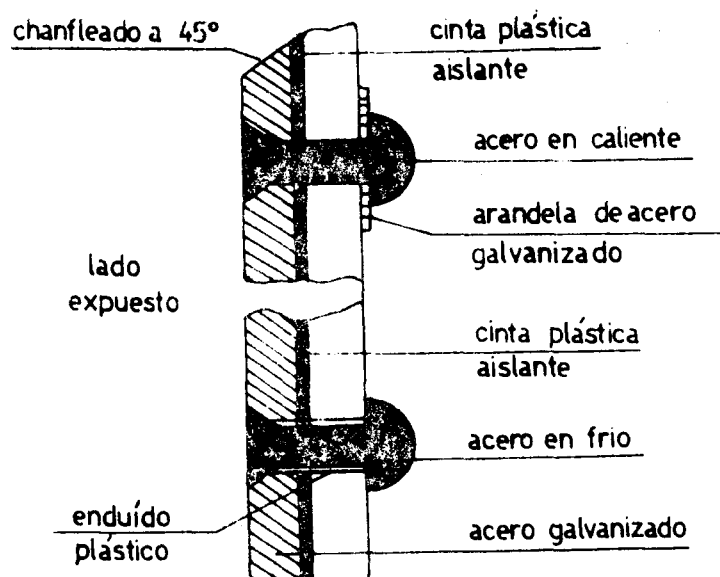


Fig. 43 Solución aceptable. En este caso los remaches son de acero. El remachado se cierra del lado del acero. Si el remache es introducido en caliente, se colocará una arandela de acero galvanizado entre la placa de aleación de aluminio y la cabeza del remache de acero. Si el remache es introducido en frío, es suficiente enduir el agujero del remache con un enduido plástico antes de la colocación (31).

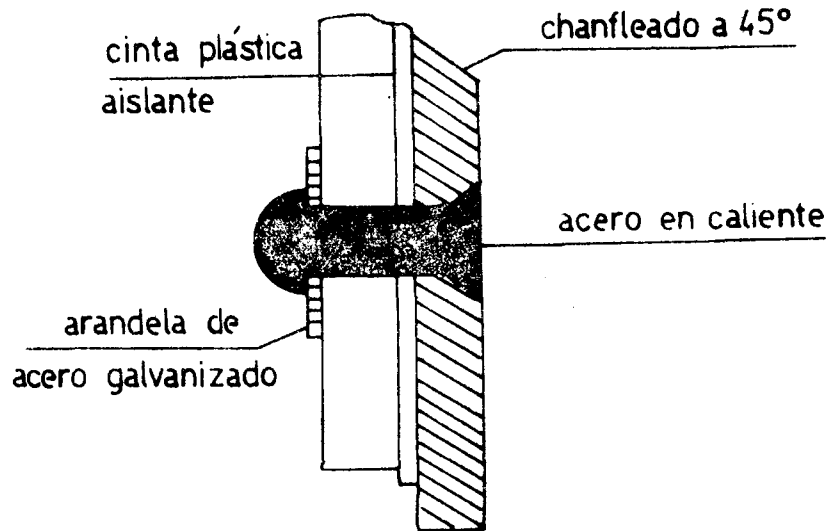


Fig. 44 Solución excepcional. El remache normal tiene un diámetro demasiado grande, no pudiendo ser de metal ligero. Se aplica el método indicado antes para el remachado en caliente (31).

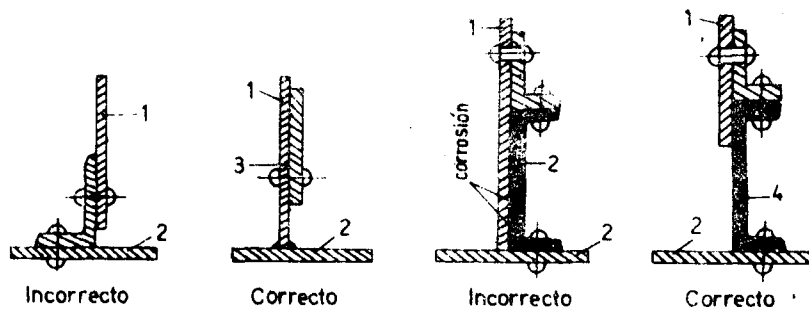


Fig. 45 Recomendaciones húngaras (1-aluminio; 2-acero; 3-aislante; 4-acero galvanizado) (50).

También en 1895, el yacht de casco de aluminio "Defender" ganó la regata Copa Internacional. Alrededor de 1900 el aluminio fue usado en la superestructura de dos torpederos de la U.S. Navy "Dahlgreen" y "T.A.M. Craven". Algunos de estos ejemplos dieron resultados desastrosos debido a la baja resistencia a la corrosión de las aleaciones utilizadas y esto detuvo por algún tiempo el uso de aleaciones de aluminio en las construcciones marinas. En 1922 la Conferencia de Desarme de Washington limitó el desplazamiento total de los barcos, estimulando el uso del aluminio en buques de guerra en todo el mundo. A este hecho se unió el desarrollo de nuevas aleaciones resistentes a la corrosión. En 1930 la firma inglesa Birmabright Ltd. estableció una estación experimental en Southampton (Birmal Boats Ltd.) y en un período de ocho años construyó una gran variedad de embarcaciones en aleaciones de aluminio-magnesio: botes a remo, botes y lanchas a motor, cruceros, hidroplanos, botes salvavidas y una lancha torpedera a motor de 70 pies.

En 1939, la primera superestructura totalmente en aluminio (14 toneladas) fue hecha para el carguero danés de 8800 toneladas "Fernplant" que está aún en servicio.

Alrededor de 1940, las superestructuras de más de 100 barcos de guerra de Estados Unidos se habían construido en aluminio y en 1960 más de 1000 buques mercantes habían usado cantidades importantes de aluminio para aplicaciones estructurales.

Hoy en día grandes tonelajes de metal liviano se usan en superestructuras de navíos, desde destructores y portaviones a transatlánticos. En muchos destructores, la estructura encima de la cubierta principal se construye totalmente en aleaciones de aluminio. El primer destructor para transportar proyectiles guiados (teledirigidos) de la U.S. Navy, el "Dewey" utilizó 368.000 lbs de aleaciones de aluminio, principalmente Al-Mg. El portaviones "Independence" contiene más de 1000 toneladas de metal liviano y el transatlántico "United States" más de 2000 toneladas. En el transatlántico "France", de la Compañía General Transatlántica, se han invertido 1600 toneladas de metal ligero repartidas entre el casco, los accesorios y la decoración (47).

Aunque el uso principal del aluminio en aplicaciones marinas es sobre la cubierta, se ha construido una variedad de embarcaciones totalmente en aluminio, ejemplos de éstas en USA son el remolcador de 55 pies "Sunter" (1958), la lancha Cabrillo (1960), el bote de equipaje (crew boat) Kermac XII de 65 pies, un lanchón cisterna (1963) conteniendo 20 toneladas de aluminio y lanchas cañoneras de 165 pies construidas por la U.S. Navy (1964) (24).

Las aleaciones de aluminio también encontraron aplicación en sumergibles (37). En los submarinos nucleares de la clase del "George Washington", aunque construidos principalmente en acero, se utilizaron de 40.000 a 50.000 libras de metal ligero para alivianar la estructura y el "Aluminaut", concebido y construido por Reynolds Metals, fue uno de los primeros sumergibles de profundidad hecho enteramente en aluminio.

Construido en aleación A.A. 7079-T6 constituye uno de los pocos ejemplos de aleaciones de aluminio de alta resistencia que no sufrió rotura por corrosión bajo tensiones al ser usada en condiciones de soportar tensiones (11).

La ventaja principal de utilizar aleaciones de aluminio en construcciones navales es la reducción de peso, ya que las aleaciones de aluminio de uso común permiten diseños cuyo peso es alrededor del 50% del peso del mismo diseño en acero. Se ha dicho, por ejemplo, que en el SS "United States" las 2000 toneladas de aluminio utilizadas permitieron reducir el peso en 8000 toneladas. Las disminuciones importantes de peso favorecen la estabilidad del barco y permiten ahorros sustanciales en energía y combustible.

La segunda razón de importancia es la resistencia a la corrosión. En general, el aluminio tiene excelente resistencia en ambientes marinos, mucho mayor que la del acero dulce, reduciendo así los costos de mantenimiento. Aunque puede haber corrosión galvánica cuando el aluminio se une a otros metales, especialmente las aleaciones a base de cobre pero también al acero, este problema se puede evitar con el uso de varios materiales aislantes no metálicos en la junta.

A estas ventajas se debe agregar su disponibilidad, sus propiedades no magnéticas, su no inflamabilidad y sus posibilidades decorativas, todos factores importantes en un navío.

Los componentes que utilizan comúnmente aleaciones de aluminio son: cascos, casetas, chimeneas, cubiertas de escotilla, ventanas, portalones, planchas de cubierta, mamparas, herrajes, soportes de escala, equipos de ventilación, equipos de salvamento, amueblamiento y adornos arquitectónicos (40).

En muchos componentes estructurales se utilizan las aleaciones de aluminio-magnesio (serie 5000) con contenido máximo de magnesio de 5,5%. Las más utilizadas son las aleaciones:

A.A. 5086:	4%Mg	0,5%Mn		
A.A. 5083:	4,5%Mg	0,7%Mn		
A.A. 5456:	5%Mg	0,7%Mn	0,15%Cu	0,15%Cr
A.A. 5454:	2,75%Mg	0,8%Mn		0,1%Cr

En general se recomienda utilizar las aleaciones con menor contenido de magnesio (9,27) como la 5086, especialmente si las condiciones de uso implican un calentamiento a temperatura moderada, debido a su menor tendencia a sensibilizarse a la corrosión intergranular y a la corrosión bajo tensiones.

La aleación de aluminio-magnesio-silicio A.A. 6061 (1%Mg, 0,6%Si, 0,25%Cu, 0,15%Cr) se utiliza principalmente para extrusiones. En aplicaciones no estructurales, donde la resistencia no es esencial, resulta más económico usar otros materiales como:

A.A. 5005 (0,8%Mg)
A.A. 5050 (1,2%Mg)

La aleación **A.A. 3003** (1,2%Mn) se usa para tanques de gas. Una pequeña cantidad de esta aleación se usa como envoltura para boyas de seguridad.

Los cascos de muchas embarcaciones pequeñas, como lanchas con motor fuera de borda, botes y canoas, incluyendo aquéllos que operan en agua dulce, han comenzado a hacerse en extrusiones y hojas de **A.A. 5052** (2,5%Mg, 0,25%Cu) y **A.A. 6061**.

Las aleaciones de alta resistencia como el Duraluminio y las aleaciones de aluminio-magnesio-cinc, no se emplean en construcciones navales debido a su baja resistencia a la corrosión. Sólo tiene algunas aplicaciones la forma plaqueada de estas aleaciones.

Entre las aleaciones de fundición la aleación **A.A. 13** (12%Si) predomina en componentes sujetos a inmersión continua o que se mojan frecuentemente.

Aleaciones fundidas con la composición nominal 9,7%Si, 2,3%Cu, 0,6%Fe se usan para tambuchos, obenques y diversas partes sujetas a exposiciones corrosivas menos severas.

BIBLIOGRAFIA

- 1 - Ailor, W.H. British Corrosion Journal, 1, 237, (1966).
- 2 - Batrakov, V.P. 3rd. Int. Congress Metallic Corrosion, Moscú, 1969, v.1, p.313.
- 3 - Beck, A.F. J. Appl. Phys. 36, 2944, (1965).
- 4 - Beck, A.F. y Sperry, P.R. Proceeding of Conference Fundamentals Aspects of Stress Corrosion Cracking, Ohio, Setember 1967, NACE 1969.
- 5 - Booth, F.F. British Corr. Journal, 2, 55, (1967).
- 6 - Booth, F.F. y Latimer, K.G. 2nd. Int. Congress on Metallic Corr. New York, march 1963, p. 780.
- 7 - Brenner, P. y Metcalfe, G. J. Inst. of Metals, 81, 261, (1952-53).
- 8 - Brenner, P. y Roth, W. J. Inst. of Metals, 74, 159, (1948).
- 9 - Brooks, G.L. Naval Eng. Journal, 82, (4), 29, (1970).
- 10 - Colner, W.H. y Francis H. T. J. of the Electrochem. Soc., 105, 377, (1958).
- 11 - Craig, H.L. y Loftin, F.E. Mat. Prot. Performance, 10, (3), 17, (1971).
- 12 - Cundy, S.L., Metherell J.F., Whelan, M.J., Unwin, P.N. y Nicholson, R.B. Proc. Royal Soc., 307 A, 267 (1968).
- 13 - Davies, D.E., Denninson, J.P. y Mehta, M.L. U.R. Evans Int. Conf. on Loc. Corr., Williamsburg, Virginia, december, 1971.
- 14 - De Micheli, S.M.de, y Galvele J.R. V Jornadas Metalúrgicas de la S.A.M. setiembre 1972.
- 15 - Dix, E.H., Brown, W.A. y Shumaker, M.B. Corrosion, 15, 19, (1959).
- 16 - Dix, E.H., Brown, W.A. y Binger, W.W. Met. Handbook 8a. Ed. V.1, p916.
- 17 - Edeleanu, G. J. Inst. of Metals, 80, 187, (1951-52).
- 18 - Evans, D.G. y Jeffrey, P.W. U.R. Evans Int. Conf. on Loc. Corr., Williamsburg, Virginia, december 1971.
- 19 - Farmery, K.H. y Evans U.R. J. Inst. of Metals, 84, 413, (1955-56).
- 20 - Galvele, J.R. y De Micheli S.M.de, Corrosion Science, 10, 795, (1970).
- 21 - Galvele, J.R., De Micheli S.M.de, Müller, I.L., Wexler, S.B.de y Alanis I.L. U.R. Evans Int. Conf. on Loc. Corr., Williamsburg, Virginia, december 1971.
- 22 - Galvele, J.R. y Müller, I.L. Trabajo en desarrollo.
- 23 - Gilbert, P.T. y Hadden, S.E. J. Inst. of Metals, 77, 237, (1950).
- 24 - Godard, H.P., Jepson, N.B., Bothwell, M.R. y Kane, R.L. "The Corrosion of light metals, Ed. John Wiley y Sons, Inc., 1965. p. 125.
- 25 - Groover, R.E., Lennox, T.J. y Peterson, M.H. N.R.L. Memorandum Reports 1961, Enero 1969.

- 26- Guilhaudis, A. Corr. et Anticorrosion, 11, 404, (1963).
- 27- Guilhaudis, A. Revue de L'Aluminium, 365, 661, (1968).
- 28- Horst Jr., R.L. y Lifka, B.W. Corrosion, 26, 111, (1970).
- 29- Kelly, A. y Nicholson, R.B. Progress in Materials Science, 10, 151, (1963).
- 30- Laird, G. y Aaronson, H.I. Acta Metallurgica, 14, 171, (1966).
- 31- Le Grand, R. Corr. et Anticorrosion, 11, 278, (1963).
- 32- Lennox, T.J., Peterson, M.H. y Groover, R.E. Proc. 24th Conference NACE, Cleveland, Ohio, March 1968, p. 704.
- 33- Liddiard, E.A. y Bell, W.A. J. Inst. of Metals, 82, 426, (1953-54).
- 34- Lifka, B.W. y Sprowls, D.O. Corrosion, 22, 7, (1966).
- 35- Logan, H.L. J. of Research of the National Bureau of Standards, 48, 99, (1952).
- 36- Lorimer, G.W. y Nicholson, R.B. Proc. of the Int. Symposium on the Mechanism of the Phase Transformation in Crystalline Solids, Inst. of Metals, Manchester, July 1968, p. 36.
- 37- Masubuchi, K. Materials Engineering, 73, (1), 27, (1971).
- 38- Mears, R.B., Brown, R.H. y Dix, E.H. A.S.T.M., A.I.M.E., Symposium on Stress Corrosion Cracking of Metals, 1945, p. 323.
- 39- Mencarelli, E. Acta Metallurgica, 9, 904, (1961).
- 40- Metals Handbook, Am. Soc. for Metals, 8^a Edición, v.1, p. 883.
- 41- Metcalfe, G. J. Inst. of Metals, 81, 269, (1953-54).
- 42- Nicholson, R.B., Thomas, G. y Nutting, J. Journal Inst. of Metals, 87, 429, (1958-59).
- 43- Niedeberger, R.B., Basil, J.L. y Bedford, G.T. Corrosion, 22, 68, (1966).
- 44- Pashley, D.W., Jacobs, S.M. y Vietz, J.T. Phil. Mag., 16, 51, (1967).
- 45- Perryman, E.G. y Brook, G.B. J. Inst. of Metals, 79, 19, (1951).
- 46- Perryman, E.G. y Hadden, S.E. J. Inst. of Metals, 77, 207, (1950).
- 47- Revue De L'Aluminium, 297, 472, (1962).
- 48- Rogers, T.H. 1st Int. Congress on Metallic Corr., London 1961, p. 605.
- 49- Rogers, T.H. y Chinn, W.K. Corrosion, 15, (8), 21, (1959).
- 50- Rosenfeld, I.L. U.R. Evans Int. Conf. on Loc. Corr., Williamsburg, Virginia, December 1971.
- 51- Sigalovskaya, T.M. y Zaretskil, E.M. Zashita Metall ov, 3, 399, (1967)
- 52- Southwell, G. Corr. Science, 9, 179, (1969).
- 53- Sprowls, D.O. y Brown, R.H. Proc. on Conf. Fundamentals Aspects of Stress Corrosion Cracking, Ohio, setember 1967, NACE 1969, p. 466.

- 54- Thomas, G. J. Inst. of Metals, 94, 37, (1966).
- 55- Vitoria Neto, P. y Cecchini, M. A. II Simpósio Sul-Americano de Corrosão Metálica. Rio de Janeiro, novembro 1971.
- 56- Wacker, G. A. y Chu, H. P. Corrosion, 28, 233, (1972).