



**INSTITUTO DE  
TECNOLOGIA**

PROF. JORGE A. SABATO

UNIVERSIDAD NACIONAL  
DE GENERAL SAN MARTIN

COMISION NACIONAL  
DE ENERGIA ATOMICA

**MAESTRIA EN  
CIENCIA Y  
TECNOLOGIA  
DE MATERIALES**

# **CORROSIÓN BAJO TENSIÓN DE CIRCONIO Y ALEACIONES EN SOLUCIONES DE HALOGENUROS**

**Silvia Beatriz Farina**

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

**Corrosión bajo tensión de circonio y aleaciones en soluciones  
de halogenuros <sup>(\*)</sup>**

**por Lic. Silvia Beatriz Farina**

Directores

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

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA  
CENTRO DE INFORMACION DE

<sup>(\*)</sup> Tesis para optar al título de Magister en Ciencia y Tecnología de Materiales  
República Argentina

2001

*A mi mamá*

*Veamos si logro persuadir a alguien.*

Mario Bunge  
LA NACION, 15 de enero de 2001.

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

- Al Dr. José Galvele por haber guiado este trabajo y por las invaluable enseñanzas que me ha brindado a lo largo del mismo.
- A Gustavo por su permanente guía e incondicional ayuda y paciencia.
- A Mabel y a Santiago que estuvieron siempre a mi lado ayudándome en todo y que han demostrado ser mucho más que compañeros de laboratorio.
- A mis compañeros del curso de la Maestría promoción 97, y muy especialmente a Analía por la amistad brindada.
- A Sara y Adriana, las “niñas” del área de Microscopía Electrónica.
- A todos los integrantes de la Unidad de Actividad Materiales y en especial a los compañeros del grupo de Corrosión por la colaboración brindada permanentemente.
- A los integrantes del CAC quienes de una u otra manera colaboraron en la realización del presente trabajo.
- A la Comisión Nacional de Energía Atómica, donde se realizó este trabajo y a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica por haberlo financiado parcialmente.
- A la Dra. Alicia Sarce, Directora Académica de la Maestría, por su permanente preocupación por sus alumnos.

## RESUMEN

En los laboratorios de corrosión de la CNEA se había determinado que el circonio y el Zircaloy-4 sufren corrosión bajo tensión en soluciones acuosas de cloruro a potenciales iguales o superiores al potencial de picado. Sin embargo, la naturaleza del fenómeno no había sido esclarecida. Por otra parte, la bibliografía sobre el tema es escasa y contradictoria.

El desarrollo de nuevos modelos sugirió rever el fenómeno de corrosión bajo tensión de circonio y sus aleaciones con el objeto de determinar el mecanismo operante durante el mismo. En particular, el mecanismo de movilidad superficial, que no había sido desarrollado para la época del trabajo anterior, predice la existencia de corrosión bajo tensión en sistemas en los cuales se forma un compuesto de bajo punto de fusión que aumenta la movilidad superficial de las vacancias y permite el avance de la fisura por captura de las mismas en la punta de la fisura. El citado mecanismo predice corrosión bajo tensión de circonio tanto en soluciones de cloruro, como en soluciones de bromuro y yoduro, donde se forman compuestos contaminantes de bajo punto de fusión que inducirían el fenómeno.

Por todo lo antedicho, el presente trabajo se orientó a determinar el mecanismo operante durante la corrosión bajo tensión de circonio y Zircaloy-4 en soluciones acuosas de halogenuros. A tal fin se determinaron las condiciones electroquímicas bajo las cuales ocurre el fenómeno, y también se investigó el efecto de la velocidad de deformación y de la temperatura. Se determinaron los potenciales de picado del circonio y del Zircaloy-4 en las soluciones antes mencionadas y, mediante la realización de ensayos de tracción a velocidad de deformación constante y potencial controlado, se observó susceptibilidad a la corrosión bajo tensión únicamente a potenciales mayores a los de picado.

En ambos materiales se encontraron dos etapas en la fisuración: la primera de ellas presenta morfología intergranular y corresponde a un proceso de disolución anódica localizado en bordes de grano asistido por tensiones. La segunda etapa, de morfología transgranular, corresponde al “verdadero” fenómeno de corrosión bajo tensión. Se determinó que la primera etapa es el paso limitante del proceso global, ya que la velocidad de propagación de fisuras intergranular es menor que la velocidad de propagación transgranular. Con respecto a la etapa de fisuración transgranular se analizó la aplicabilidad de diversos

mecanismos de corrosión bajo tensión: disolución anódica, fragilización por hidrógeno, absorción y movilidad superficial. Los tres mecanismos mencionados en primer término, no han podido explicar los resultados obtenidos en el presente trabajo; mientras que el de movilidad superficial no presenta inconsistencias entre sus predicciones y los resultados experimentales. Se concluye finalmente que la movilidad superficial puede ser la causante del fenómeno de corrosión bajo tensión de circonio y Zircaloy-4 en soluciones de halogenuros.

## ABSTRACT

A doctoral thesis developed at the corrosion labs in CNEA a few years ago showed that zirconium and Zircaloy-4 were susceptible to stress corrosion cracking (SCC) in chloride aqueous solutions at potentials above the pitting potential. However, the nature of the phenomenon was not elucidated. On the other hand, references about the subject were scarce and contradictory.

The development of new SCC models, in particular, the surface mobility SCC mechanism suggested a review of zirconium and Zircaloy-4 SCC in halogenide aqueous solutions. This mechanism predicts that zirconium should be susceptible to SCC not only in chloride solutions but also in bromide and iodide solutions due to the low melting point of the surface compounds formed by the interaction between the metal and the environment. The present work was aimed to determine the conditions under which SCC takes place and the mechanism operating during this process. For that purpose, the effect of electrochemical potential, strain rate and temperature on the SCC susceptibility of both, zirconium and Zircaloy-4 in chloride, bromide and iodide solutions was investigated.

It was observed that those materials undergo stress corrosion cracking only at potentials higher than the breakdown potential. The crack velocity increased slightly with the applied potential, and the strain rate had an accelerating effect on the crack propagation rate. In both materials two steps were found during cracking. The first one was characterized as intergranular attack assisted by stress due to an anodic dissolution process. This step is followed by a transition to a transgranular mode of propagation, which was considered as the "true" stress corrosion cracking step. The intergranular attack is the rate-determining step due to the fact that the transgranular propagation rate is higher than the intergranular propagation rate. Several stress corrosion cracking mechanisms were analyzed to explain the transgranular cracking. The predictions of the surface mobility SCC mechanism were in accordance with the experimental results obtained in the present work.

# INDICE

	pág.
<b>CAPITULO 1. INTRODUCCION.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1- PRESENTACION DEL TRABAJO.....</b>	<b>1</b>
<b>1.2- CORROSION BAJO TENSION.....</b>	<b>2</b>
1.2.1. Descripción del fenómeno.....	2
1.2.2. Otros tipos de ataque localizado.....	8
1.2.3. Métodos experimentales empleados en el estudio de la corrosión bajo tensión.....	9
1.2.4. Factores que influyen en la corrosión bajo tensión.....	13
1.2.4.1. Tensiones mecánicas.....	13
1.2.4.2. Medio corrosivo.....	15
1.2.4.2.a. Efecto de los aniones.....	15
1.2.4.2.b. Efecto de los cationes.....	15
1.2.4.2.c. Otros factores.....	16
1.2.4.3. Variables metalúrgicas.....	17
1.2.4.4. Variables electroquímicas.....	19
1.2.5. Mecanismos de corrosión bajo tensión.....	21
1.2.5.1. Fragilización por hidrógeno.....	23
1.2.5.2. Modelo de disolución de escalones de deslizamiento.....	23
1.2.5.3. Modelo de clivaje.....	24
1.2.5.4. Modelo de movilidad superficial.....	25
<b>1.3- CIRCONIO Y SUS ALEACIONES.....</b>	<b>29</b>
1.3.1. Descubrimiento y abundancia.....	29
1.3.2. Procesamiento.....	30
1.3.3. Propiedades químicas.....	30
1.3.4. Propiedades físicas y metalúrgicas del circonio.....	31
1.3.5. Usos del circonio y sus compuestos.....	33
1.3.6. Resistencia a la corrosión.....	35
<b>1.4- CORROSION BAJO TENSION DE CIRCONIO Y ALEACIONES. ANTECEDENTES.....</b>	<b>35</b>
1.4.1. Corrosión bajo tensión en líquidos orgánicos.....	36
1.4.2. Corrosión bajo tensión en vapores de halógenos.....	37

1.4.3. Corrosión bajo tensión en sales fundidas.....	37
1.4.4. Corrosión bajo tensión en metal líquido.....	38
1.4.5. Corrosión bajo tensión en soluciones acuosas.....	38
1.4.5.1. Soluciones de cloruro oxidantes.....	38
1.4.5.2. Soluciones de ácido nítrico.....	38
1.4.5.3. Soluciones neutras de halogenuros.....	39
<b>CAPITULO 2. TECNICAS EXPERIMENTALES.....</b>	<b>41</b>
<b>2.1- INTRODUCCION.....</b>	<b>41</b>
<b>2.2- PREPARACION DE LAS PROBETAS.....</b>	<b>41</b>
2.2.1. Materiales.....	41
2.2.2. Tratamientos térmicos.....	41
2.2.3. Propiedades Mecánicas.....	43
<b>2.3- SOLUCIONES EMPLEADAS.....</b>	<b>47</b>
<b>2.4- CURVAS DE POLARIZACIÓN.....</b>	<b>47</b>
<b>2.5- ENSAYOS DE TRACCION.....</b>	<b>48</b>
<b>CAPITULO 3. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION.....</b>	<b>51</b>
<b>3.1- CURVAS DE POLARIZACIÓN DE CIRCONIO.....</b>	<b>51</b>
<b>3.2- CURVAS DE POLARIZACIÓN DE ZIRCALOY-4.....</b>	<b>53</b>
<b>3.3- ENSAYOS DE TRACCION LENTA DE CIRCONIO EN FUNCION DEL POTENCIAL.....</b>	<b>60</b>
3.3.1. Mediciones de la deformación a la ruptura.....	60
3.3.2. Observaciones fractográficas y metalográficas.....	61
3.3.3. Velocidad de propagación ( $V_p$ ) en función del potencial.....	70
<b>3.4- ENSAYOS DE TRACCION DE CIRCONIO A DISTINTAS VELOCIDADES DE DEFORMACION.....</b>	<b>72</b>
3.4.1. Efecto de la velocidad de deformación sobre la velocidad de propagación de fisuras.....	72
3.4.2. Penetración intergranular y transgranular en función de la velocidad de deformación.....	72
<b>3.5- ENSAYOS DE TRACCION LENTA DE ZIRCALOY-4 EN FUNCION DEL POTENCIAL.....</b>	<b>76</b>
3.5.1. Mediciones de la deformación a la ruptura.....	76

3.5.2. Observaciones fractográficas y metalográficas.....	78
3.5.3. Velocidad de propagación de fisuras ( $V_p$ ) en función del potencial.....	91
<b>3.6- ENSAYOS DE TRACCION DE ZIRCALOY A DISTINTAS VELOCIDADES DE DEFORMACION.....</b>	<b>93</b>
3.6.1. Efecto de la velocidad de deformación sobre la velocidad de propagación de fisuras.....	93
3.6.2. Penetración intergranular y fisuración transgranular en función de la velocidad de deformación.....	97
<b>3.7- EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LA CORROSION BAJO TENSION DEL ZIRCALOY.....</b>	<b>100</b>
<b>CAPITULO 4. DISCUSION.....</b>	<b>103</b>
<b>CAPITULO 5. CONCLUSIONES.....</b>	<b>122</b>
<b>REFERENCIAS.....</b>	<b>125</b>

## CAPITULO 1

### INTRODUCCION

#### 1.1- PRESENTACION DEL TRABAJO

En la década del 70 se llevó a cabo en el laboratorio de Corrosión de la CNEA una tesis doctoral cuyo tema fue el estudio de la corrosión bajo tensión de circonio y Zircaloy-4 en soluciones acuosas de cloruro a temperatura ambiente. Además del obvio interés tecnológico que reviste el tema resultaba interesante avanzar en el conocimiento de la corrosión bajo tensión de un metal de estructura hexagonal compacto como es el circonio. En aquel momento se encontró que el circonio y el Zircaloy-4 sufren corrosión bajo tensión en soluciones de cloruro cuando el potencial electroquímico es igual o superior al potencial de picado. En ambos materiales se encontraron dos etapas consecutivas en la fisuración: en Zircaloy-4 se observó una morfología de fisuración intergranular seguida de fisuración transgranular; en circonio, la primer etapa fue caracterizada como un ataque localizado en los escalones de deslizamiento y la segunda etapa era de fisuración transgranular, similar a la hallada en Zircaloy-4. Se determinó que en ambos materiales la cinética global estaba controlada por la primera etapa, que correspondía a un proceso de disolución anódica. El mecanismo que controla la velocidad de propagación transgranular no pudo ser esclarecido.

Desde la época de la citada tesis se han propuesto nuevos mecanismos de corrosión bajo tensión, entre ellos el mecanismo de movilidad superficial, que ha mostrado ser el más promisorio en la interpretación y predicción de casos de corrosión bajo tensión. Según este mecanismo la existencia de un compuesto contaminante de bajo punto de fusión formado por la acción del medio sobre el metal o aleación induciría la existencia de corrosión bajo tensión. Para el caso de circonio en soluciones de cloruro, donde el compuesto formado es tetracloruro de circonio, dicho mecanismo predice la existencia de corrosión bajo tensión. Además es de esperar que en soluciones de bromuro y yoduro, donde también se forman compuestos de bajo punto de fusión, se observe el citado fenómeno. Como consecuencia de todo lo antedicho y con el objeto de dilucidar el mecanismo operante en la corrosión bajo tensión de estos materiales, resultaba interesante ampliar el estudio de la corrosión bajo tensión de circonio y Zircaloy-4 en soluciones de cloruro, incluyendo el efecto de la temperatura, que permita

determinar la energía de activación del proceso y el efecto de la velocidad de deformación en un ámbito de velocidades más amplio del que se había trabajado en la tesis anterior. Asimismo, el estudio del fenómeno en soluciones de bromuro y yoduro sería de gran importancia a la hora de aportar más datos que ayuden a la determinación del mecanismo actuante. A tal efecto se realizaron ensayos de tracción de circonio y Zircaloy-4 en soluciones acuosas de cloruro, bromuro y yoduro a velocidades de deformación comprendidas entre  $10^{-6}$  y  $10^{-2} \text{ s}^{-1}$ , en un ámbito de temperaturas entre la ambiente y  $90 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

En el presente capítulo se hará una breve descripción del fenómeno de corrosión bajo tensión, su relación con otros tipos de ataque localizado, las técnicas experimentales utilizadas en su estudio y los factores que influyen en el proceso (páginas 2 a 21). También se analizan brevemente algunos de los mecanismos de corrosión bajo tensión actualmente vigentes (página 21). A partir de la página 29 se comentan brevemente las características generales del circonio y sus aleaciones, sus propiedades químicas, físicas y metalúrgicas; y en la página 35 se hace una breve reseña de la corrosión bajo tensión del circonio, describiendo someramente los medios en los cuales se ha encontrado el fenómeno. En el capítulo 2 se describen las técnicas experimentales utilizadas en el presente trabajo así como el tipo y características de los materiales empleados. El capítulo 3 está dedicado a la descripción de los resultados y en el capítulo 4 se realiza el análisis de los mismos. Las conclusiones de este trabajo se resumen en el capítulo 5.

## **1.2- CORROSION BAJO TENSIONES**

### 1.2.1. Descripción del fenómeno

La corrosión bajo tensión es el fenómeno que sufren los materiales cuando son sometidos a la acción simultánea de un medio agresivo y a tensiones mecánicas de tracción, y por el cual sufren fisuras y roturas a niveles de tensión inferiores a los de diseño. Cabe destacar la importancia de la acción combinada y sinérgica de los esfuerzos mecánicos y del medio agresivo, dado que ninguno de estos factores actuando independientemente sobre un dado material ocasiona el mismo efecto. La naturaleza de esta interacción ha sido objeto de numerosos estudios durante décadas y será tratada más adelante cuando se describan los “mecanismos de corrosión bajo tensión”.

Si bien el fenómeno ocurre tanto en metales puros y aleaciones como en vidrios, cerámicos, plásticos y materiales compuestos, en lo que sigue consideraremos sólo a los materiales metálicos. El medio agresivo puede ser una solución electrolítica o puede tratarse de otros medios iónicos tales como electrólitos fundidos o no iónicos, soluciones de no-electrólitos en solventes apolares e inclusive medios gaseosos. Las tensiones pueden ser cargas externas o tensiones residuales. Sin embargo, la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión se presenta sólo para determinadas combinaciones específicas de material y medio corrosivo. En la Tabla 1.1 se muestran algunas combinaciones material-medio corrosivo en donde se ha observado corrosión bajo tensión.

Tabla 1.1. Algunas de las combinaciones material-medio corrosivo en las que se ha observado el fenómeno de corrosión bajo tensión.

Aleación	Medio
Aceros de baja aleación	Soluciones de nitrato, hidróxido, carbonatos y bicarbonatos
Aceros de bajo contenido de carbono	Electrólitos acuosos, en especial conteniendo H <sub>2</sub> S
Aceros inoxidables austeníticos	Soluciones concentradas de cloruro a alta temperatura; vapor contaminado con cloruros
Aleaciones con alto contenido de níquel	Vapor de alta pureza
Latones	Soluciones amoniacales y de nitrito
Aleaciones de aluminio	Soluciones acuosas de cloruro, bromuro y yoduro
Aleaciones de titanio	Soluciones acuosas de cloruro, bromuro y yoduro; líquidos orgánicos; N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Aleaciones de magnesio	Soluciones acuosas de cloruro
Aleaciones de circonio	Soluciones acuosas de cloruro; líquidos orgánicos; Yodo gaseoso

Debe destacarse que un medio que causa corrosión bajo tensión en un material puede ser inocuo para otro material. Además, cambios de temperatura, grado de aireación o composición de la solución pueden hacer que un medio inocuo se convierta en un medio que ocasione fallas por corrosión bajo tensión. De la misma manera, distintos tratamientos térmicos pueden hacer inmune o susceptible a una dada aleación. Como resultado de esto, la lista de todas las posibles combinaciones de metal-medio que causan corrosión bajo tensión

está en continua expansión y es virtualmente infinita. En muchos casos, la corrosión bajo tensión se observa en combinaciones metal-medio en donde se forma una película en la superficie del metal, ya sea un compuesto pasivante o una capa de aleación, que brindan a la aleación una muy buena resistencia a la corrosión generalizada.

El fenómeno de corrosión bajo tensión se caracteriza por la aparición de fisuras que se propagan a través del material a velocidades que pueden variar entre  $10^{-11}$  m/s y  $10^{-1}$  m/s. El sitio donde se genera una fisura puede ser submicroscópico y determinado por diferencias locales en la composición del metal, fallas preexistentes en el material o formadas en servicio, variaciones del espesor de la película superficial, concentración de los agentes corrosivos o de tensiones. Las fisuras también pueden iniciarse en picaduras o en zonas donde existe ataque intergranular.

En general, existe un tiempo necesario para producir, en la interfase metal-medio, las condiciones adecuadas para la fisuración y que se denomina “tiempo de inducción”. En algunos sistemas, la fisuración ocurre a determinados valores de pH, que se desarrollan sólo en picaduras o rendijas. En estos casos, el tiempo de inducción al que se hizo referencia es el tiempo necesario para que se desarrolle una picadura o para que se inicie el proceso de corrosión por rendijas. Una vez generada una pequeña hendidura o picadura, ésta actuará como concentrador de tensiones ayudando a la propagación de la fisura. Sin embargo, las paredes del metal o aleación se encuentran prácticamente libre de tensiones, con una gran concentración de tensiones localizada en el fondo de la fisura.

La relación entre la profundidad y el ancho de las fisuras es en general muy grande, de manera que este fenómeno es una forma muy peligrosa de corrosión localizada ya que avanza en un frente muy estrecho. El metal o la aleación no presentan signos de ataque o poca evidencia de corrosión sobre la mayor parte de su superficie, sin embargo finas fisuras avanzan perpendiculares a la dirección de la tensión aplicada y la fractura del material ocurre con escasa o nula reducción de área.

Según el camino que sigan las fisuras en su avance se pueden distinguir dos tipos de propagación: a) intergranular, que es aquella en la que la fisura avanza siguiendo los límites de grano (figuras 1.1 y 1.2) y b) transgranular, que es aquella en la que la fisura avanza a través de los granos (figuras 1.3 y 1.4). El modo de propagación depende del metal y el medio

corrosivo, aunque en algunos casos se observan ambos modos de propagación simultánea o consecutivamente.

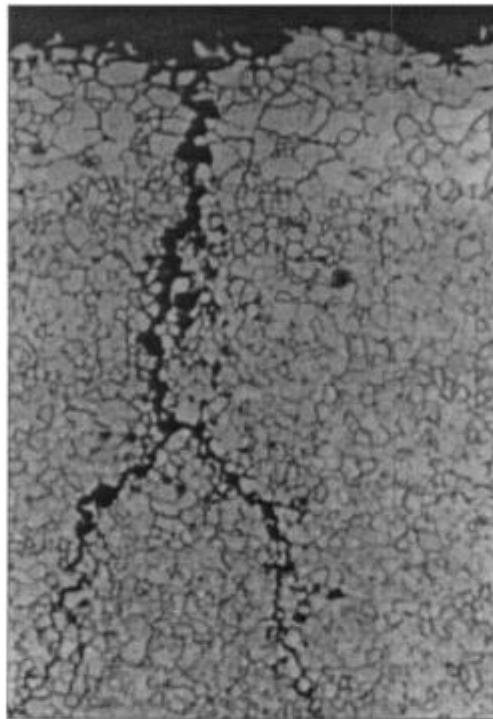


Figura 1.1. Corte metalográfico de una probeta de latón donde se observan fisuras con morfología intergranular [Jones D., 1996].

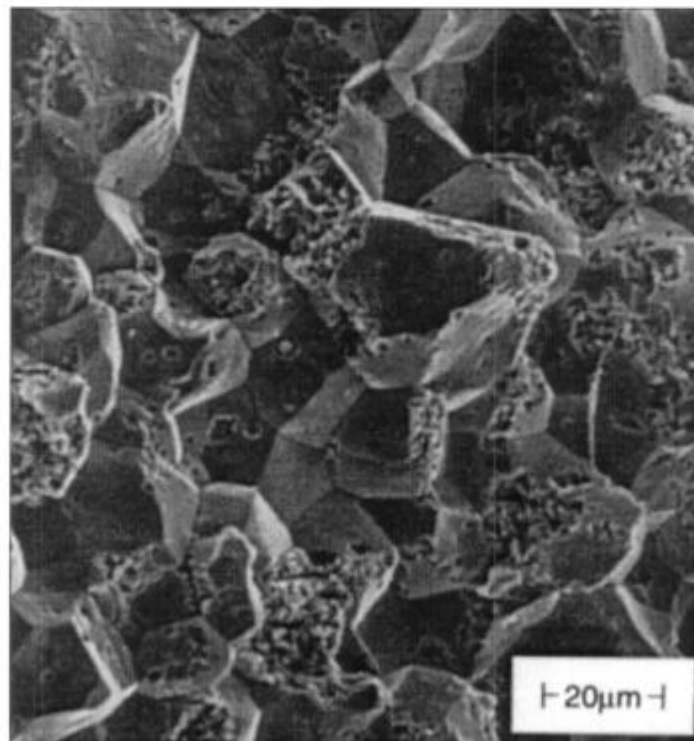


Figura 1.2. Superficie de fractura intergranular de una probeta de acero al carbono en solución de nitrato a temperatura. Se observa la superficie de los granos atacada durante la propagación de la fisura [Jones D., 1996].

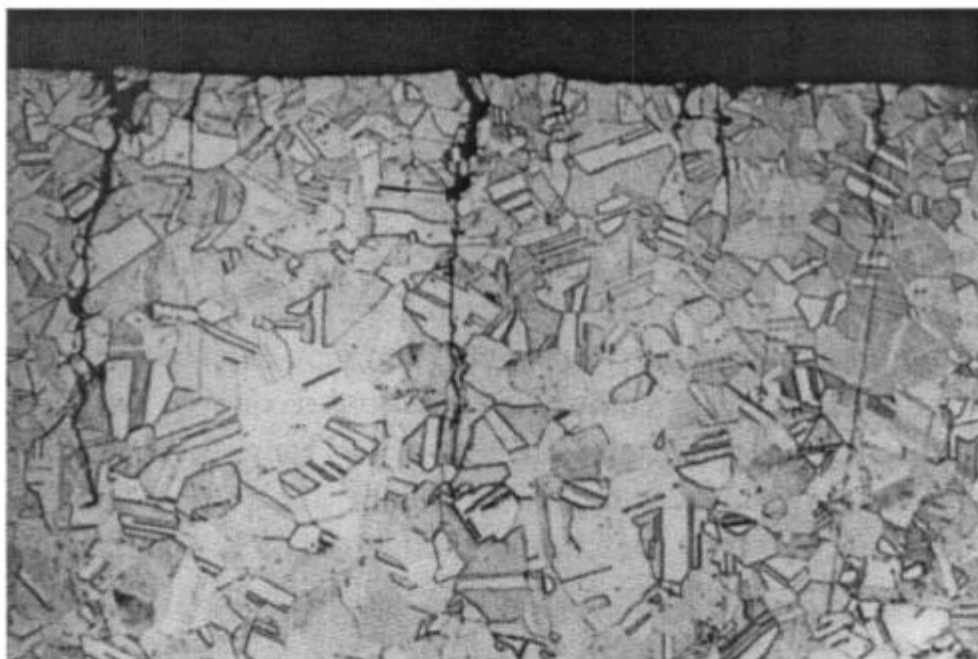


Figura 1.3. Corte metalográfico de una probeta de acero al carbono donde se observan fisuras con morfología transgranular [Jones D., 1996].

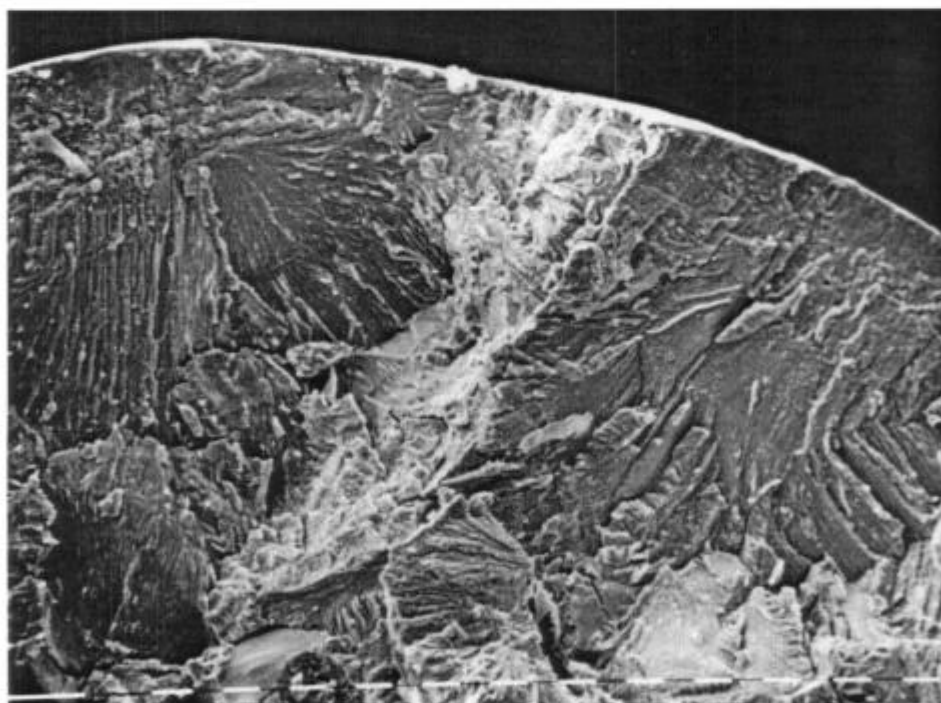


Figura 1.4. Superficie de fractura transgranular de una probeta de Ag-30Cd en solución 1M de  $\text{AgNO}_3$  [Montoto, 2001] (x500).

Cuando un fenómeno procede a través de varios pasos elementales sucesivos para que se forme el producto final, la velocidad del fenómeno está determinada por las velocidades de todos estos pasos. Si una de estas reacciones tiene una velocidad mucho más lenta que cualquiera de las otras, luego la velocidad global dependerá de la velocidad de este simple paso el cual se denomina *paso controlante*. El proceso de corrosión bajo tensión está compuesto por varios pasos sucesivos y por lo tanto la velocidad de propagación de fisuras estará determinada por el paso controlante. En la figura 1.5 se ilustra el vértice de una fisura en avance. A título de ejemplo se han considerado en la misma figura cierta cantidad de etapas que pueden ocurrir y se ha asumido que la propagación ocurre como resultado de ciertas reacciones en el metal que se encuentra por delante de la fisura en avance. En este ejemplo se han tenido en cuenta una serie de posibles pasos controlantes, a saber: 1) transporte de masa al vértice de la fisura; 2) reacciones en la solución cerca de la fisura; 3) adsorción de especies en la punta de la fisura o cerca de ella; 4) difusión superficial; 5) reacciones superficiales; 6) absorción de determinadas especies; 7) difusión en volumen a la zona de proceso, delante de la fisura; 8) reacciones químicas en el seno del metal o aleación; 9) ruptura de enlaces interatómicos.

Cambios en el medio que modifiquen el paso limitante, tendrán una influencia dramática sobre la velocidad de propagación de fisuras; mientras que cambios en los factores que no están relacionados con el paso controlante tendrán poca o ninguna influencia en la velocidad de propagación.

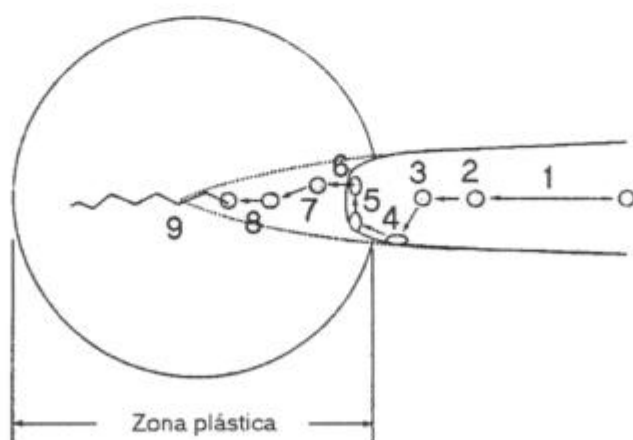


Figura 1.5. Diagrama de una fisura en avance y los posibles pasos limitantes de la velocidad del proceso global, en donde se ha asumido un mecanismo de fragilización por hidrógeno [Jones R., 1992].

Sin embargo, cambios en el medio que conduzcan a una significativa disminución de la velocidad de alguno de los pasos intervinientes en la secuencia, lo convertirá en el nuevo paso limitante. Por ejemplo, en soluciones acuosas las velocidades de adsorción de especies y de reacciones superficiales son generalmente rápidas comparadas con la velocidad de transporte de masa hasta el fondo de la fisura. Es por esta razón que para corrosión bajo tensión en medios acuosos, a bajas velocidades de deformación, la máxima velocidad de propagación de fisuras publicada (para una amplia variedad de metales y medios) es del orden de  $10^{-5}$  m/s. A estas velocidades el paso más lento es la difusión de la especie reactiva hasta el vértice de la fisura y por dicho motivo no se han encontrado velocidades de propagación mayores a estas velocidades de deformación. Por otro lado, en medios gaseosos, las reacciones superficiales, la difusión superficial y la adsorción pueden ser pasos limitantes, así como el transporte de masa a la punta de la fisura.

### 1.2.2. Otros tipos de ataque localizado

El ataque localizado constituye una de las formas más graves de corrosión y ocurre siempre como resultado de una heterogeneidad en el sistema. Debido a esto, una zona del metal se ataca más rápidamente que otras. Además de la corrosión bajo tensión existen otros tipos de corrosión localizada que es importante mencionar dado que en algunos casos están relacionados con la antedicha y presentan características comunes entre sí. Una de las principales características del ataque localizado es que se observa en sistemas metal-medio agresivo donde gran parte de la superficie del metal se encuentra recubierta de una película pasivante.

El picado es un tipo de ataque extremadamente peligroso que afecta a pequeñas áreas de la superficie del metal. Se producen cavidades o *pits* donde la velocidad de disolución es entre  $10^4$  y  $10^6$  veces superior a la del resto de la superficie, la cual permanece pasivada. Este fenómeno ocurre cuando en el medio se encuentran ciertos aniones “agresivos”, de los cuales los halogenuros son los más comunes. Además existe otro factor determinante para que el fenómeno de picado ocurra y es que el potencial del sistema metal-solución debe ser superior a un determinado potencial, denominado *potencial de picado*  $E_p$ . Este potencial depende de la composición de la aleación, del anión agresivo y de su concentración en la solución, de la temperatura, etc.

El ataque intergranular consiste en la disolución selectiva de los límites de grano debido a que éstos son mucho más reactivos que la matriz y ocasiona la desintegración del material o la pérdida de sus propiedades mecánicas. La causa del fenómeno está asociada a cambios estructurales que ocurren en los límites de grano y en las zonas próximas a los mismos cuando ciertas aleaciones son sometidas a determinados tratamientos térmicos. En esas condiciones se producen en los límites de grano efectos de precipitación o de segregación de soluto suficientemente importante como para producir modificaciones en la concentración de solutos en la matriz adyacente. Cuando las propiedades electroquímicas de dicha zonas (precipitados, segregados o zonas deficientes en soluto) son distintas a las de la matriz, el material se ataca selectivamente en los bordes de grano.

La corrosión en rendijas o *crevice corrosion* es otro caso de corrosión localizada donde la mayor parte de la superficie está pasivada. El fenómeno ocurre en presencia de aberturas estrechas, hendiduras o de pequeños espacios entre dos componentes metálicos que contienen el líquido corrosivo.

Finalmente, cabe destacar la corrosión fatiga, íntimamente relacionada con la corrosión bajo tensión dado que al igual que esta última requiere simultáneamente de un medio agresivo y de tensiones mecánicas. Si bien en la corrosión fatiga los esfuerzos son cíclicos, también dan lugar a la propagación de fisuras que rápidamente reducen la sección efectiva del material.

Los distintos tipos de corrosión localizada que se han descripto dependen de numerosas variables y tienen características propias; sin embargo comparten el hecho de que en todos ellos la corrosión se localiza en pequeñas cavidades (fisuras, picaduras o hendiduras) donde el acceso del electrólito está restringido, determinando que la composición del mismo dentro de dichas cavidades sea distinta a la del seno de la solución.

### 1.2.3. Métodos experimentales empleados en el estudio de la corrosión bajo tensión

Las diversas técnicas que existen para evaluar la susceptibilidad de un metal o aleación a la corrosión bajo tensión en un determinado medio, pueden clasificarse según la geometría de las probetas [Galvele y Duffo, 1995]:

i) Probetas sin entalladuras

a) Con deformación impuesta:

Consiste en inducir tensiones de tracción en la superficie convexa de un espécimen doblado en forma de U. El ensayo se debe realizar en condiciones de elasticidad y las variables que por lo general se determinan son el tiempo para el cual aparecen fisuras visibles, habitualmente observadas con instrumentos ópticos, o el tiempo de fractura. Si bien este método es el más antiguo y sencillo adolece de serias limitaciones: resulta difícil determinar el grado de deformación impuesto y por ende la tensión resultante; las tensiones se relajan de manera indeterminada al propagarse la fisura; el tiempo de duración de los ensayos es limitado, por lo que no es posible asegurar que una probeta que no se fractura en un lapso de tiempo, no lo hubiese hecho un tiempo después de terminar el ensayo; por último, el tiempo de fractura de la probeta es la suma de los tiempos de inducción y el tiempo de propagación y este tipo de ensayos no permite discernirlos.

b) Bajo carga constante:

Incluye probetas planas tensionadas axialmente a carga constante, aquellas flexionadas mediante la aplicación de fuerzas laterales, probetas que se tensionan usando anillos "C" y probetas que se abren por medio de una cuña. En todos estos casos la tensión aplicada corresponde a la zona elástica del material. Se determina el tiempo de fractura de la probeta en función de la tensión mecánica aplicada. A partir de estos ensayos se puede determinar la máxima tensión que puede soportar un material sin sufrir corrosión bajo tensión y evaluar la influencia de las propiedades metalúrgicas de la aleación así como la composición del medio sobre la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión. Sin embargo, desde el punto de vista del estudio de los mecanismos intervinientes, este método de ensayo adolece de las mismas limitaciones que el anterior.

c) Sometidas a velocidad de deformación constante:

El método consiste en deformar en tracción lentamente el espécimen a velocidad constante. Se utilizan tanto alambres como probetas planas o cilíndricas del material en un medio corrosivo dado y bajo determinadas condiciones experimentales de temperatura, pH, potencial de electrodo, etc. En este tipo de ensayo se evita la incerteza en el tiempo de iniciación de la fisuración, dado que, si el material se encuentra recubierto por un óxido u otro compuesto protector más frágil que el

material base, al iniciarse la tracción dicho recubrimiento se romperá y dejará metal desnudo a la acción del medio. Otra ventaja de este método es que la probeta finalmente termina fracturándose, ya sea a través de un corte dúctil (en ausencia de susceptibilidad a la corrosión bajo tensión), a través de un corte frágil con escasa o nula deformación a la ruptura (cuando hay alta susceptibilidad a la corrosión bajo tensión) o por una mezcla de ambos cuando el material es susceptible a la corrosión bajo tensión pero termina rompiendo por sobrecarga. Como variables a determinar se emplean el tiempo a la fractura, medidas de la ductilidad, tales como la reducción porcentual de la sección o el porcentaje de elongación a la ruptura, carga a la ruptura, área o porcentaje de ruptura frágil y velocidad de propagación de fisuras (longitud de la fisura más larga dividida el tiempo de fractura). En la figura 1.6 se representan las curvas de carga-deformación para un acero al manganeso en un medio inerte y en un medio donde sufre corrosión bajo tensión. Puede observarse la disminución tanto de la tensión como de la elongación a la ruptura en el medio corrosivo.

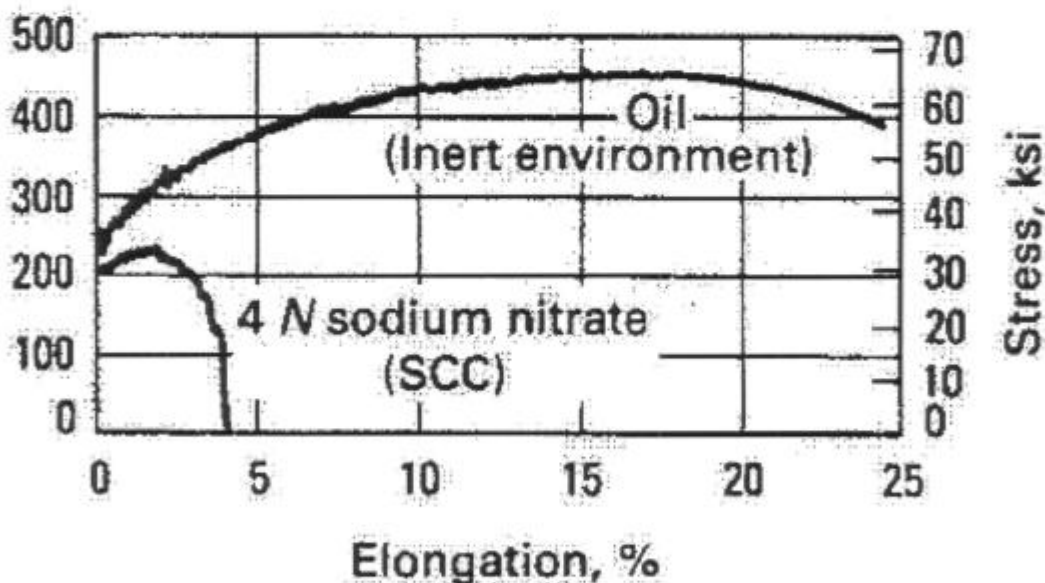


Figura 1.6. Curvas tensión-deformación para un acero al manganeso en aceite (medio inerte) y en solución  $\text{NaNO}_3$  4N a ebullición [Jones R., 1992]

ii) Probetas con entalladuras

a) Ensayos de fractomecánica:

Se sabe que la corrosión bajo tensión se presenta sólo si existe una componente de tracción efectiva actuando sobre el material. El problema radica en establecer la

relación entre la tensión real aplicada y la tensión necesaria para provocar la corrosión bajo tensiones. Una fisura que avanza con una dada velocidad actúa como un intensificador de tensiones y, por lo tanto, la tensión macroscópica aplicada no es una variable que refleje realmente el campo de tensiones en la punta de la fisura. La utilización de especímenes de geometría adecuada permite aplicar los conceptos de la mecánica de fractura para conocer el campo de tensiones existente en el vértice de una fisura en avance. En este tipo de ensayos el objetivo es determinar la velocidad de propagación de fisuras en función del parámetro  $K_I$ , que es el factor de intensidad de tensiones. Este parámetro se calcula según la expresión:

$$K_I = \alpha \sigma \sqrt{a} \quad (1.1)$$

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

El mismo material expuesto a un medio corrosivo específico que produce la propagación de la fisura, se fractura para un valor de  $K_I$  inferior al valor crítico  $K_{IC}$ . Este nuevo valor crítico  $K_{ISCC}$  es el factor de intensidad de tensiones para la corrosión bajo tensiones y es función del medio corrosivo. Estos conceptos están ejemplificados en la figura 1.7.

Para bajas intensidades de tensiones, la velocidad de propagación de fisuras crece rápidamente con  $K_I$  (zona I), luego existe una región donde la velocidad de propagación de fisuras es independiente de  $K_I$  (zona II), y finalmente, existe una zona donde la velocidad de propagación es nuevamente dependiente de  $K_I$  y aumenta abruptamente para valores cercanos a  $K_{IC}$  (zona III). Cuando el factor intensidad de tensiones es inferior a  $K_{ISCC}$  no se observa propagación de fisuras. Como ya se mencionó anteriormente, el proceso global de corrosión bajo tensión está constituido

por una serie de reacciones secuenciales, de las cuales la más lenta es la que controla la velocidad global del fenómeno. Esto explica la existencia del “plateau”, es decir la región en la que la velocidad de propagación de fisuras no depende de las tensiones y está limitada por alguno de los procesos o reacciones intervinientes. La ventaja de este tipo de ensayos es que permite determinar experimentalmente los valores de  $K_{ISCC}$ , indispensables para el diseño de estructuras y selección de materiales.

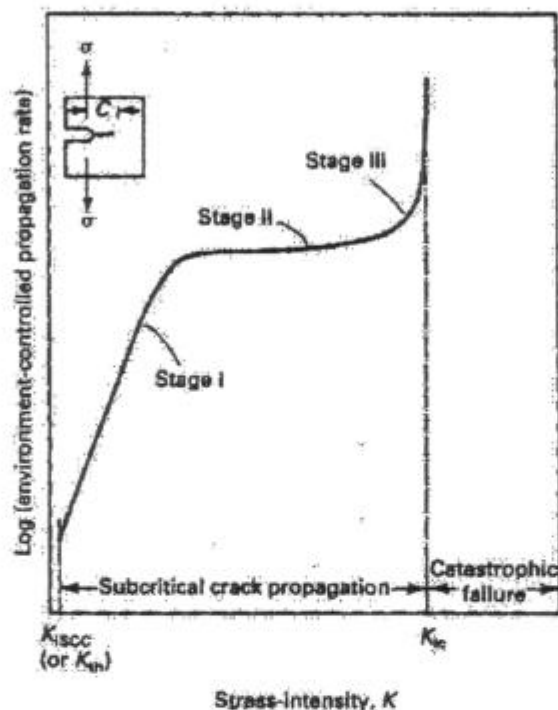


Figura 1.7. Esquema de la relación entre velocidad de propagación de fisuras e intensidad de tensiones.

b) Sometidas a velocidad de deformación constante:

Se trata del mismo tipo de ensayo descrito en i) parte c), con la diferencia de que las probetas utilizadas son del tipo fractomecánico con entalladura previa.

#### 1.2.4. Factores que influyen en la corrosión bajo tensión

##### *1.2.4.1. Tensiones mecánicas*

Para que exista corrosión bajo tensión, debe haber una componente efectiva de tracción actuando sobre el material. Cuando existen tensiones residuales debidas a

tratamientos térmicos o deformaciones es sólo la componente de tracción la que induce corrosión bajo tensión. Cuando se realizan ensayos a carga constante, se puede determinar la relación entre el tiempo de fractura y la tensión aplicada. En muchos sistemas se encontró que para probetas traccionadas uniaxialmente bajo carga constante, la relación entre tiempo de fractura  $t_F$  y tensión nominal aplicada  $\sigma_F$  es exponencial:

$$\sigma_F = A \log t_F + B \tag{1.2}$$

donde las constantes A y B dependen del material y de las condiciones experimentales, tales como potencial o pH. Además, pareciera que existe un valor de tensión por debajo del cual no hay fractura, pero debemos recordar que esto es discutible debido a la duración limitada de los ensayos. Cuando se llevan a cabo ensayos de fractomecánica el efecto de las tensiones externas aplicadas se pone de manifiesto en el valor de intensidad de tensiones K (que a su vez tiene implícito el valor de la longitud de la fisura). Así en la figura 1.8 se muestran las velocidades de propagación de fisuras del Zircaloy-4 en solución KBr 1M + Br<sub>2</sub> 0,25M al potencial de corrosión a 23°C. Se observa que la velocidad de propagación de fisuras tiene un comportamiento similar al descrito en la figura 1.7, poniéndose de manifiesto la influencia de las tensiones externas sobre la susceptibilidad al fenómeno.

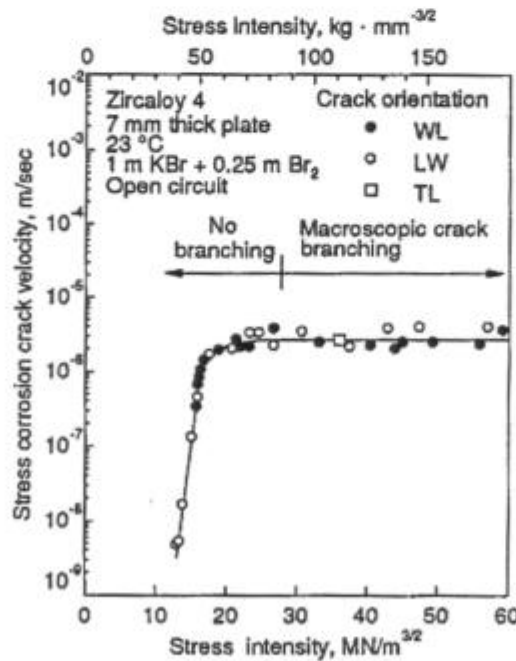


Figura 1.8. Efecto del factor intensidad de tensiones sobre la velocidad de propagación de fisuras de Zircaloy-4 en KBr 1M + Br<sub>2</sub> 0,25M [Jones R., 1992].

#### 1.2.4.2. Medio corrosivo

El fenómeno de corrosión bajo tensión para una aleación dada se ha observado en un número creciente de medios corrosivos. Sin embargo, es importante destacar que en todos los casos se deben dar ciertas condiciones para que se produzca la propagación de fisuras. Esto significa que las velocidades de las reacciones que se producen en la punta de la fisura deben ser algunos órdenes de magnitud superiores a las velocidades de las reacciones que se producen sobre la superficie lateral de las mismas y la superficie del metal; de lo contrario se tendrían condiciones de corrosión localizada. Es decir que sobre la superficie debe dominar la cinética de repasivación, que permita la formación de una película protectora cuando ésta se rompe por efecto de la deformación.

##### 1.2.4.2.a. Efecto de los aniones

Existen aniones que ocasionan la rotura localizada de la pasividad, como los haluros, y en especial los cloruros, en aceros inoxidable, aleaciones de aluminio y de titanio en soluciones acuosas neutras. A excepción de las aleaciones de titanio, dichas aleaciones son susceptibles a la corrosión bajo tensión en el mismo ámbito de potenciales en que ocurre la ruptura de la pasividad por picado. Por otro lado existen aniones que retardan la pasivación. En el caso de aleaciones con menor resistencia a la corrosión generalizada, como son los aceros de bajo contenido de carbono, la película pasivante se puede formar a determinados valores de potencial y aniones tales como el nitrato, oxhidrilo o carbonato reducen la velocidad de formación de la película cuando ésta se rompe por acción mecánica. En la figura 1.9. se muestra cómo influye la concentración del catión  $Ag^+$  en la corrosión bajo tensión de diversas aleaciones de Ag-Cd en soluciones de  $AgNO_3 + NaNO_3$ .

##### 1.2.4.2.b. Efecto de los cationes

Su acción se ejerce de manera indirecta, por ejemplo, a través de variaciones del pH o del potencial de corrosión. También pueden influir dando lugar a la formación de especies complejas solubles. En particular, el efecto del ion  $H^+$  puede tener gran influencia en medios deaireados modificando el potencial de corrosión por tratarse de una especie reducible. Además, como puede reducirse a hidrógeno atómico, adsorberse y difundir en muchos

metales a temperatura ambiente, ciertos casos de corrosión bajo tensión se explican como procesos de fragilización por hidrógeno.

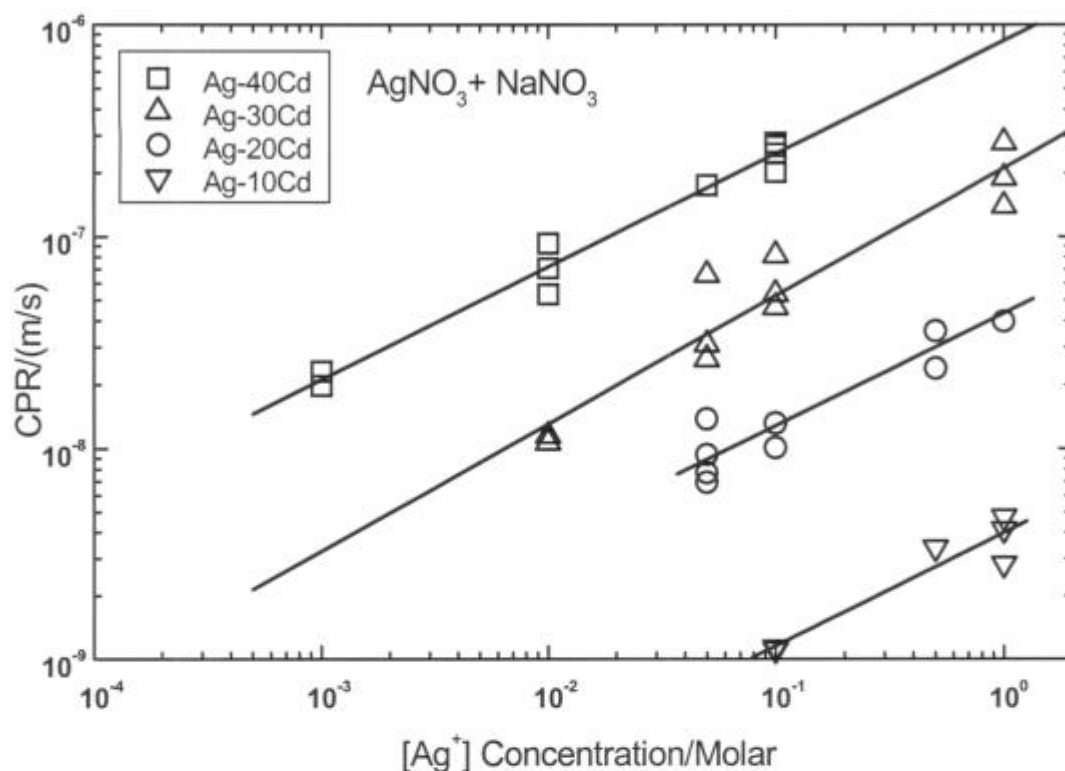


Figura 1.9. Efecto de la concentración de  $Ag^+$  en la corrosión bajo tensión de aleaciones de Ag-Cd en soluciones de  $AgNO_3 + NaNO_3$  [Montoto *et al.*, 2001].

#### 1.2.4.2.c. Otros factores

Cabe mencionar la influencia del oxígeno y del  $H_2O_2$ , que conducen a la modificación del potencial de corrosión, por ser especies reducibles. También la temperatura juega un papel preponderante en el fenómeno de corrosión bajo tensión (figura 1.10). Finalmente, es importante notar que no es necesaria para la ocurrencia de corrosión bajo tensión la presencia de altas concentraciones de las especies químicas agresivas, ya que se conocen sistemas en los que cantidades tan bajas como partes por millón de especies agresivas, pueden inducir el fenómeno.

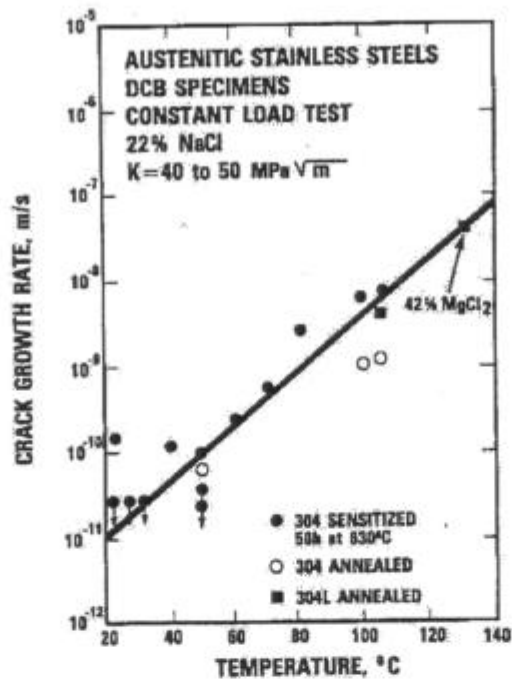


Figura 1.10. Efecto de la temperatura sobre la velocidad de propagación de fisuras en aceros inoxidable austeníticos en solución de cloruro de sodio [Jones R., 1992].

#### 1.2.4.3. Variables metalúrgicas

La composición de la aleación es un factor de vital importancia para la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión. Como ejemplo podemos citar el caso de los aceros inoxidable en soluciones de cloruro a altas temperaturas [Fontana, 1986]. En este caso se encuentra que cuando el contenido de Ni del acero está comprendido entre 8 y 12%, la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión es máxima y que ésta disminuye notablemente cuando el contenido de Ni se incrementa por encima del 32% (Inconeles) o disminuye por debajo del 5% (AISI 326 o 329). La presencia de inclusiones y precipitados también debe ser tenida en cuenta, ya que pueden originar picaduras que luego actúan como intensificadores de tensiones dando origen a la corrosión bajo tensión.

En algunos sistemas, la existencia de impurezas segregadas en el límite de grano produce corrosión bajo tensión intergranular. Sin embargo, también los metales puros sufren el fenómeno; tal es el caso del cobre de alta pureza en soluciones de nitrito [Pednekar *et al.*, 1979] y en atmósferas de argón contaminadas con CuCl [Bianchi y Galvele, 1987].

Para una dada aleación, cambios en la estructura cristalina o el tamaño de grano hacen que el comportamiento frente a la corrosión bajo tensión sea distinto. Como ejemplos podemos citar a los aceros inoxidable ferríticos (bcc), los cuales son más resistentes a la corrosión bajo tensión en soluciones acuosas de cloruro que los aceros inoxidable austeníticos (fcc) [Galvele, 1995]. Por otra parte, y en forma general, cuanto menor es el tamaño de grano, mayor es la resistencia al fenómeno, dado que es necesaria una mayor tensión para producir la fractura del metal.

Las propiedades mecánicas del material también tienen influencia sobre la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión. Por ejemplo en la figura 1.11 se observa la relación existente entre velocidad de propagación de fisuras y el límite de fluencia de aceros para rotores de turbinas, ensayados en agua a intensidades de tensiones comprendidas entre 40 y 80 MN.m<sup>-3/2</sup>. Se puede apreciar que la velocidad de propagación de fisuras aumenta conforme se incrementa el límite de fluencia para las tres temperaturas ensayadas [Magdowski y Speidel, 1988].

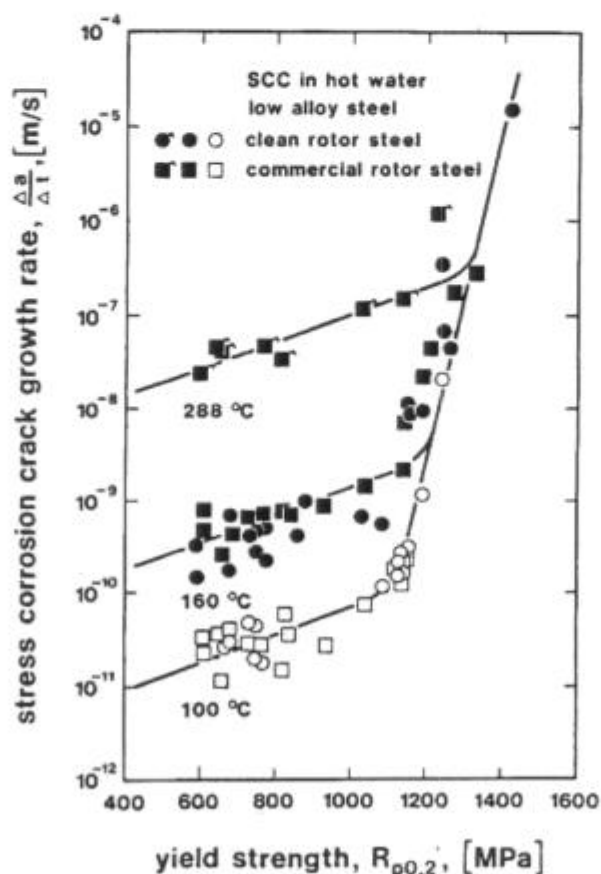


Figura 1.11. Velocidad de propagación de fisuras en función del límite de fluencia del material [Magdowski y Speidel, 1988].

En algunos materiales se ha encontrado que la textura del metal o aleación también tiene efecto sobre la corrosión bajo tensión [Knorr y Pelloux, 1982]. Por ejemplo, es bien conocido el caso de los tubos de Zircaloy utilizados como vainas de elementos combustibles de centrales nucleares. En este caso la textura de la superficie del material modifica significativamente la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión. Smith [1980] ha sugerido que aumentando la densidad de polos basales en la dirección radial sobre la superficie, hasta una profundidad de aproximadamente 30  $\mu\text{m}$ , se logran efectos significativamente beneficiosos. Kubo *et al.* [1985] también encontraron que la orientación cristalográfica de granos individuales tiene efecto sobre la iniciación de fisuras por corrosión bajo tensión de circonio y aleaciones en atmósferas de yodo; favoreciéndose la iniciación de la fisuración en los bordes de grano en los cuales la diferencia de orientaciones cristalográficas entre granos adyacentes es grande.

Los tratamientos térmicos, como ser la sensibilización de los aceros inoxidables austeníticos y la precipitación en aleaciones termotratables de aluminio también pueden alterar la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión.

Finalmente, en la mayoría de los casos se observa que el trabajado en frío aumenta la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión. Como ejemplo tenemos el caso de las aleaciones de Al-Mg con contenidos de Mg superiores al 6% [Galvele, 1995]. Estas aleaciones recocidas no se fisuran en soluciones acuosas de cloruro, pero en cambio el tiempo de fractura disminuye al aumentar el porcentaje de trabajado en frío. Por otro lado existe la situación inversa. Ciertos aceros de bajo contenido de carbono se tornan inmunes a la corrosión bajo tensión en soluciones de nitratos a ebullición cuando son laminados en frío [Cragolino, 1975].

#### 1.2.4.4. Variables electroquímicas

Naturalmente todos los sistemas en los que se observa corrosión bajo tensión en situaciones normales de servicio se encuentran al potencial de corrosión. Sin embargo, el potencial de corrosión para un material dado depende de la concentración de aniones, protones y otras especies reducibles, y puede tornarse inestable dadas las condiciones de no equilibrio existentes en el sistema. Un problema grave es la variación de dicho potencial con la presencia de especies contaminantes en la solución, que puede hacer que un sistema inmune

a la corrosión bajo tensión se torne susceptible a la misma. Este tipo de problemas llevó al agregado de especies oxidantes al medio corrosivo, a fin de realizar ensayos a potenciales de corrosión en los cuales la aleación sea susceptible a la corrosión bajo tensión. Claro que esto es posible sólo en algunos medios específicos.

Otra forma de modificar el potencial de corrosión del metal en el medio es mediante la aplicación de corrientes anódicas o catódicas. En general se encuentra que la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión depende de las corrientes aplicadas. Por ejemplo, la susceptibilidad del acero inoxidable 18/8 en solución de  $MgCl_2$  a ebullición, medida a través del tiempo de fractura, aumenta con la aplicación de corrientes anódicas. En el caso de los aceros martensíticos en soluciones acuosas de cloruro dicha susceptibilidad aumenta tanto con corrientes anódicas como catódicas [Cragolino, 1975].

Las técnicas galvanostáticas tienen la desventaja de que no permiten una correlación entre la susceptibilidad al fenómeno y las características de la curva de polarización, ya que no se controla el potencial. Utilizando técnicas potencioestáticas, es decir controlando el potencial de electrodo, se puede definir para muchos sistemas los rangos de potencial en los cuales se presenta el fenómeno de corrosión bajo tensión. En la figura 1.12 se representa la variación de la velocidad de propagación de fisuras de latón en nitrito en función del potencial a diferentes velocidades de deformación.

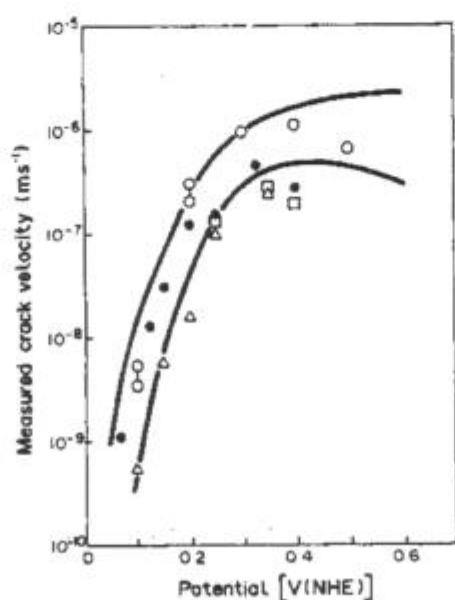


Figura 1.12. Velocidad de propagación de fisuras en función del potencial aplicado para  $\alpha$ -latón en soluciones de nitrito [Alvarez *et al.*, 1984].

### 1.2.5. Mecanismos de corrosión bajo tensión

Si bien el estudio de la corrosión bajo tensión de polímeros recién está en sus comienzos y el mecanismo de corrosión bajo tensión de vidrios está prácticamente explicado, el fenómeno de corrosión bajo tensión en metales aún no ha sido satisfactoriamente aclarado, a pesar de ser un tema de intensos estudios desde hace casi 150 años [Galvele 2001] y el problema radica en que no se sabe qué es lo que está ocurriendo a nivel atómico en el fondo de la fisura. Se espera, por lo tanto, que aparezca la técnica experimental que responda a esta pregunta, o el modelo computacional lo suficientemente sofisticado como para proveer esta información.

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

$$t_F = f(E, Med, T, C_A, \sigma, \dots) \quad (1.3)$$

donde  $t_F$  es la suma del tiempo de iniciación o de inducción ( $t_i$ ) y el tiempo de propagación ( $t_p$ ):

$$t_F = t_i + t_p \quad (1.4)$$

Según Cragnolino *et al.* [2001], en muchos casos de corrosión bajo tensión existe evidencia indirecta de que la etapa de iniciación es el término dominante en la vida de un

componente. Sin embargo, esta etapa de iniciación no ha sido demasiado estudiada, principalmente debido a la dificultad experimental que implica detectar la nucleación de pequeñas fisuras. Uno de los intentos de modelar la iniciación de la fisuración se debe a Hagn [1984], quien usando los conceptos de fractomecánica lineal-elástica (FMLE) calculó la longitud de fisura crítica necesaria para la propagación, pero en dicho trabajo no se consideraron los factores electroquímicos ni ambientales. Ranjan y Buck [1985] quien sí incluyó los factores electroquímicos, empleó un modelo de “crack tip opening displacement” basándose en los conceptos de FMLE y, asumiendo un proceso de disolución anódica para la iniciación de la fisuración, encontró la siguiente expresión para el tiempo de iniciación:

$$t_i = \frac{K_{ISCC}^2}{\pi B(\sigma^2 - \sigma_o^2)} \exp\left(\frac{-\beta F(E - E_{corr})}{RT}\right) \quad (1.5)$$

donde  $K_{ISCC}$  es el valor crítico de intensidad de tensiones para la corrosión bajo tensión,  $\sigma$  es la tensión aplicada,  $\sigma_o$  es la tensión necesaria para cerrar el núcleo de la fisura,  $\beta$  es el coeficiente de transferencia para la reacción anódica,  $E$  es el potencial,  $F$  es la constante de Faraday y  $B$  está dado por:

$$B = \left(\frac{M}{zF\rho}\right) i_{corr} \quad (1.6)$$

donde  $M$  es el peso atómico,  $\rho$  la densidad e  $i_{corr}$  la densidad de corriente de corrosión. Si bien este modelo da una expresión analítica entre  $t_i$  y las variables mecánicas ( $\sigma$ ) y electroquímicas ( $E$ ), existen discrepancias entre los valores de  $B$  y  $\beta$  obtenidos de las curvas de densidad de corriente versus potencial y los calculados a partir de las ecuaciones (1.5) y (1.6). Estas discrepancias se deben, fundamentalmente a la limitación de la FMLE aplicada a pequeñas fisuras.

Por otro lado, los modelos desarrollados para explicar la etapa de propagación son numerosos. Un modelo de este tipo debe ser capaz de predecir la velocidad de propagación de fisuras ( $V_p$ ) como función de todas las variables ya mencionadas:

$$V_p = f(E, Med, T, vac, C_A, disl, \sigma, \dots) \quad (1.7)$$

### 1.2.5.1. Fragilización por hidrógeno

Numerosos autores han propuesto que la apariencia frágil de las fracturas por corrosión bajo tensión puede ser explicadas por un mecanismo de fragilización por hidrógeno. Se asume que el hidrógeno penetra en el material y actúa debilitando los enlaces interatómicos en una región próxima al vértice de la fisura (figura 1.13).

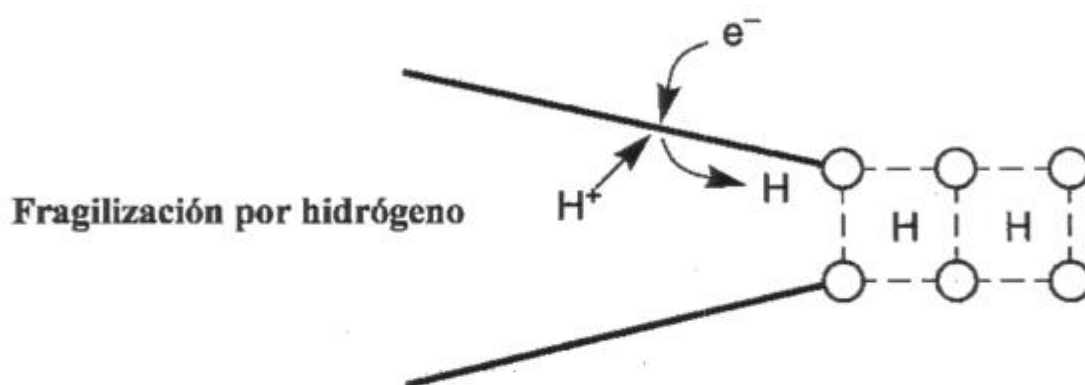


Figura 1. 13. Mecanismo de fragilización por hidrógeno.

Desafortunadamente, esta sencilla explicación es difícil de sostener en algunos casos. Se ha encontrado que abundante formación de hidrógeno por aplicación de un potencial catódico y su posterior ingreso en la red metálica han ocasionado la detención de una fisura en avance en aleaciones dúctiles (Jones D., 1996). Sin embargo, este mecanismo es en general aceptado como el paso controlante de fractura de aleaciones menos dúctiles y endurecidas.

### 1.2.5.2. Modelo de disolución de escalones de deslizamiento

Básicamente, este modelo postula que el arribo de los escalones de deslizamiento a la superficie del material produce la ruptura de la película protectora, ya sea en el proceso de iniciación de la fisuración o de propagación de la misma. Como resultado de esta ruptura ocurre un transiente de disolución del metal desnudo que consume determinada cantidad de metal (figura 1.14). La magnitud de la disolución dependerá de la velocidad de repasivación, es decir, de la reformación de la capa protectora, que será función de diversos parámetros tales como pH, contenido de aleantes, potencial aplicado, etc. Este modelo requiere de una velocidad de repasivación intermedia, que no sea muy lenta para evitar la corrosión generalizada ni muy rápida de forma que no alcance el tiempo para la disolución. Una vez

iniciada la fisuración, el arribo de subsiguientes escalones de deslizamiento a la punta de la fisura, permitirá que el proceso continúe.

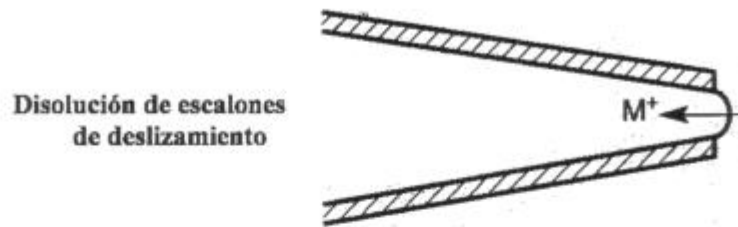


Figura 1.14. Mecanismo de disolución de escalones de deslizamiento.

Este modelo, en su versión más simple, permite calcular la velocidad de propagación de fisuras a partir de la Ley de Faraday:

$$V_p = \frac{M}{zF\delta} i_{tip} \quad (1.8)$$

donde  $i_{tip}$  es la densidad de corriente en el vértice de la fisura que se asume es metal desnudo,  $\delta$  es la densidad del metal y  $z$  el número de electrones intercambiados durante la disolución. Este modelo adolece de algunas fallas, a saber: a) según este modelo es necesaria una velocidad de repasivación intermedia para que la fisura se propague, sin embargo, Carranza y Galvele [1988a y b] encontraron que no hay una velocidad de repasivación intermedia que conduzca a la corrosión bajo tensión; b) la segunda objeción está relacionada con la morfología de las fisuras, dado que este modelo conduce a valores más bajos de la relación entre la profundidad y el ancho de la fisura que los medidos experimentalmente [Galvele, 1988] y c) en algunos sistemas los valores de velocidad de propagación predichos son varios órdenes de magnitud menores a los medidos experimentalmente [Galvele, 1988 y Duffó *et al.*, 1988].

#### 1.2.5.3. Modelo de fractura frágil inducida por una película

Las altas velocidades de propagación de fisuras observadas en algunos casos de fisuración transgranular, así como la aparente naturaleza discontinua del avance de la fisura (debido a la presencia de marcas de detención (“*arrest marks*”) en la superficie de fractura y

la existencia de pulsos de emisión acústica) no pueden ser explicados mediante un modelo de disolución anódica. Este hecho llevó al desarrollo de un mecanismo de “cleavage” (fisura que se produce en forma instantánea) inducido por el medio. Sieradzki y Newman [1985] desarrollaron el siguiente concepto: las fisuras se inician sobre una delgada película frágil formada por reacción anódica entre el material y el medio. Las tensiones producen la ruptura de esta película frágil permitiendo que la fisura avance por “cleavage” a una determinada velocidad crítica y pueda penetrar unos micrones en el sustrato dúctil hasta ser detenida. La película superficial se forma nuevamente en la punta de la fisura y cuando se vuelve a romper la fisuración avanza otra pequeña distancia (figura 1.15).

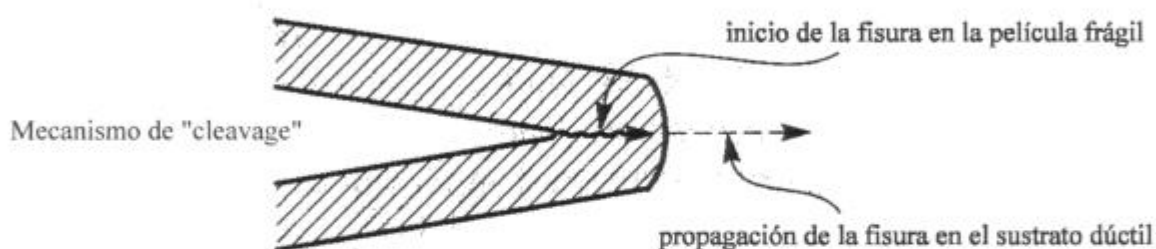


Figura 1.15. Mecanismo de fractura frágil inducida por una película.

Si bien cálculos a nivel atómico y simulaciones computacionales se han presentado a favor de este modelo, existen numerosas objeciones al mismo. En primer lugar hay que destacar que este modelo no establece una expresión cuantitativa entre las variables involucradas que permita predecir la velocidad de propagación de fisuras y que sea susceptible de verificación. Más aun, el mecanismo no permite determinar *a priori* si un dado material en un determinado medio formará una película que induzca “cleavage”; además este mecanismo sólo daría una explicación de la corrosión bajo tensión transgranular y se necesitaría otro mecanismo para la fisuración intergranular.

#### 1.2.5.4. Modelo de movilidad superficial

Este modelo fue propuesto por Galvele [1986 y 1987] y se aplica tanto a casos de corrosión bajo tensión, como fragilización por metal líquido y fragilización por hidrógeno en el caso de sistemas que no forman hidruros, dado que se trata de fenómenos similares a nivel atómico. Se postula que el avance de las fisuras ocurre por la captura de vacancias en el vértice de la fisura en tensión. La presencia de una fisura en una red tensionada en tracción hace que la misma actúe como concentrador de tensiones, incrementando localmente el valor

de equilibrio de la concentración de vacancias. Se produce así un gradiente de concentración de vacancias entre la zona tensionada, que tiene un déficit de vacancias y la zona no tensionada, donde la concentración de vacancias es la del equilibrio. Este gradiente de concentración de vacancias hace que las mismas migren hacia el fondo de la fisura (o que los ad-átomos se muevan en la dirección contraria) y permite el avance a nivel atómico de la misma (figura 1.16).

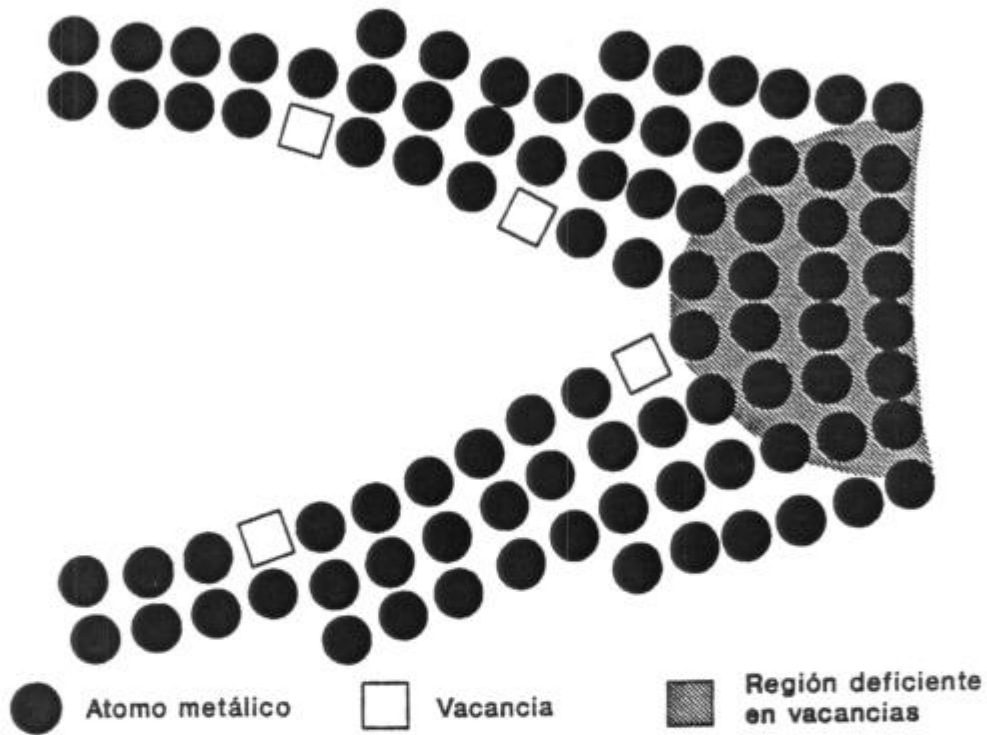


Figura 1.16. Mecanismo de movilidad superficial.

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

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

$$V_p = \frac{D_s}{L} \left( \exp\left(\frac{\sigma a^3}{KT}\right) - 1 \right) \quad (1.9)$$

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

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

$$D_s = 740 \times 10^{-4} \exp\left(-\frac{30 T_m}{RT}\right) + 0,014 \times 10^{-4} \exp\left(-\frac{13 T_m}{RT}\right) \quad (1.10)$$

donde  $R$  es la constante de los gases,  $T$  la temperatura en K y  $T_m$  el punto de fusión del metal en K. Se han encontrado fuertes desviaciones de este comportamiento en presencia de contaminantes; sin embargo, Rhead [1970] quien estudió sistemáticamente este fenómeno encontró que la ecuación (1.10) sigue siendo válida si  $T_m$  es el punto de fusión del compuesto superficial (contaminante).

Algunos casos de corrosión bajo tensión se han observado en sistemas donde no se forman compuestos superficiales por la acción del medio. Por ejemplo, se puede citar el caso de las aleaciones de Ag-Cd en soluciones de nitrato de plata y en soluciones de perclorato de plata [Montoto *et al.*, 1994 y 2001] y en aleaciones de Cu-Zn en soluciones de nitrato cúprico [Giordano, 1997]. En estos casos se encontró que la velocidad de propagación de fisuras se incrementa con el aumento de la concentración del catión del metal más noble en la solución y del contenido del metal menos noble en la aleación. Se concluye que la densidad de corriente de intercambio ( $i_0$ ) juega un papel preponderante. Galvele y Duffo [1997] desarrollaron una expresión que correlaciona  $D_s$  con  $i_0$ :

$$D_s = \frac{i_o \cdot N_A \cdot AF \cdot n^2 \cdot a^4}{6 \cdot F} \quad (1.11)$$

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

De esta manera es posible conocer el valor de  $D_s$  para cada caso particular. Una vez hallado el valor de  $D_s$  se puede calcular la velocidad de propagación de fisuras a través de la ecuación (1.9). En los casos en los que se forma un compuesto superficial, el valor de  $D_s$  estará dado por la expresión (1.10); de la misma se desprende que compuestos de bajo punto de fusión inducirán un alto coeficiente de autodifusión superficial, favoreciendo así la movilidad de las vacancias y favoreciendo la corrosión bajo tensión. Por otra parte, compuestos con alto punto de fusión inhibirán la corrosión bajo tensión. La gran ventaja de este modelo es que permite predecir en qué sistema existirá corrosión bajo tensión. Para un dado metal o aleación, con el valor del punto de fusión de los contaminantes que pueden formarse sobre ellos en presencia de determinados medios y tomando como límite de seguridad una velocidad de propagación de fisuras del orden de  $10^{-11} \text{ m/s}$ , se podrá conocer cuales son los compuestos peligrosos para la corrosión bajo tensión [Galvele, 1987].

Desde que se postuló este modelo en 1987, los resultados de una gran cantidad de trabajo experimental realizado en el laboratorio de corrosión de la CNEA, así como datos tomados de la bibliografía, coinciden con las predicciones del modelo de movilidad superficial. Por ejemplo Bianchi y Galvele [1987 y 1994] hallaron que el cobre de alta pureza se fisura en argón contaminado con  $CuCl$  a  $200^\circ \text{ C}$ , donde previamente se había medido una alta movilidad superficial. Duffo y Galvele [1988, 1990a, 1990b, 1993a y 1993b] y Duffo [1990] hallaron que las aleaciones de plata sufren corrosión bajo tensión en una gran variedad de medios únicamente cuando se forman sobre su superficie compuestos de bajo punto de fusión. Además las velocidades de propagación medidas son similares a las predichas por el modelo. El acero inoxidable AISI 304 en soluciones de cloruro de magnesio sufre una transición de fisuración intergranular a transgranular dependiendo del potencial. Dicho fenómeno fue explicado por Manfredi *et al.* [1987] utilizando este mecanismo. Duffo *et al.* [1988] encontraron que la dependencia con la temperatura de la velocidad de propagación de

fisuras para el acero inoxidable AISI 304 en soluciones de cloruro de litio era similar a la predicha por el mecanismo. Mediante este modelo también fue posible interpretar la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión del  $\alpha$ -latón en soluciones de fosfato, trifosfato y pirofosfato [Rebak y Galvele, 1989]. Datos de propagación de fisuras en aceros para álabes de turbinas tomados de la bibliografía fueron analizados por Galvele [1990], quien encontró que dichos datos pueden ser interpretados en base al mecanismo de movilidad superficial.

Más recientemente, Giordano *et al.* [1997] y Montoto *et al.* [2001] encontraron que en sistemas que sufren corrosión bajo tensión y donde no se forma un compuesto superficial, la velocidad de propagación de fisuras es proporcional a la corriente de intercambio tal como lo predicen las ecuaciones (1.11) y (1.9). Serebrinsky *et al.* [1999] y Serebrinsky [2000] estudiaron el efecto de la velocidad de deformación sobre la velocidad de propagación de fisuras en numerosos sistemas y los resultados fueron explicados a través de este mecanismo. Por último, Alvarez *et al.* [2000] estudiaron la corrosión bajo tensión de monocristales de Ag-Au en diversos medios y hallaron que la variación de la velocidad de propagación de fisuras con el potencial es una consecuencia de cambios en la movilidad superficial de la Ag inducida por el medio; mientras que la variación de la velocidad de propagación de fisuras con la velocidad de deformación está relacionada con cambios en la tensión alcanzada en la punta de la fisura, ambas conclusiones en concordancia con las predicciones del mecanismo de movilidad superficial.

### **1.3- CIRCONIO Y SUS ALEACIONES**

#### 1.3.1. Descubrimiento y abundancia

El nombre circonio (zirconium) proviene del término circón (zircon), el cual pudo haberse originado en la palabra siria *zargono*, que describe el color azulado de ciertas piedras preciosas ahora conocidas como circón. Fue en 1789 cuando Klaproth descubrió la presencia del elemento al analizar un mineral (circón) encontrado en Ceilán. En 1824 el metal fue obtenido por primera vez (aunque no puro), calentando una mezcla de fluoruro de potasio y fluoruro de circonio en un tubo de hierro. El metal puro se aisló por primera vez en 1914 y recién en 1925 van Arkel y de Boer obtuvieron circonio de alta pureza por un método de descomposición de yoduro de circonio que ellos mismos desarrollaron [Weast, 1973/74].

El circonio se encuentra en abundancia en un determinado tipo de estrellas y también ha sido identificado en el sol y en los meteoritos. Análisis de rocas lunares obtenidas durante las misiones Apolo, muestran un sorprendente contenido de óxido de circonio, comparado con las rocas terrestres. El circonio está ampliamente distribuido sobre la superficie de la Tierra, pero no en depósitos de alta concentración. Los minerales más importantes son la badeleyita, una forma de  $ZrO_2$ , y el circón ( $ZrSiO_4$ ). El circón es un mineral que se encuentra casi en todas partes, algunos ejemplos son la caliza granular, en el gneiss, la sienita, el granito, la arenisca y muchos otros minerales, si bien en proporción pequeña, de modo que el circón se encuentra extensamente distribuido en la superficie del planeta. La concentración media del circonio en la corteza terrestre se estima en 220 ppm, teniendo aproximadamente la misma abundancia que el bario (250 ppm) y el cromo (200 ppm).

### 1.3.2. Procesamiento

El circón es un mineral sumamente refractario como lo demuestra su estabilidad geológica; y se descompone únicamente mediante reductores fuertes y a temperaturas altas. Los métodos de obtención del circonio comprenden la reducción carbotérmica, la fusión cáustica, la fusión con fluorosilicato, la cloración y la disociación térmica. El proceso Kroll es el método más común de obtención, en el cual se reduce el vapor de tetracloruro de circonio por medio de magnesio fundido en una atmósfera protectora de argón. La esponja de circonio así producida tiene pureza y ductilidad adecuadas para la mayoría de sus usos. Para las aplicaciones que requieren de un metal extremadamente blando y para estudios de investigación sobre las propiedades del metal puro, puede llevarse a un estado de mayor pureza por medio del proceso de van Arkel-de Boer (barra de yoduro) utilizando un transporte selectivo de vapor [Kirk-Othmer, 1998].

### 1.3.3. Propiedades químicas

El circonio se clasifica en el subgrupo IVA de la tabla periódica junto con los elementos metálicos muy similares a él, titanio y hafnio. Por su configuración electrónica  $(n-1)d^2 ns^2$ , se los clasifica como metales de transición. El circonio forma compuestos anhidros en los que su número de oxidación puede ser 1, 2, 3 o 4, pero en los sistemas acuosos, el circonio es siempre tetravalente. La gran estabilidad de las uniones Zr-O y el elevado número de átomos de oxígeno que pueden coordinarse con el circonio posibilita

entender gran parte de la química de este metal. La existencia de orbitales d no ocupados le permite actuar con números de coordinación 5, 6, 7 y 8, lo que favorece la formación de polímeros y aductos. En general es el átomo central o los átomos centrales de muchos aniones o cationes complejos.

Las características químicas del circonio y del hafnio presentan un alto grado de similitud, pese a la gran diferencia entre los números atómicos del circonio ( $Z=40$ ) y del hafnio ( $Z=72$ ). Esto se debe principalmente al efecto de la contracción lantánida, que ha hecho que los radios, tanto atómicos como iónicos, (1,45 y 0,74 Angstroms para el Zr y el  $Zr^{4+}$ ; 1,44 y 0,75 Angstroms para el Hf y el  $Hf^{4+}$ , respectivamente) sean esencialmente idénticos. La similitud química del circonio y del hafnio está bien ejemplificada por su geoquímica, puesto que el hafnio se encuentra en la naturaleza como fracciones en todos los minerales de circonio en cantidades menores de 1% del contenido de circonio. La separación de los dos elementos es extremadamente difícil, pero actualmente se puede efectuar satisfactoriamente por métodos de intercambio de iones o de fraccionamiento por extracción [Cotton y Wilkinson, 1996].

#### 1.3.4. Propiedades físicas y metalúrgicas del circonio

El circonio es un metal duro, brillante y dúctil, similar en aspecto al acero inoxidable. Por su peso específico (6,574) es más liviano que la mayoría de los materiales estructurales convencionales tales como el acero, el cobre, los latones y el acero inoxidable. Su punto de fusión (1850 °C) le provee una razonable resistencia a la temperatura y buenas propiedades frente al creep.

El circonio en fase  $\alpha$  tiene una estructura hexagonal compacta (hcp) a temperatura ambiente y sufre una transformación alotrópica a una estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc) a aproximadamente 870 °C (fase  $\beta$ ). Pequeñas cantidades de impurezas, especialmente oxígeno, afectan notoriamente la temperatura de transición. El contenido de oxígeno juega un importante papel en la dureza del circonio y por ende debe ser cuidadosamente controlado. Contenidos de oxígeno menores a 1000 ppm bajan la dureza del material por debajo de límites aceptables. El carbono y el silicio son muy poco solubles en circonio aún a temperaturas superiores a 1000 °C y forman compuestos intermetálicos relativamente insensibles a los

tratamientos térmicos. Si bien la mayoría de los elementos e impurezas son solubles en la fase  $\beta$ , son insolubles en la fase  $\alpha$ , donde existen como compuestos intermetálicos.

Los principales aleantes del circonio son el niobio o el estaño, además de pequeñas cantidades de hafnio siempre presentes en el circonio y contenidos de oxígeno adecuados para obtener determinados niveles de dureza. El estaño y el oxígeno estabilizan la fase  $\alpha$ , mientras que el niobio estabiliza la fase  $\beta$ . También se adicionan otros elementos estabilizadores de la fase  $\beta$  como ser hierro, cromo y níquel. Las aleaciones de circonio más comunes son el Zircaloy-2, el Zircaloy-4 (desarrolladas especialmente para mejorar la resistencia a la corrosión del circonio) y el Zr-2,5Nb (desarrollada con el objeto de mejorar la resistencia mecánica del circonio), cuya composición se muestra en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2. Composición química de las principales aleaciones comerciales de circonio.

Aleante	Zircaloy-2	Zircaloy-4	Zr-2,5Nb
Estaño	1,20-1,70%	1,20-1,70%	-
Hierro	0,07-0,20%	0,18-0,24%	-
Cromo	0,05-0,15%	0,07-0,13%	-
Níquel	0,03-0,08%	-	-
Niobio	-	-	2,4-2,8%
Oxígeno	1400 ppm máx.	1400 ppm máx.	900-1300 ppm

Las aleaciones mencionadas tienen microestructuras complejas, especialmente cuando poseen niobio como aleante. Recocidas por debajo de la temperatura de transformación  $\alpha \rightarrow \beta$ , presentan granos equiaxiales de fase  $\alpha$ . Cuando son recocidas en fase  $\beta$  y enfriadas lentamente desarrollan una estructura de Widmanstätten y, en algunos casos, si son enfriadas rápidamente adquieren estructura martensítica. En particular, para el Zircaloy-2 y el Zircaloy-4 la transformación  $\alpha \rightarrow \beta$  ocurre en un ámbito de temperaturas entre 825 y 985 °C.

El circonio en fase  $\alpha$  se deforma por deslizamiento en planos  $|10\bar{1}0|$  en la dirección  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  y sufre maclado bajo la acción de tensiones en la dirección  $\langle 0001 \rangle$  a través de los planos  $|10\bar{1}2|$  y  $|11\bar{2}1|$ . Para direcciones intermedias la deformación será por deslizamiento o maclado, según la orientación y las restricciones impuestas por los demás granos. Por lo tanto

sus propiedades mecánicas son anisotrópicas, característica común en los materiales con estructura hexagonal compacta. Esta conducta anisotrópica debe ser tenida en cuenta cuando se selecciona y procesa el circonio y sus aleaciones.

El trabajado en frío produce una subestructura de dislocaciones que aumentan el límite de fluencia y la resistencia a la tracción del material. Tanto el circonio como el Zircaloy al ser recocidos en el rango de temperatura de 600 a 800° C recristalizan fácilmente y recuperan sus propiedades mecánicas en tiempos muy cortos (aprox. 1 hora).

El oxígeno, el nitrógeno y el hidrógeno intersticiales aumentan los parámetros de red cristalina del circonio. Si bien el hidrógeno al ser el más pequeño modifica levemente el parámetro de red, el problema grave que presenta es su elevada solubilidad a temperaturas superiores a 550 °C y el brusco descenso con la disminución de la temperatura (a 20 °C es del orden de las décimas de ppm y a 550 °C de aproximadamente 800 ppm [Hardie, 1988]). El exceso de hidrógeno precipita como hidruro de circonio con una composición que corresponde aproximadamente a  $ZrH_{1.5}$ . La resistencia a la tracción y la ductilidad se ven severamente afectadas por la precipitación de estos hidruros, dado que son extremadamente frágiles. Estos hidruros en general precipitan como plaquetas principalmente sobre el plano  $|1\bar{1}07|$  y particularmente con enfriamientos lentos el sitio preferido de nucleación son los límites de grano. Para concentraciones de hidrógeno del orden de las 200 ppm, ocurre una importante precipitación de hidruros en los bordes de grano, lo que ocasiona una grave pérdida de las propiedades mecánicas.

#### 1.3.5. Usos del circonio y sus compuestos

El uso más importante se encuentra en la arena para fundición, en la cual se emplea el circón como material básico para moldes, material de recubrimiento sobre los núcleos de los moldes y en las mezclas para compresión.

El óxido de circonio se utiliza en la producción de colores para cerámica y colorantes para la loseta de la cerámica y los accesorios sanitarios. El óxido de circonio incrementa el índice de refracción de algunos vidrios ópticos y se emplea para el endurecimiento por dispersión del platino y el rutenio.

La Itria, o circonias cúbicas estabilizadas con calcio, se emplean con mucha frecuencia como electrólitos sólidos en sensores de oxígeno en los escapes de automotores y de calderas y en pruebas de contenido de oxígeno para el cobre o el hierro fundidos en las fundiciones de estos metales.

Los compuestos llamados circonatos muestran varias propiedades interesantes, como por ejemplo los circonato-titanato de plomo que exhiben propiedades piezoeléctricas y son utilizados en la industria electrónica, entre otras. Los usos de los demás compuestos de circonio provienen primordialmente de la capacidad del circonio para combinarse con los grupos carboxilo para formar compuestos orgánicos insolubles. Algunos de estos compuestos organometálicos son útiles en diversas síntesis; otros funcionan en forma eficaz como catalizadores para polimerización, hidrogenación o isomerización.

El circonio metálico se vende en tres formas: aleaciones de manganeso-silicio, de hierro, de ferrosilicio o aleaciones maestras de magnesio con contenidos de circonio; el circonio metálico comercialmente puro y el circonio metálico puro libre de hafnio para aplicaciones nucleares.

El silicio-manganeso-circonio, el ferrocirconio y el ferrosilicio-circonio (y algo del circonio puro) se emplean en la industria del acero como desoxidantes. El manganeso-circonio se agrega a las aleaciones de magnesio y aluminio para refinación de grano y reforzamiento. La mayoría de las aleaciones de magnesio que se utilizan a elevadas temperaturas contienen circonio.

El circonio puro se utiliza en forma creciente como material resistente a la corrosión para la fabricación de equipos para la industria de procesos químicos y como material de contención para los *pellets* de combustible de óxido de uranio en los reactores de energía nuclear. El circonio es particularmente útil para esta aplicación por su fácil disponibilidad, buena ductilidad, resistencia a daños por radiación, su baja sección eficaz de captura de neutrones térmicas y su excelente resistencia a la corrosión en agua caliente presurizada (hasta 350 °C). Debido a que el hafnio posee una alta sección de captura de neutrones térmicos, para aplicaciones nucleares se utiliza circonio con contenidos de hafnio que no superen el 0,025%. El circonio y las aleaciones de circonio **libres de hafnio** que contienen estaño o niobio se emplean en los reactores nucleares enfriados por agua [Hummel, 1998].

### 1.3.6. Resistencia a la corrosión

El circonio es un metal sumamente activo y con gran afinidad para reaccionar con el oxígeno. Cuando el circonio es expuesto a una atmósfera que contiene oxígeno, se forma sobre su superficie una capa adherente y protectora de óxido. Esta película protectora se forma espontáneamente en aire o en agua a temperatura ambiente y protege al metal base de muchos agentes químicos que son agresivos para otros metales. Por este motivo el circonio es altamente resistente a la corrosión generalizada en muchos medios, tales como agua y vapor, ácidos minerales, álcalis fuertes, ácidos orgánicos, disoluciones salinas y sales fundidas. Tanto el circonio como sus aleaciones son resistentes a la corrosión en medios oxidantes como el aire, el dióxido de carbono, nitrógeno, oxígeno y vapor de agua hasta temperaturas de 400 °C, siempre que no haya halogenuros presentes.

El titanio y algunos metales y aleaciones no ferrosas también forman, como el circonio, una película protectora que les brinda muy buena resistencia a la corrosión. En particular el circonio y el titanio poseen propiedades muy similares en lo que a la resistencia a la corrosión se refiere y son especialmente aptos para ser usados en agua de mar, donde los aceros inoxidable no son adecuados.

El circonio sufre ataque corrosivo en los siguientes medios [Jones R., 1992]: en agua regia, en ácido fluorhídrico, en soluciones acuosas de cloruro, en ácido sulfúrico con concentraciones mayores al 80%, en cloruro férrico o cúprico, en tetracloruro de carbono a temperaturas por encima de 200 °C y en atmósferas de oxígeno, hidrógeno y nitrógeno a altas temperaturas. Sufre corrosión intergranular en soluciones acuosas de ácido clorhídrico entre 100 y 250 °C. Si bien la resistencia a la corrosión en agua pura a temperatura ambiente es excelente, disminuye notoriamente al elevarse la temperatura entre 300 y 500 °C, con altas presiones, produciéndose simultáneamente la penetración de hidrógeno en el metal.

## **1.4- CORROSION BAJO TENSION DE CIRCONIO Y ALEACIONES.**

### **ANTECEDENTES**

El circonio es resistente a la corrosión bajo tensión en algunos medios tales como H<sub>2</sub>S, NaOH y MgCl<sub>2</sub>, los cuales inducen corrosión bajo tensión en otros metales y aleaciones de

uso frecuente. Las roturas en servicio del circonio debidos a la corrosión bajo tensión son muy limitadas en aplicaciones químicas y su alta resistencia al fenómeno puede ser atribuida, probablemente, a su alta afinidad por el oxígeno, ya que con suficiente cantidad de oxígeno presente cualquier ruptura en la película superficial es rápidamente reparada.

En general, se encuentra que el circonio puro es tan susceptible a la corrosión bajo tensión como las aleaciones en las que dicho metal es el aleante principal, es decir que no ha sido posible eliminar la susceptibilidad al fenómeno variando la composición química de la aleación. El método más efectivo de evitar la corrosión bajo tensión en las aleaciones de circonio es a través de la adecuada selección del medio circundante. En algunos casos, la obtención de una textura con los planos basales perpendiculares al camino de la fisura puede ayudar a prevenir la fisuración en las aleaciones de circonio.

A continuación se describirán los medios en los cuales el circonio y sus aleaciones sufren corrosión bajo tensión; aunque debe señalarse que el fenómeno no ocurre en alguno de esos medios a menos que se den condiciones específicas adicionales. Por ejemplo, la corrosión bajo tensión del circonio y sus aleaciones en vapor de yodo a temperatura por debajo de 200 °C sólo se observa en especímenes prefisurados y el circonio en soluciones acuosas de NaCl sólo fisura cuando el potencial es igual o superior al de picado.

#### 1.4.1. Corrosión bajo tensión en líquidos orgánicos

El circonio es susceptible a la corrosión bajo tensión en ciertos líquidos orgánicos comercialmente puros, tales como metanol, tetracloruro de carbono, cloroformo y freón, aunque se ha especulado que el responsable de la fisuración son trazas de halogenuros presentes [Cox, 1990].

El caso de corrosión bajo tensión de circonio más investigado es en soluciones de metanol más ácido clorhídrico, en donde se ha observado que el tiempo de fractura alcanza un mínimo para contenidos de HCl entre 0,4 y 1% [Mori *et al.* 1966 y Elayaperumal *et al.* 1971], indicando la importancia de la concentración de cloruros y del contenido de agua (ya que al incrementar la concentración de HCl simultáneamente se incrementa el contenido de agua). Consecuentemente el efecto deletéreo de los iones cloruro desaparece frente a la presencia de

suficiente cantidad de agua. Por su parte la polarización catódica incrementa el tiempo de ruptura.

En presencia de yodo, el circonio también es susceptible a la corrosión bajo tensión en varios líquidos orgánicos, donde el tiempo de fractura depende fuertemente de la concentración de yodo [Elayaperumal *et al.*, 1972/1973, Cox, 1973, Cox, 1975].

#### 1.4.2. Corrosión bajo tensión en vapores de halógenos

Es uno de los casos más importantes de corrosión bajo tensión de circonio y sus aleaciones, particularmente en presencia de vapor de yodo, puesto que las roturas de los elementos combustibles en los reactores nucleares son debidas principalmente a la presencia de yodo como producto de fisión [Wood, 1972/73].

Aparentemente, existe una temperatura límite por debajo de la cual no ocurre la corrosión bajo tensión en presencia de vapor de yodo cuando se emplean especímenes sin entalla; sin embargo, se ha observado corrosión bajo tensión de especímenes prefisurados aún a temperatura ambiente [Wood, 1972/73]. Esta observación concuerda con los resultados encontrados en líquidos orgánicos conteniendo yodo: sólo fisuran probetas prefisuradas del tipo DCB (double cantilever beam).

#### 1.4.3. Corrosión bajo tensión en sales fundidas

La posible existencia de una condición de “secado” en los reactores nucleares, en la cual las sales disueltas en el agua puedan precipitar, ha llevado al estudio de la corrosión bajo tensión del circonio y aleaciones en sales fundidas.

Se ha encontrado que especímenes de Zircaloy pueden fisurarse en aire a 350 °C cuando son recubiertos con una mezcla eutéctica de LiCl y KCl (punto de fusión 349 °C). La fisuración de especímenes recubiertos con NaCl es más difícil (punto de fusión 801 °C). También se ha observado fisuración en presencia de un recubrimiento de CsI de baja pureza (punto de fusión 626 °C) [Cox, 1972].

#### 1.4.4. Corrosión bajo tensión en metal líquido

El circonio presenta fisuración transgranular en mercurio y cesio líquidos a temperatura ambiente bajo condiciones dinámicas de deformación [Cox, 1972]. Uno de los factores importantes para inducir la fisuración en estos medios es que la superficie del circonio debe estar completamente mojada por el metal fragilizante. En particular, la presencia de óxidos superficiales dificulta este último requisito. A su vez, se ha encontrado que es más difícil mojar circonio en cesio que en mercurio debido a la rápida formación de un óxido de cesio. Los resultados obtenidos en ensayos de fractomecánica utilizando probetas del tipo DCB indican que la velocidad de propagación de fisuras de Zircaloy-2 en mercurio son muy altas (aproximadamente 10 cm/s) [Jones R., 1992].

#### 1.4.5. Corrosión bajo tensión en soluciones acuosas

##### *1.4.5.1. Soluciones de cloruro oxidantes*

El circonio es susceptible a la corrosión bajo tensión en soluciones de cloruro oxidantes tales como  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CuCl}_2$ , cloro con vapor de agua y agua regia [Jones R, 1992]. Las primeras referencias de corrosión bajo tensión en circonio son en soluciones de  $\text{FeCl}_3$  donde se ha encontrado que para Zircaloy-4 en soluciones acuosas al aumentar la concentración de  $\text{FeCl}_3$  o la tensión aplicada, disminuye el tiempo de fractura [Thomas y Allio, 1965].

La presencia de pequeñas cantidades de iones  $\text{Fe}^{3+}$  en soluciones ácidas de cloruro, tales como HCl incrementan significativamente la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión de circonio [Yau y Maguire, 1984]. Se ha encontrado que el circonio sufre corrosión bajo tensión transgranular en medios con menos de 24% de HCl y corrosión bajo tensión intergranular en medios con más de 24% de HCl. Este es un ejemplo en el cual el medio puede cambiar la morfología de la fisuración, manteniendo constante las variables metalúrgicas y mecánicas.

##### *1.4.5.2. Soluciones de ácido nítrico*

El circonio presenta excelente resistencia a la corrosión generalizada en ácido nítrico, sin embargo, es posible detectar, no sin cierta dificultad, susceptibilidad a la corrosión bajo

tensión de circonio en ácido nítrico. Por ejemplo, ensayos en Zr702 y Zircaloy-4 tardan cientos de horas en fisurarse en soluciones acuosas con 90% de ácido nítrico [Yau, 1983 y 1988]. El tiempo requerido para la fisuración aumenta sensiblemente cuando la concentración de  $\text{HNO}_3$  baja al 70%. Ensayos de tracción lenta ponen de manifiesto la susceptibilidad al fenómeno. Sin embargo las velocidades de propagación de fisuras son bajas (menos de  $2 \times 10^{-9}$  m/s) en medios con menos de 70% de  $\text{HNO}_3$ .

#### 1.4.5.3. Soluciones neutras de halogenuros

El circonio es resistente a la corrosión bajo tensión en muchas soluciones neutras de halogenuros incluyendo  $\text{NaCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$  y agua de mar, siendo los dos últimos medios particularmente agresivos y causantes de fragilización en muchos otros metales [Jones R., 1992]. A diferencia de lo que ocurre con la mayoría de los metales, el circonio tiene muy poca afinidad por los iones sulfato, y su presencia en solución no le induce corrosión bajo tensión. Sin embargo, el circonio y sus aleaciones pueden ser susceptibles a la corrosión bajo tensión en soluciones neutras de halogenuros si se aplica un potencial anódico, tanto mediante la aplicación de una corriente externa como a través de la cupla con un metal noble. Speidel [1971] estudió el efecto de del potencial anódico en la corrosión bajo tensión de Zircaloy-4 en soluciones de halogenuros (figura 1.17) trabajando con probetas de fractomecánica a carga constante. Encontró que el material es susceptible a la corrosión bajo tensión en soluciones de  $\text{NaCl}$  sólo si el potencial de electrodo supera  $0,25V_{\text{ENH}}$ . El potencial de corrosión del Zircaloy-4 en este medio es mucho menor que este valor, lo que indica que el fenómeno no ocurre en condiciones normales. Por otra parte, el potencial de corrosión del Zircaloy-4 en  $\text{FeCl}_3$  o  $\text{CuCl}_2$  es suficientemente alto para inducir corrosión bajo tensión.

Cragolino [1975] encontró, utilizando la técnica de carga constante y la técnica del electrodo en deformación, que tanto el circonio como el Zircaloy-4 sufren corrosión bajo tensión en soluciones de  $\text{NaCl}$  1M cuando el potencial aplicado es igual o mayor al potencial de picado. Tanto en el metal como en la aleación se encontraron dos etapas consecutivas en la propagación de la fisura previas a la fractura mecánica final. La primer etapa tiene morfología intergranular y, según Cragolino, corresponde a un proceso de disolución anódica, intensificado por la tensión aplicada. La segunda etapa tiene morfología transgranular y el proceso que controla la velocidad de propagación en este caso no pudo ser esclarecido.

El mecanismo de movilidad superficial no se había desarrollado en la época en que se realizaron los trabajos de Cragnolino. Por este motivo el estudio de la corrosión bajo tensión del circonio y sus aleaciones, además del interés tecnológico que reviste, resulta interesante para analizar los posibles mecanismos actuantes durante este proceso a la luz de los nuevos conocimientos de corrosión bajo tensión. En el presente trabajo se evaluarán las condiciones de existencia de corrosión bajo tensión de circonio y Zircaloy-4 en soluciones acuosas de halogenuros (NaCl, KBr, KI), estudiando el efecto del potencial aplicado, el efecto de la velocidad de deformación y también se estudiará el efecto de la temperatura para determinar la energía de activación del proceso.

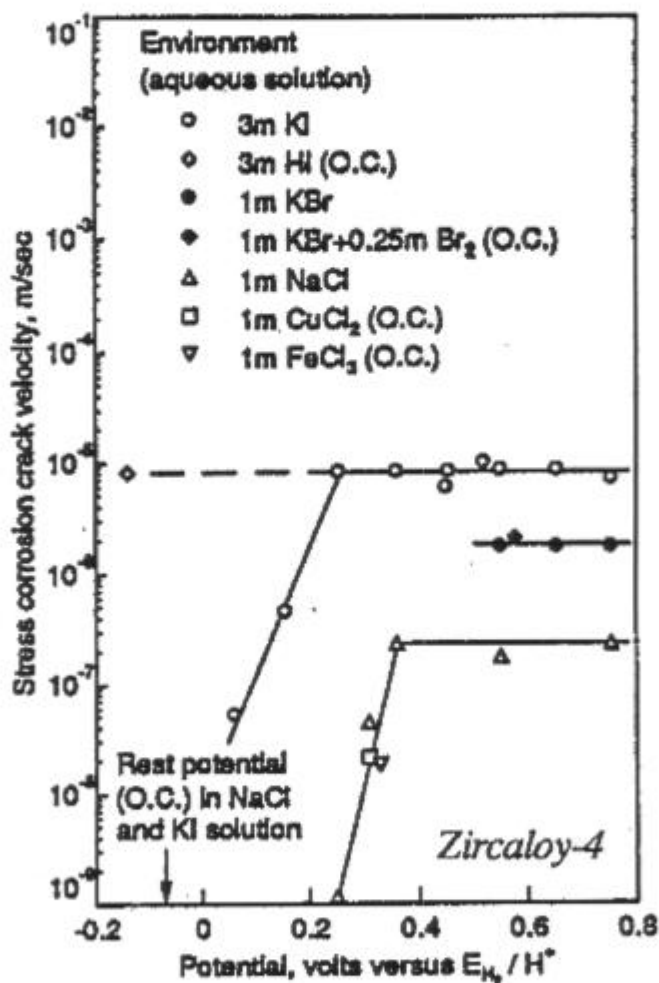


Figura 1.17. Velocidad de propagación de fisuras de Zircaloy-4 en soluciones acuosas de halogenuros como función del potencial aplicado. O.C., potencial de corrosión [Speidel, 1971].

## CAPITULO 2

### TECNICAS EXPERIMENTALES

#### 2.1- INTRODUCCION

La técnica experimental utilizada para determinar la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión fue la de tracción a velocidad de deformación constante y a potencial controlado, hasta la ruptura del espécimen. Las variables a determinar son el tiempo de fractura, el porcentaje de deformación a la ruptura y la velocidad de propagación de las fisuras, y con el objeto de caracterizar electroquímicamente a los sistemas en estudio, previamente se trazaron las correspondientes curvas de polarización.

#### 2.2- PREPARACION DE LAS PROBETAS

##### 2.2.1. Materiales

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

##### 2.2.2. Tratamientos térmicos

Los alambres de circonio fueron recocidos a 800 °C (en fase  $\alpha$ ) durante 48 h, dejando que se enfríen en el horno. El recocido se efectuó en tubos de cuarzo con una presión de argón de aproximadamente 240 mmHg y durante el mismo las muestras fueron recubiertas con láminas de tantalio para evitar la contaminación con el silicio proveniente del cuarzo. Previo al recocido, los alambres de circonio y las láminas de tantalio fueron desengrasados en éter etílico a ebullición durante unos minutos. El recocido prolongado tuvo por objeto aumentar el tamaño de grano, que resultó ser de 80  $\mu\text{m}$  aproximadamente. Previo a la utilización de los alambres en los ensayos, éstos fueron desengrasados nuevamente con acetona y secados al aire.

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

ND= no detectado, D=detectado

Elemento	Circonio	Zircaloy-4
Fe	0,06	0,25±0,01
Cr	0,01	0,13±0,01
Sn	<0,01	1,74±0,01
Si	<0,0025	<0,002D
B	<0,00004	<0,002ND
Bi		<0,002ND
Co	<0,0015	<0,02ND
Cu	0,0025	≈0,05
Mg	<0,001	<0,0005D
Ni	<0,004	<0,0005ND
Mo	<0,0025	<0,0005ND
Ti	0,0025	<0,0005ND
V	<0,003	<0,02ND
O	0,1	0,13
H	0,0025	0,0025
Zr	balance	balance

En el caso de los alambres de Zry-4 la preparación previa al recocido fue idéntica al caso del circonio. Dado que el Zry-4 presentaba al momento de recibirlo un tamaño de grano muy pequeño, se realizaron distintos tratamientos térmicos (TT) con el objeto de obtener un tamaño de grano adecuado para su posterior observación. A tal fin se probaron los distintos TT que se detallan en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2: Tratamientos térmicos (TT) en los materiales usados.

Material	Condición
Circonio	Recocido 48 h a 800 °C
	TT <sub>1</sub> : recocido 48 h a 760 °C
Zircaloy-4	TT <sub>2</sub> : recocido 2 h a 760 °C
	TT <sub>3</sub> : distintos % de deformación en frío y recocido 48 h a 760 °C
	TT <sub>4</sub> : as received

Con los tratamientos TT<sub>1</sub>, y TT<sub>2</sub> se obtuvo un tamaño de grano de aproximadamente 10µm. Con el tratamiento TT<sub>3</sub> se encontró que el tamaño de grano es dependiente del porcentaje de deformación en frío previo al recocido, tal como se muestra en la Tabla 2.3. En

la misma se observa que cuando la deformación en frío está comprendida entre 9 y 12%, el tamaño de grano es muy irregular: varía entre 10 y 150  $\mu\text{m}$ . Por tal motivo se decidió realizar un TT que asegurara un tamaño de grano regular. De esta manera se optó por el TT<sub>2</sub>, dado que es más rápido que el TT<sub>1</sub> y tiene la ventaja sobre el TT<sub>4</sub> de relevar tensiones y asegurar que en todos los casos se parte de un material en idénticas condiciones. También en este caso, previo a realización de los ensayos de tracción, los alambres fueron desengrasados nuevamente con acetona y secados al aire.

Tabla 2.3. Tamaño de grano de Zry-4 obtenido con distintos porcentajes de deformación en frío.

% de deformación en frío	Tamaño de grano ( $\mu\text{m}$ )
4	10
6	10
8	10
9	entre 10 y 150
10	entre 10 y 150
11	entre 10 y 150
12	entre 10 y 100
15	20-30

### 2.2.3. Propiedades Mecánicas

A partir del trazado de curvas carga-deformación a distintas velocidades de deformación ( $\dot{\epsilon}$ ), se determinaron las siguientes propiedades mecánicas de los materiales utilizados: tensión de fluencia ( $\sigma_{0.2}$ ), porcentaje de deformación a la ruptura ( $\epsilon$ ) y tensión de ruptura ( $\sigma_{UTS}$ ). Los resultados se encuentran en la Tabla 2.4. En la figura 2.1 (y en la figura 2.2 con más detalle) se muestra el aspecto dúctil de la superficie de fractura y la deformación a la ruptura de una probeta de Zry-4 traccionada al aire a una velocidad de deformación de  $4,7 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ . En las figuras 2.3 y 2.4 se muestra la superficie lateral del alambre luego de la fractura, donde se advierte la deformación plástica sufrida por el material. En la figura 2.5 se muestra la superficie de fractura al aire de circonio deformado a una velocidad de deformación lenta.

Tabla 2.4. Propiedades mecánicas de los materiales utilizados.

	$\dot{\epsilon}$ (s <sup>-1</sup> )	$\epsilon$ (%)	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	$\sigma_{UTS}$ (MPa)
Zry-4	$6,7 \times 10^{-6}$	20	280	460
	$6,4 \times 10^{-5}$	18	290	480
	$6,4 \times 10^{-4}$	19	340	520
	$6,4 \times 10^{-3}$	16	370	510
	$6,5 \times 10^{-2}$	12	460	545
Zr	$3 \times 10^{-6}$	15	316	445

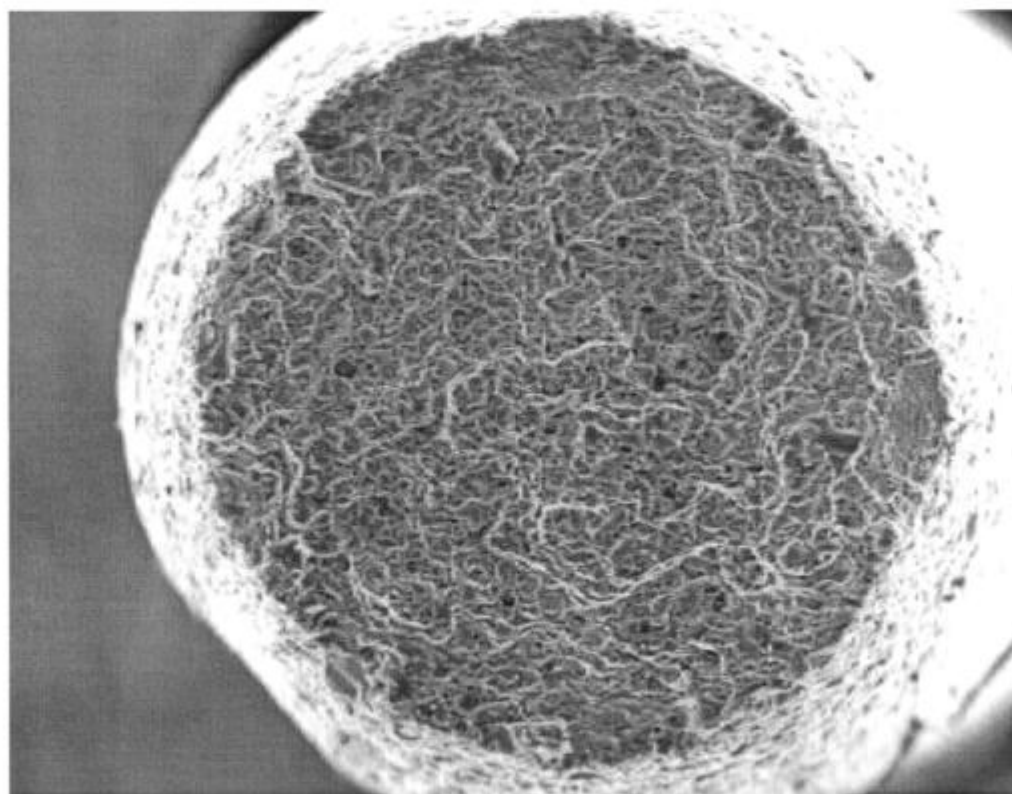


Figura 2.1. Superficie de fractura de un alambre de Zry-4 traccionado al aire.  
Velocidad de deformación  $4,7 \times 10^{-6}$  s<sup>-1</sup> (x100).

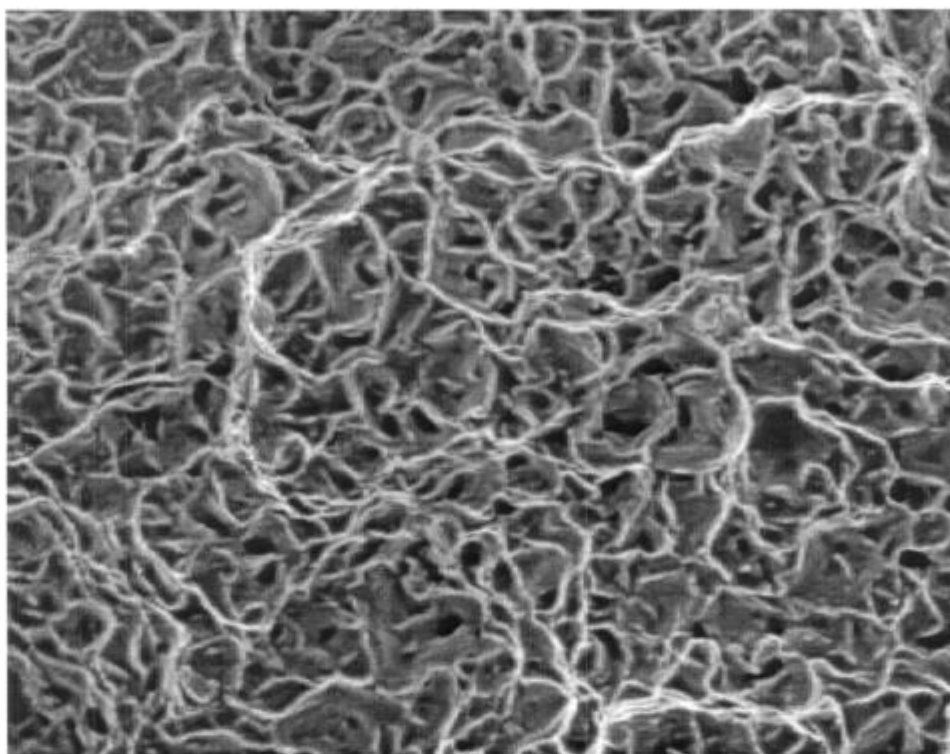


Figura 2.2. Superficie de fractura de un alambre de Zry-4 traccionado al aire.  
Velocidad de deformación  $4,7 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  (x430).

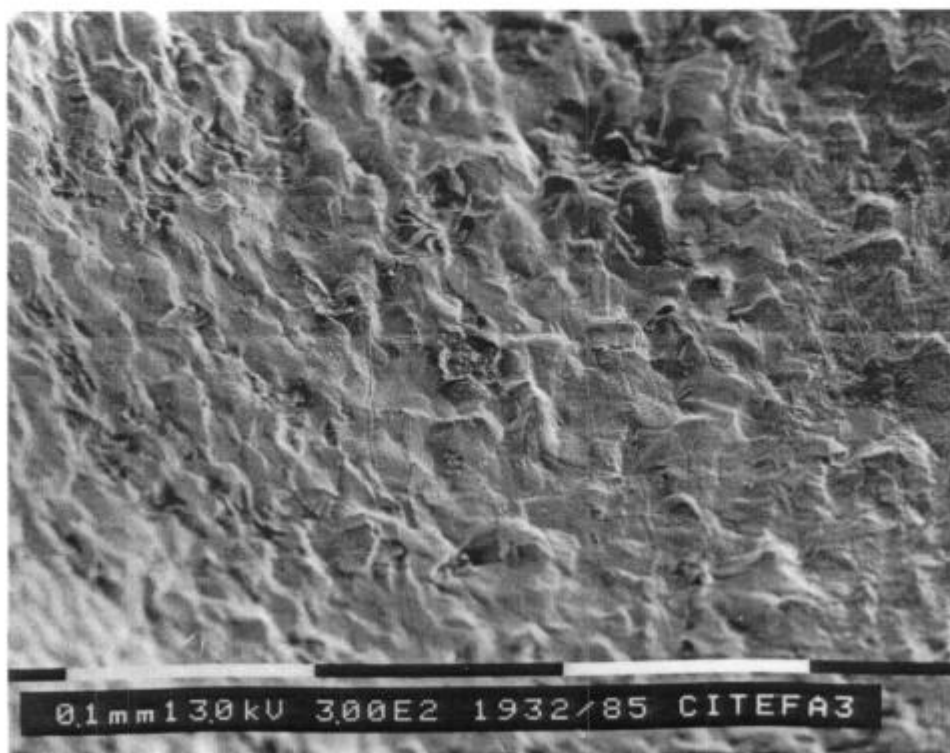


Figura 2.3. Superficie lateral de un alambre de Zry-4 traccionado al aire.  
Velocidad de deformación  $4,7 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  (x330).

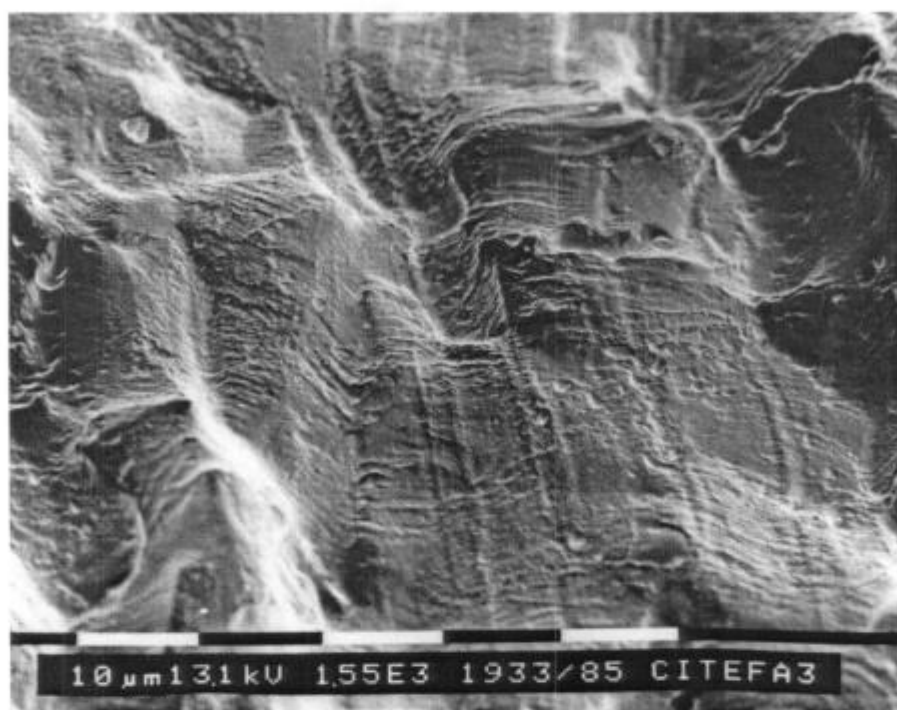


Figura 2.4. Superficie lateral de un alambre de Zry-4 traccionado al aire.  
Velocidad de deformación  $4,7 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  (x1600).

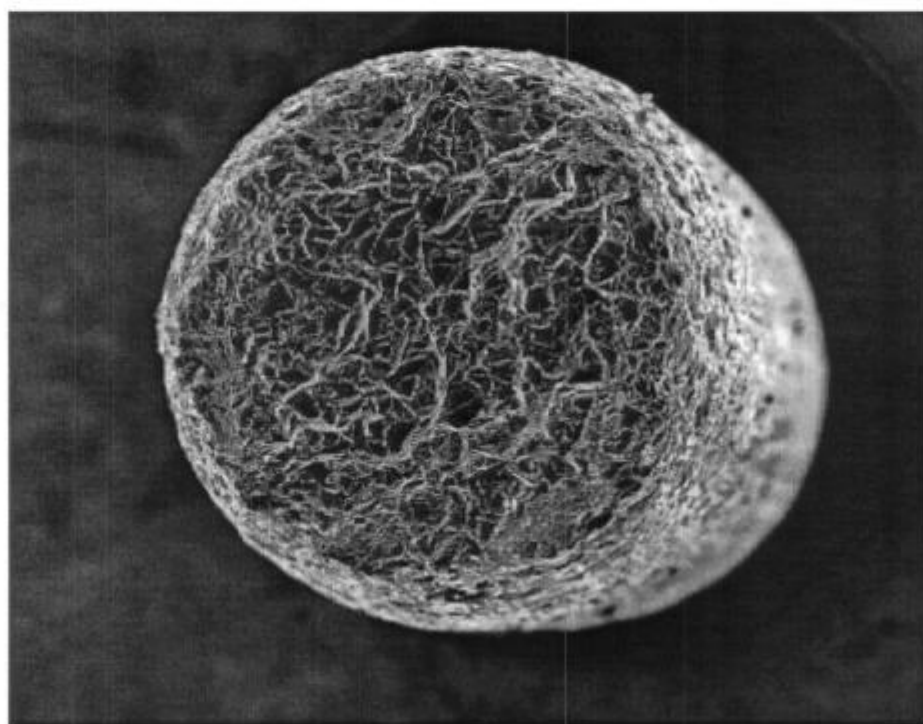


Figura 2.5. Superficie de fractura de un alambre de Zr traccionado al aire.  
Velocidad de deformación  $4,7 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  (x70).

### 2.3- SOLUCIONES EMPLEADAS

Se utilizaron soluciones acuosas neutras de NaCl 1M, KBr 1M y KI 1M preparadas con reactivos de grado analítico y agua bidestilada (Resistividad 18,2 MΩcm). Para trazar las curvas de polarización las soluciones fueron desgasadas mediante una corriente de nitrógeno purificada de acuerdo al método de Gilroy y Maine [1962]. Para realizar los ensayos de tracción, en cambio, las soluciones no fueron desgasadas ya que la presencia de oxígeno no introduce en este sistema variaciones de importancia. Su efecto consiste sólo en modificar el potencial de corrosión, sin afectar las mediciones realizadas a potencial controlado en el rango anódico.

### 2.4- CURVAS DE POLARIZACIÓN

Para el trazado de las curvas de polarización se utilizó un potenciostato EG&G PARC modelo 173, con un conversor de corriente logarítmico modelo 376 y un generador de barrido EG&G PARC modelo 175, registrándose la corriente con un registrador gráfico EG&G PARC modelo RE0151.

En estos ensayos se utilizó una celda con paredes dobles que permite la circulación de agua a temperatura constante (figura 2.6). En los casos en los que se controló la temperatura mediante la circulación de agua en la camisa de la celda, se utilizó un termostato LAUDA M3. En todos los casos se empleó como contraelectrodo un arrollamiento de alambre de platino y la medición del potencial se efectuó con un electrodo de referencia de calomel saturado en el caso de las soluciones de NaCl y con un electrodo de referencia de sulfato mercurioso saturado en el caso de las soluciones de KBr y KI. Estas mediciones se realizaron a través de un capilar de Luggin y todos los valores de potencial están referidos a la escala normal de hidrógeno. El trazado de las curvas se llevó a cabo a temperaturas comprendidas entre la ambiente y 90 °C.

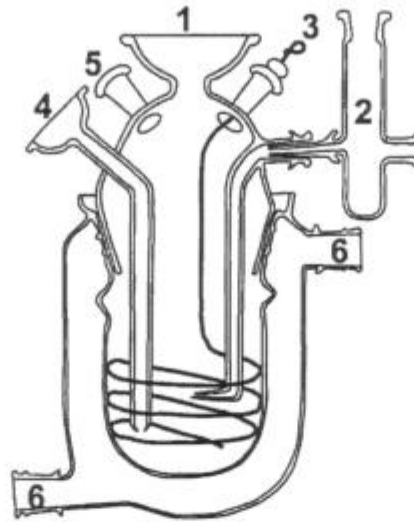


Figura 2.6. Celda de corrosión para la realización de los ensayos de polarización. 1: entrada de portaprobeta, 2: electrodo de referencia y Luggin, 3: contraelectrodo de platino, 4: entrada de nitrógeno, 5: salida de nitrógeno, 6-6: circulación del líquido termostático.

## 2.5- ENSAYOS DE TRACCION

Los ensayos de tracción a velocidad de deformación constante se llevaron a cabo en una máquina de tracción HOUNSFIELD TENSOMETER modificada para obtener bajas velocidades de deformación. Esta máquina consta principalmente de dos mordazas que sujetan a la probeta en estudio, una fija y otra accionada por un sistema de tornillo sin fin y un reductor de velocidad conectado a un motor. Con esta máquina se pueden obtener velocidades de deformación comprendidas entre  $4,6 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  y  $2,5 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Durante los ensayos el potencial se controló mediante un potencióstato LYP M7.

La celda usada para los ensayos de tracción consta de un cuerpo de  $30 \text{ cm}^3$  de capacidad por donde pasa la probeta (figura 2.7). Dicha probeta se cierra lateralmente con tapones de teflón por cuyos orificios emergen los extremos de la probeta. Estos se ajustan con pequeños tapones de goma de silicona, que se comprimen con tornillos de Lucite. Este diseño permite el desplazamiento de la probeta sin pérdidas de solución. Para evitar que durante la tracción ingrese a la celda nueva superficie de alambre, la celda se acopló a la mordaza móvil por medio de una polea. Con el fin de evitar corrosión por rendijas se recubrieron los sectores

de la probeta adyacentes a los tapones de silicona y debajo de los mismos con grasa siliconada de alto vacío, dejando sólo la superficie central de la muestra libre y expuesta a la solución.

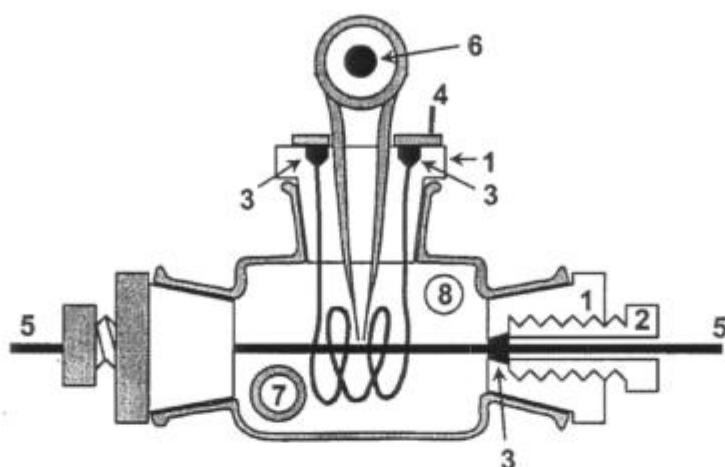


Figura 2.7. Celda de corrosión para la realización de los ensayos de tracción. 1: tapón de teflón, 2: tapón de Lucite, 3: tapón de goma de silicona, 4: contraelectrodo de platino, 5: probeta en tracción, 6: electrodo de referencia y capilar de Luggin, 7-8: entrada y salida de nitrógeno.

Las probetas fueron traccionadas hasta su ruptura y posteriormente fueron observadas con los microscopios óptico y electrónico de barrido (PHILIPS SEM 500). Posteriormente, las probetas fueron incluidas metalográficamente y pulidas hasta el eje central de las mismas con el objeto de determinar la presencia y longitud de fisuras. La velocidad de propagación de fisuras se calculó de dos maneras distintas: dividiendo la longitud de fractura frágil medida en el SEM por el tiempo de duración del ensayo ( $V_{pSEM}$ ); y dividiendo la longitud de la fisura lateral más larga observada en corte metalográfico por el tiempo de duración del ensayo ( $V_{pC}$ ).

En los casos en los que se trabajó a temperatura superior a la ambiente se calentó la celda por medio de una resistencia eléctrica que rodeaba a la misma y el control de temperatura se llevó a cabo con un equipo Honeywell UDC2000 MINI-PRO. En todos los casos se empleó como contraelectrodo un arrollamiento de alambre de platino y la medición del potencial se efectuó con un electrodo de referencia de calomel saturado en el caso de las soluciones de NaCl y con un electrodo de referencia de sulfato mercurioso saturado en el caso

de las soluciones de KBr y KI. Estas mediciones se realizaron a través de un capilar de Luggin. Todos los valores de potencial están referidos a la escala normal de hidrógeno.

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA  
CENTRO DE INFORMACION C A C

## CAPITULO 3

### RESULTADOS EXPERIMENTALES

#### 3.1- CURVAS DE POLARIZACIÓN DE CIRCONIO

Se trazaron curvas de polarización potenciodinámicas de circonio en soluciones acuosas 1M de NaCl, KBr y KI a temperatura ambiente y a una velocidad de barrido de 0,2 mV/s. Se trazaron curvas tanto del material recocido tal como fue descrito en la sección anterior como del material sin recocer. A su vez se repitieron las curvas para el caso de un medio deaireado y sin deairear. Cuando el medio era deaireado se burbujeaba una corriente de nitrógeno durante dos horas, luego se registraba el potencial de corrosión, y se procedía a trazar la curva a partir de dicho potencial. En el caso en que el medio no era deaireado, se esperaba unos 20 minutos aproximadamente (tiempo durante el cual el potencial de corrosión se estabilizaba) y luego se trazaba la curva comenzando en dicho potencial. Las curvas de polarización, que se llevaron a cabo por triplicado, resultaron repetitivas en todos los casos. En la figura 3.1 se muestran las curvas de polarización trazadas en las distintas soluciones a temperatura ambiente para el material recocido. En algunos casos, que serán detallados oportunamente, también se trazaron curvas de polarización potencioestáticas a fin de compararlas con las curvas potenciodinámicas. En estos casos se efectuó un barrido en escalones de 30 mV dejando estabilizar la corriente durante 5 minutos entre cada cambio de potencial.

La presencia de oxígeno no introduce variaciones de importancia en el comportamiento electroquímico general, a excepción del potencial de corrosión, el cual disminuye con el degasado al haber menor cantidad de oxígeno disponible para la reacción catódica. Para el caso de circonio en NaCl, por ejemplo, el potencial de corrosión era aproximadamente  $-0,06 V_{enh}$  cuando el medio no era degasado y disminuía a  $-0,2 V_{enh}$  cuando el medio era degasado. Para el caso de la solución de NaCl 1M se encontró un ámbito de pasividad de aproximadamente 600 mV en el cual la densidad de corriente es del orden de  $10^{-8}$  a  $5 \times 10^{-7} A/cm^2$ . Se determinó la existencia del potencial de picado ( $E_p=0,380 V_{enh}$ ) por encima del cual la densidad de corriente aumenta varios órdenes de magnitud y se observa la aparición de picaduras en la probeta. En la solución de KBr 1M el comportamiento general es

similar al hallado en soluciones de cloruro. El potencial de corrosión luego de 2 h de degasado es  $-0,47 V_{enh}$  y existe un amplio ámbito de pasividad en donde la densidad de corriente es del orden de  $10^{-9}$  a  $10^{-8} A/cm^2$ . Luego, la densidad de corriente aumenta con el potencial pero no se evidencia la aparición de picaduras, hasta que el potencial alcanza un valor de  $0,6 V_{enh}$ , el que consideramos como potencial de picado. En solución de KI el potencial de corrosión luego de 2 h de degasado es igual a  $-0,25 V_{enh}$  y también existe un ámbito de potencial en donde el metal está pasivado y las densidades de corriente son aproximadamente de  $10^{-9}$  a  $10^{-8} A/cm^2$ . Cuando el potencial es mayor a  $0,5 V_{enh}$  la corriente aumenta casi 4 órdenes de magnitud. Este aumento de corriente está asociado a la oxidación del anión yoduro a yodo. Luego la corriente tiende a estabilizarse y a un potencial de  $0,93 V_{enh}$  la densidad de corriente aumenta varios órdenes de magnitud y aparecen picaduras en la probeta.

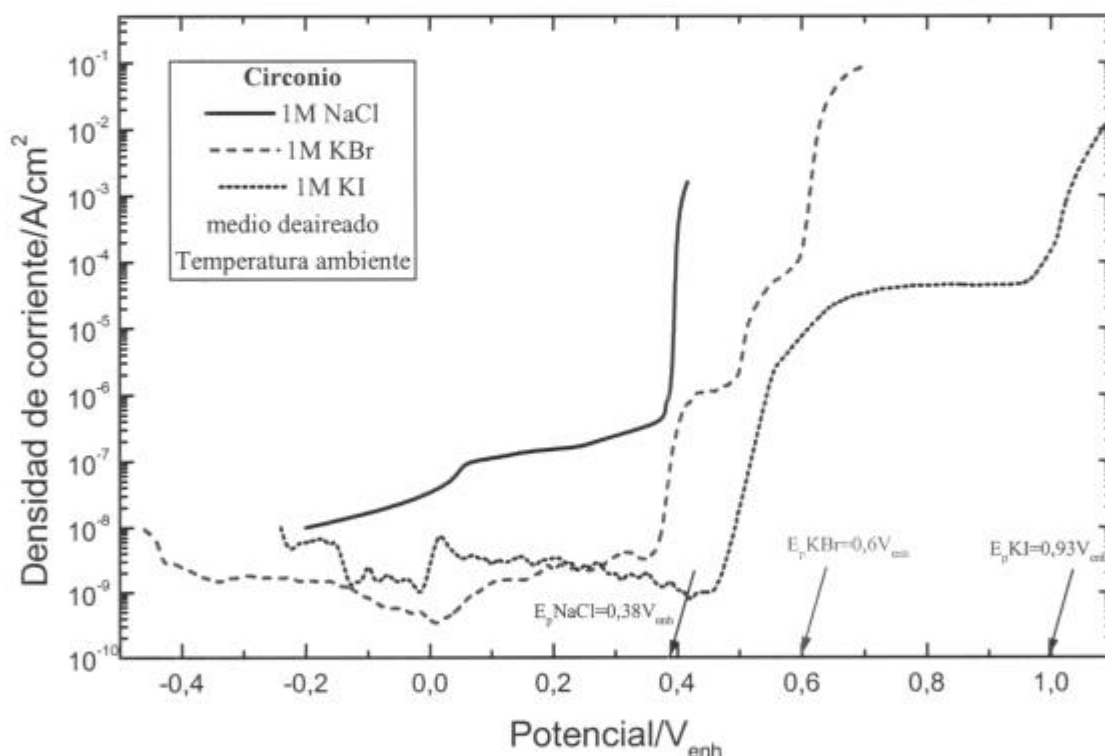


Figura 3.1. Curvas de polarización de circonio en soluciones acuosas 1M de NaCl, KBr y KI a temperatura ambiente. Velocidad de barrido 0,2 mV/s.

Los valores de potencial de picado hallados en los tres medios fueron comparados con los citados por Smialowska [1986] y se encontró una buena correlación con ellos ( $0,39 V_{enh}$  en soluciones de NaCl 1M,  $0,66 V_{enh}$  en soluciones de KBr 1M y  $0,94 V_{enh}$  en soluciones de

KI 1M). Los valores de potencial de picado determinados en este trabajo están en buena correspondencia con los valores citados por Abd Rabboh y Boden [1974] para circonio 99,5% en soluciones de cloruro, bromuro y yoduro 1M a pH 10. Los valores reportados por estos autores son:  $0,49 V_{enh}$  en soluciones de NaCl 1M,  $0,64 V_{enh}$  en soluciones de KBr 1M y  $0,84 V_{enh}$  en soluciones de KI 1M. Knittel y Bronson [1984] encuentran que los potenciales de picado de circonio son:  $0,39 V_{enh}$  en soluciones de HCl 1M,  $0,66 V_{enh}$  en soluciones de KBr 1M y  $0,91 V_{enh}$  en soluciones de KI 1M.

### 3.2- CURVAS DE POLARIZACIÓN DE ZIRCALOY-4

Se trazaron curvas de polarización potenciodinámicas de Zry-4 en soluciones 1M de NaCl, KBr y KI a temperaturas comprendidas entre 25 °C y 90 °C. La velocidad de barrido utilizada fue de 0,2 mV/s. Al igual que en el caso de circonio, el medio era degasado durante dos horas, luego se registraba el potencial de corrosión, y se procedía a trazar la curva a partir de dicho potencial. Se realizaron ensayos duplicados y, en algunos casos, triplicados. Las curvas de polarización resultaron similares en todos los casos. En la figura 3.2 se muestran las curvas de polarización representativas del comportamiento de Zry-4 en NaCl 1M en función de la temperatura. Se encontró un ámbito de potenciales en los cuales el material permanece pasivo, con corrientes entre  $10^{-8}$  y  $10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>. Además se observa que la corriente pasiva tiende a aumentar con la temperatura. Se determinó la existencia del potencial de picado por encima del cual la densidad de corriente aumenta varios órdenes de magnitud. Este potencial resulta ser independiente de la temperatura y su valor está comprendido entre 0,325 y 0,35  $V_{enh}$ .

En la figura 3.3 se representan las curvas de polarización de Zry-4 en KBr 1M en función de la temperatura. El comportamiento es similar al encontrado en NaCl. Las corrientes pasivas varían entre  $10^{-8}$  y  $5 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup> y aumentan con la temperatura. El potencial de picado es independiente de la temperatura y su valor está comprendido entre 0,55 y 0,59  $V_{enh}$ .

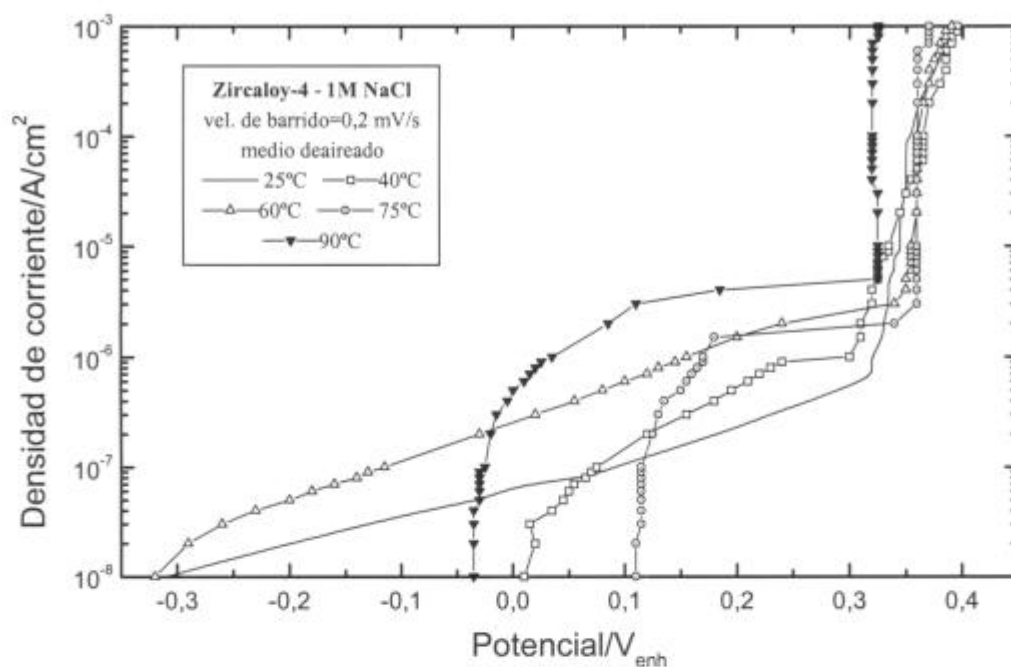


Figura 3.2. Curvas de polarización de Zry-4 en solución acuosa 1M de NaCl.

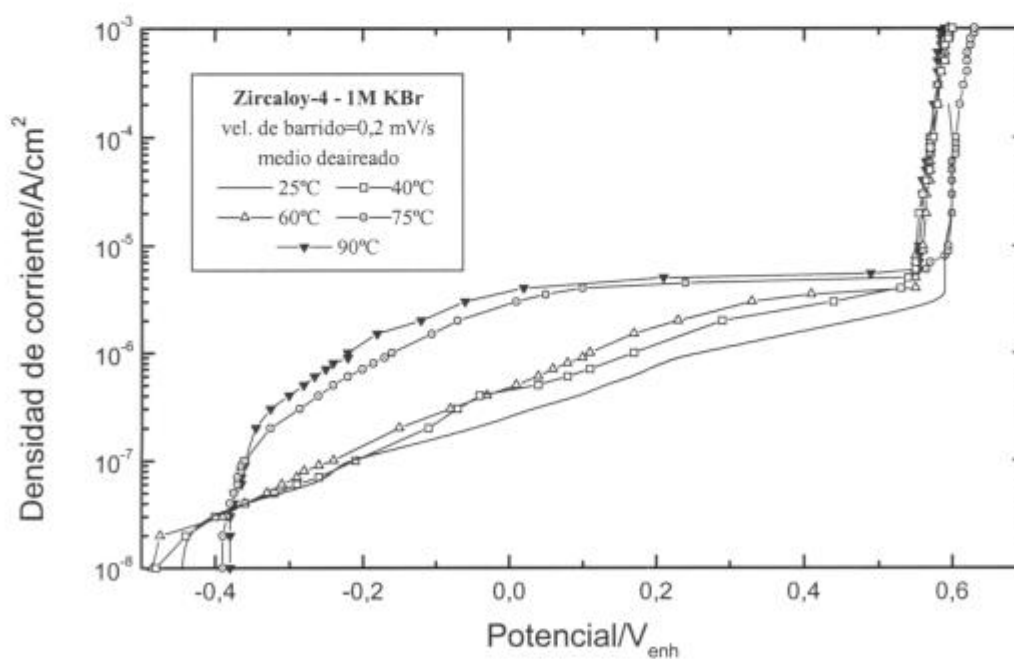


Figura 3.3. Curvas de polarización de Zry-4 en solución acuosa 1M de KBr.

El comportamiento electroquímico del Zry-4 en soluciones de KI 1M para cada una de las temperaturas estudiadas está representado en la figura 3.4. Las curvas de polarización de Zry-4 en KI son distintas a las obtenidas en NaCl y KBr. A partir del potencial de corrosión, la corriente aumenta con el potencial y se estabiliza en un valor aproximado de  $3 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ . Por encima de  $0,5V_{\text{enh}}$  la corriente aumenta cerca de 2 órdenes de magnitud. Este aumento de corriente está asociado, de la misma manera que en el caso del circonio, a la oxidación del anión yoduro a yodo. Luego la corriente tiende a estabilizarse y a un potencial aproximado de  $0,98 V_{\text{enh}}$  se produce un nuevo aumento de corriente. Este aumento de corriente está asociado al fenómeno de picado. Se determinó que la temperatura (entre  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ ) no tiene efecto sobre el comportamiento anódico del material, resultando la forma de las curvas de polarización y los potenciales de picado muy similares en ese intervalo de temperaturas. Este comportamiento, que parece ser anómalo, es similar al mencionado por Beck [1974] para titanio en soluciones de bromuro y yoduro.

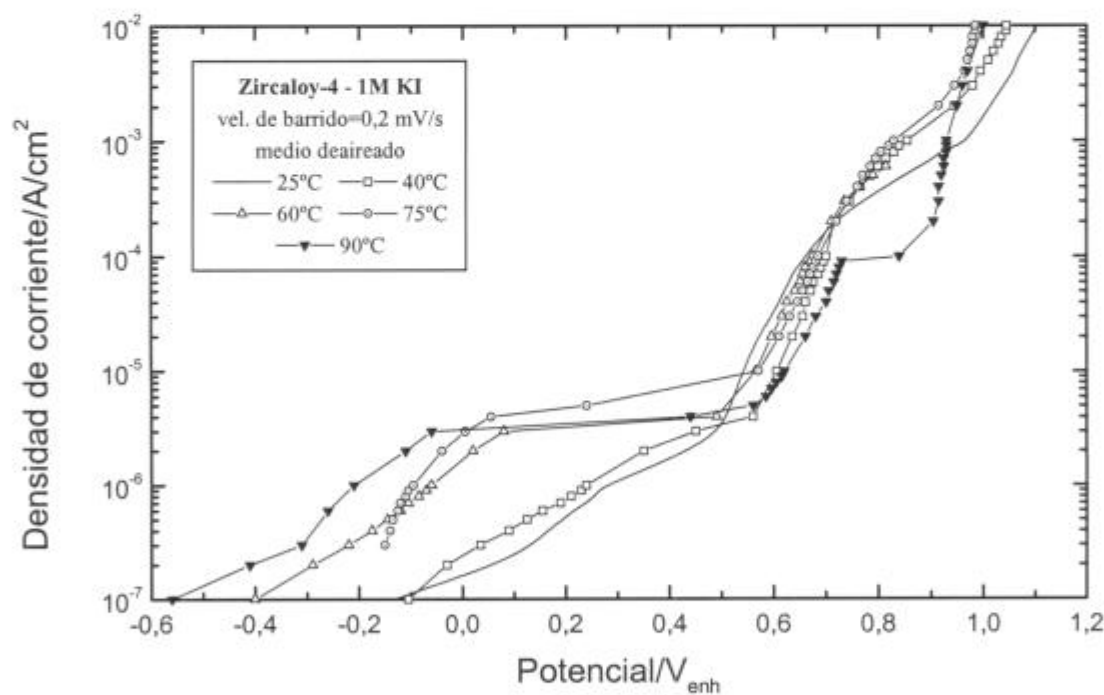


Figura 3.4. Curvas de polarización de Zry-4 en solución acuosa 1M de KI.

En la bibliografía existen datos contradictorios con respecto al efecto de la temperatura sobre el potencial de picado de circonio en soluciones acuosas de halogenuros. Knittel y Bronson [1984] reportan que el potencial de picado de circonio decrece con la temperatura,

sin embargo, Palit y Gadiyar [1987] encuentran que un aumento en la temperatura modifica el potencial de picado hacia valores más altos. Según estos autores el potencial de picado de circonio se eleva desde  $0,4 V_{enh}$  a temperatura ambiente hasta  $0,465 V_{enh}$  a  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

La morfología de las picaduras en soluciones de cloruro y bromuro es similar y éstas se encuentran uniformemente distribuidas por toda la superficie. En la figura 3.5a se observan picaduras en Zry-4 en solución de KBr 1M a temperatura ambiente. La curva de polarización fue trazada potenciodinámicamente con una velocidad de barrido de  $0,2\text{ mV/s}$  hasta densidades de corriente de  $0,5\text{ mA/cm}^2$ . En la figura 3.5b se observa una picadura en solución de bromuro con mayor aumento. En soluciones de yoduro las picaduras son esencialmente parecidas a las observadas en cloruro y bromuro cuando la densidad de corriente no supera  $1\text{ mA/cm}^2$ , pero cuando se aumenta la densidad de corriente hasta valores cercanos a  $10^{-1}\text{ A/cm}^2$  los productos de corrosión tienen un aspecto poroso tal como se muestra en las figuras 3.6a y, con mayor aumento en la figura 3.6b. La morfología de las picaduras es muy similar a las publicadas por Abd Rabboh y Boden [1974].

Se trazaron curvas de polarización con reversa (aumentando el potencial por sobre el de picado hasta un determinado valor de densidad de corriente y luego invirtiendo el sentido de barrido del potencial hasta los valores de corriente de pasividad) del Zry-4 con los tratamientos térmicos  $TT_2$ ,  $TT_3$  y  $TT_4$  (Tabla 2.2) a fin de comparar los comportamientos y discernir si el material es susceptible a la corrosión en rendijas. Una estimación de la susceptibilidad a la corrosión en rendijas se puede realizar a partir del trazado de curvas de polarización midiendo la diferencia entre el potencial de picado y el potencial de repasivación. Se trabajó en los tres medios (NaCl 1M, KBr 1M y KI 1M) degasando la solución y a una velocidad de barrido de  $0,2\text{ mV/s}$ . Se trazaba la curva hasta que la densidad de corriente era de  $1\text{ mA/cm}^2$  y se invertía el sentido de barrido del potencial. Las curvas resultaron repetitivas en cada medio. Se encontró que sólo el material sin recocer ( $TT_4$ ) podría ser susceptible a la corrosión en rendijas, siendo la diferencia entre el potencial de picado y el de repasivación mayor a  $400\text{ mV}$ ; mientras que en el material recocado (tanto  $TT_2$  como  $TT_3$ ) la diferencia entre el potencial de picado y el de repasivación estaba comprendida entre  $10$  y  $80\text{ mV}$ .

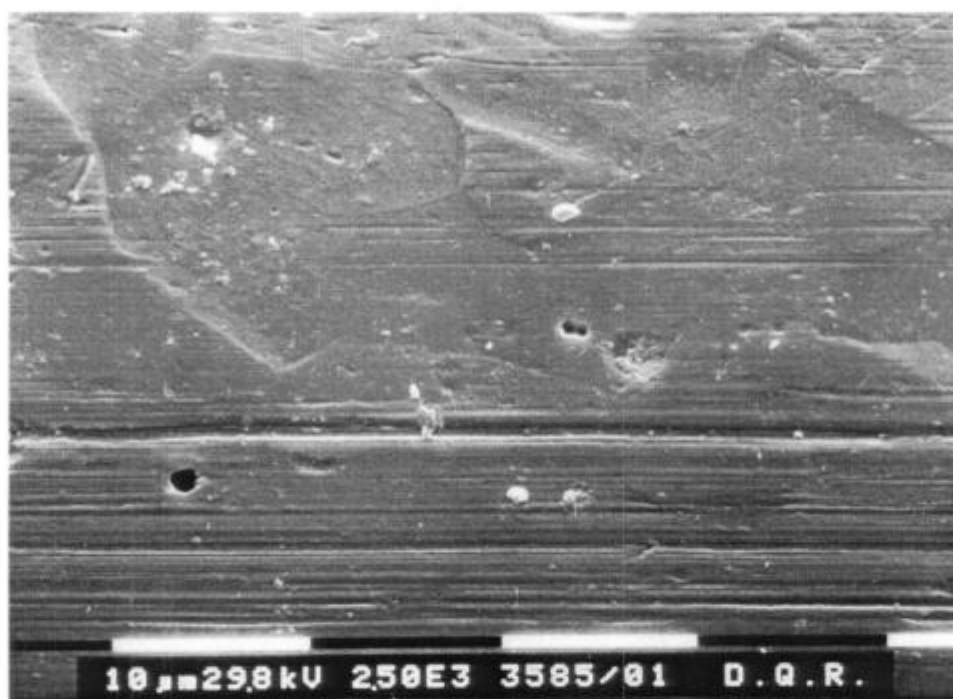


Figura 3.5a. Picaduras en Zry-4 en solución acuosa 1M de KBr (x2800).

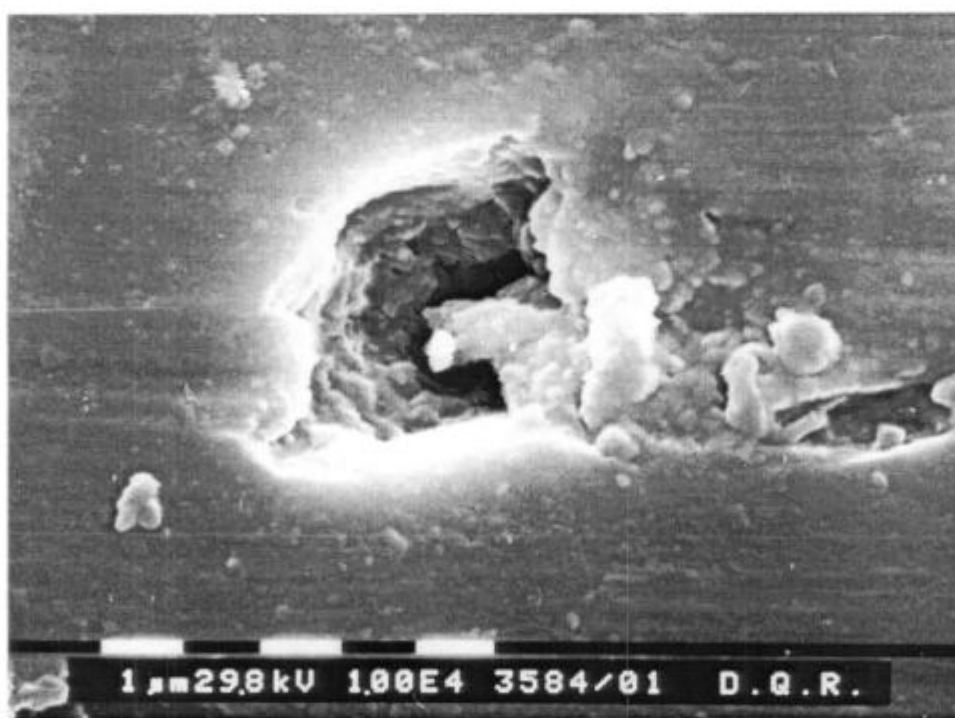


Figura 3.5b. Picaduras en Zry-4 en solución acuosa 1M de KBr (x11500).

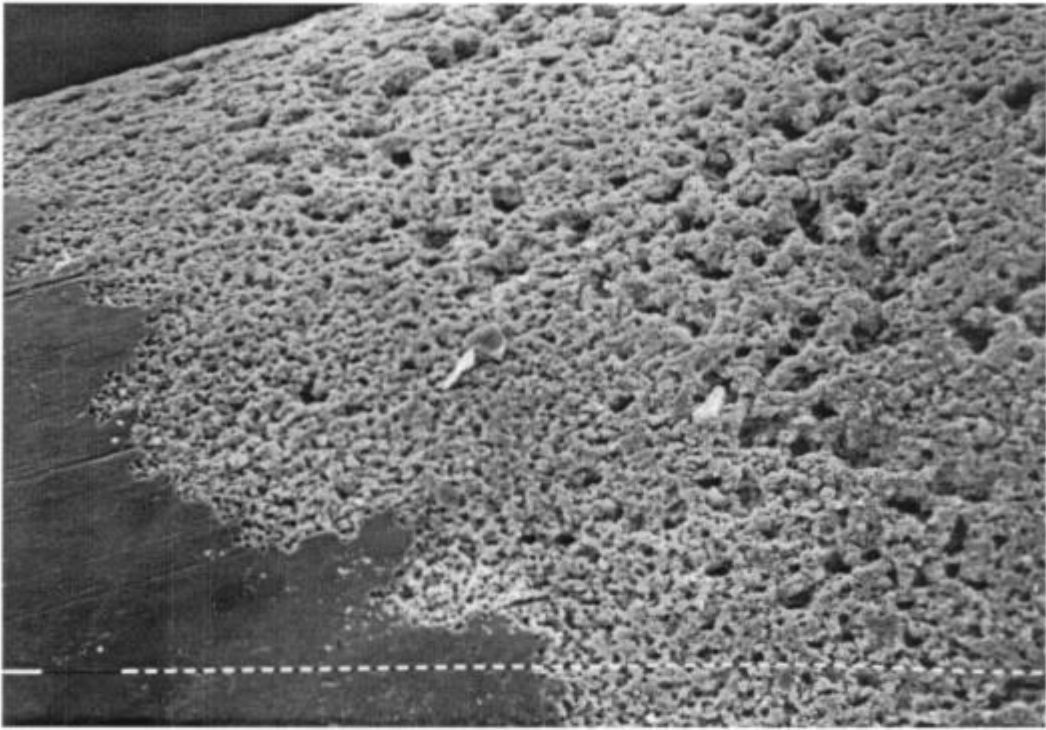


Figura 3.6a. Ataque en Zry-4 en solución acuosa 1M de KI. (x125).

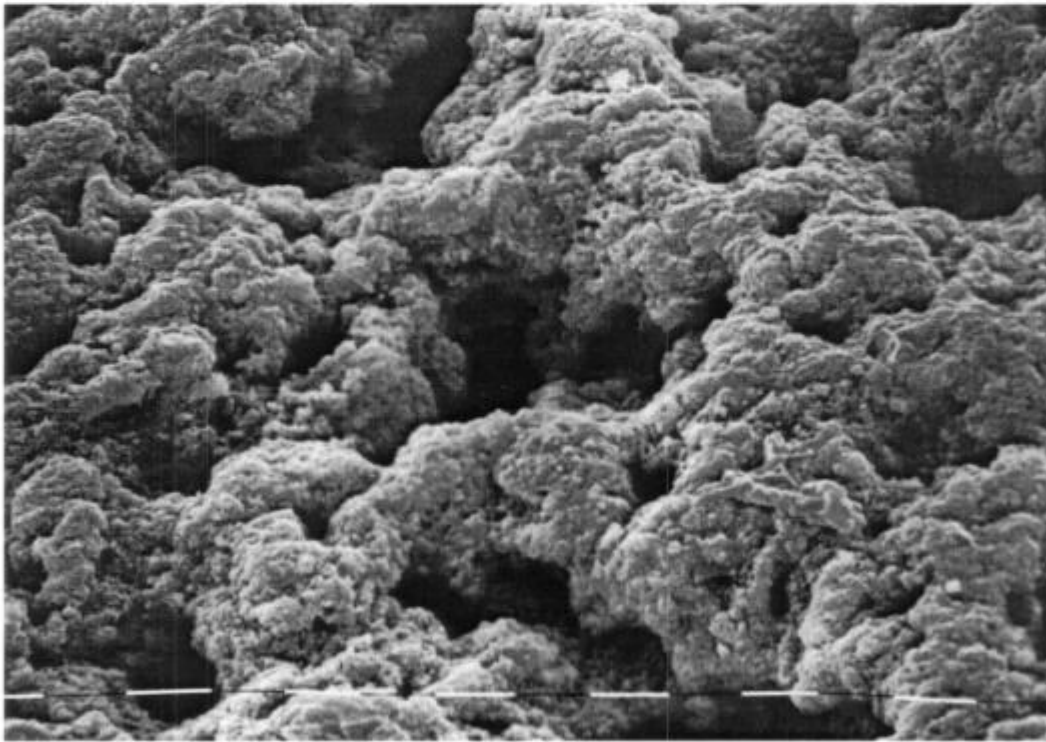


Figura 3.6b. Ataque en Zry-4 en solución acuosa 1M de KI.  
Aspecto poroso de los productos de corrosión (x1150).

En algunos casos también se trazaron curvas de polarización cuasi-potencioestáticas a fin de comparar los resultados con los obtenidos potenciodinámicamente. En estos casos se usó la celda de tracción y el medio no fue degasado. El barrido se realizó en escalones de 30 mV cada 5 minutos. Los resultados se representan en la figura 3.7 y muestran que los potenciales de picado no presentan diferencias significativas con los hallados potenciodinámicamente. En dicha figura se muestran las curvas de polarización correspondientes a Zry-4 en NaCl 1M, KBr 1M y KI 1M a temperatura ambiente y en KI 1M a 40 °C.

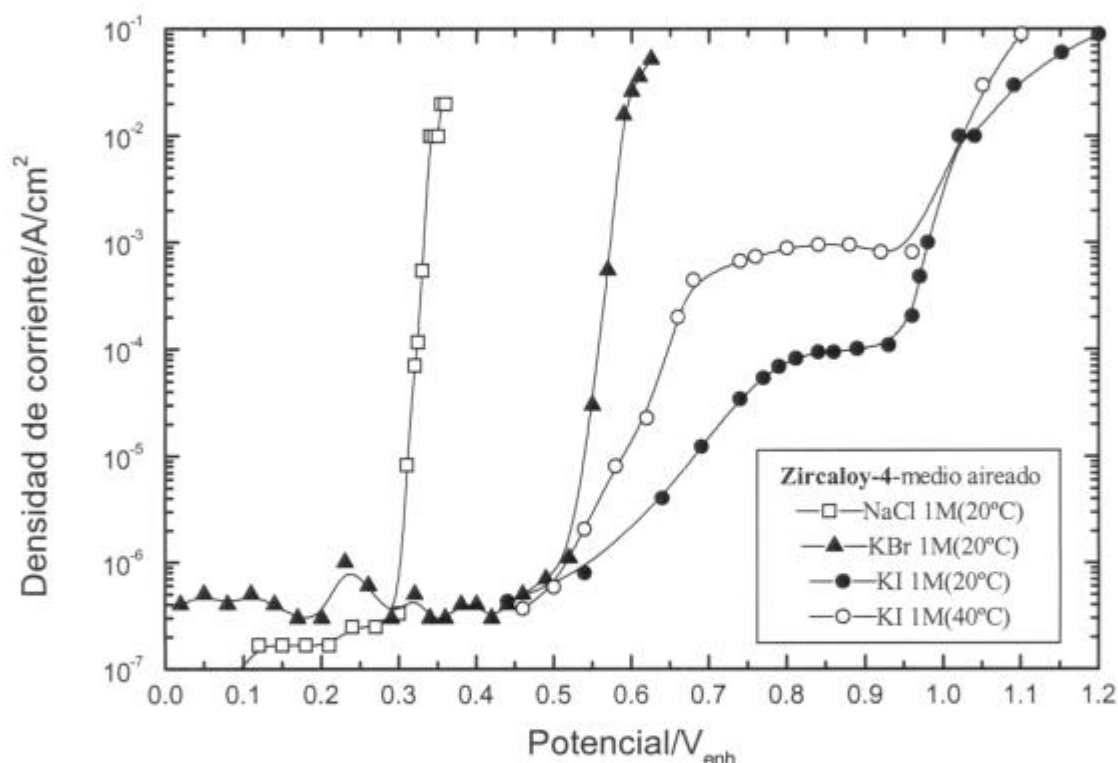


Figura 3.7. Curvas de polarización cuasi-potencioestáticas de Zry-4 en soluciones de halogenuros.

### 3.3- ENSAYOS DE TRACCION LENTA DE CIRCONIO EN FUNCION DEL POTENCIAL

#### 3.3.1. Mediciones de la deformación a la ruptura

Se realizaron ensayos de tracción al aire a velocidad lenta de deformación ( $\dot{\epsilon}= 4,6 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ) y a temperatura ambiente. Se encontró que la deformación a la ruptura presenta considerable dispersión y los valores hallados se encuentran en un ámbito entre 12 y 18%.

Se realizaron ensayos de tracción en NaCl 1M a varios potenciales tanto por debajo como por encima del potencial de picado. Los ensayos de tracción a potenciales menores al potencial de picado mostraron valores de deformación a la ruptura similares a los obtenidos al aire, con superficies de fractura de apariencia igual a las del aire (dúctil) y sin fisuras laterales. Por otra parte, los ensayos realizados a potenciales mayores a los de picado revelaron un importante descenso en la deformación a la ruptura: ésta disminuye al aumentar el potencial y alcanza un valor aproximado del 2,5% a 50 mV por encima del potencial de picado (figura 3.8). En estos casos las superficies de fractura son frágiles y se observa la presencia de fisuras laterales. Por lo expuesto se deduce que el circonio sólo sufre corrosión bajo tensión en soluciones acuosas de NaCl 1M a potenciales iguales o superiores al de picado.

Los ensayos realizados en soluciones de KBr 1M y KI 1M muestran un comportamiento similar al observado en soluciones de NaCl. (figura 3.8). Cuando el potencial aplicado es menor que el potencial de picado respectivo en cada solución, la deformación a la ruptura presenta valores que caen dentro de la banda de resultados obtenidos al aire y no se encuentran fisuras ni indicios de fragilidad en las superficies de fractura. En el caso de las soluciones de KBr, cuando el potencial es mayor o igual a  $0,6 V_{\text{enh}}$  la deformación a la ruptura desciende abruptamente hasta 3 o 4%, y a  $0,66 V_{\text{enh}}$  alcanza valores menores al 1%. En las soluciones de KI, el descenso en la ductilidad ocurre para potenciales iguales o mayores a  $0,90 V_{\text{enh}}$ , donde alcanza valores del orden del 4%. Luego para potenciales superiores, y en un ámbito de 150 mV, la deformación a la ruptura se mantiene constante.

En todos los casos en donde se observa descenso en la ductilidad, aparecen fisuras en los alambres y las superficies de fractura presentan una zona frágil.



de circonio traccionado a un potencial más alto ( $0,42 V_{enh}$ ), donde se aprecia que el ataque que ha sufrido la muestra es mayor que el ataque ocurrido a un potencial de  $0,39 V_{enh}$ .

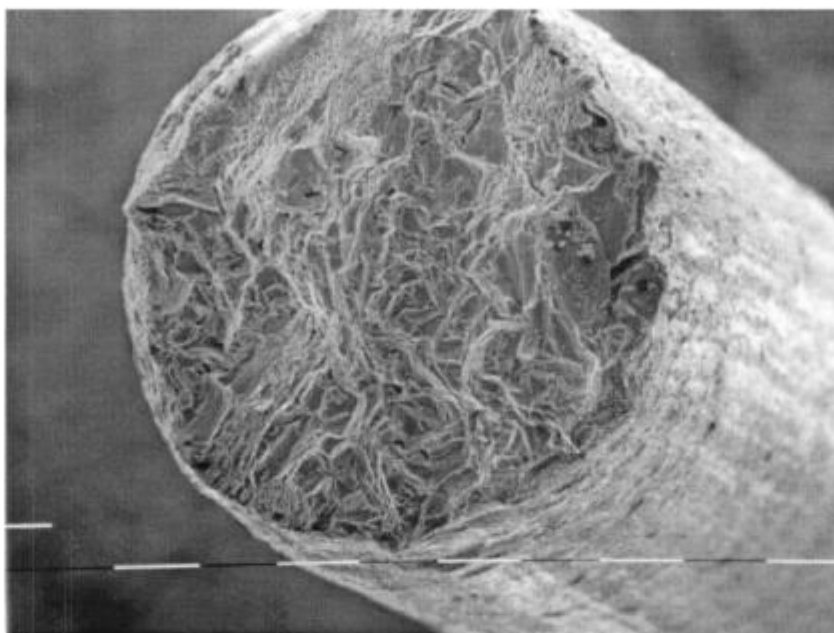


Figura 3.9a. Superficie de fractura dúctil (ausencia de corrosión bajo tensión) de un alambre de Zr traccionado a un potencial inferior al de picado ( $0 V_{enh}$ ). Vel. de def. =  $4,6 \times 10^{-6} s^{-1}$  (x120)

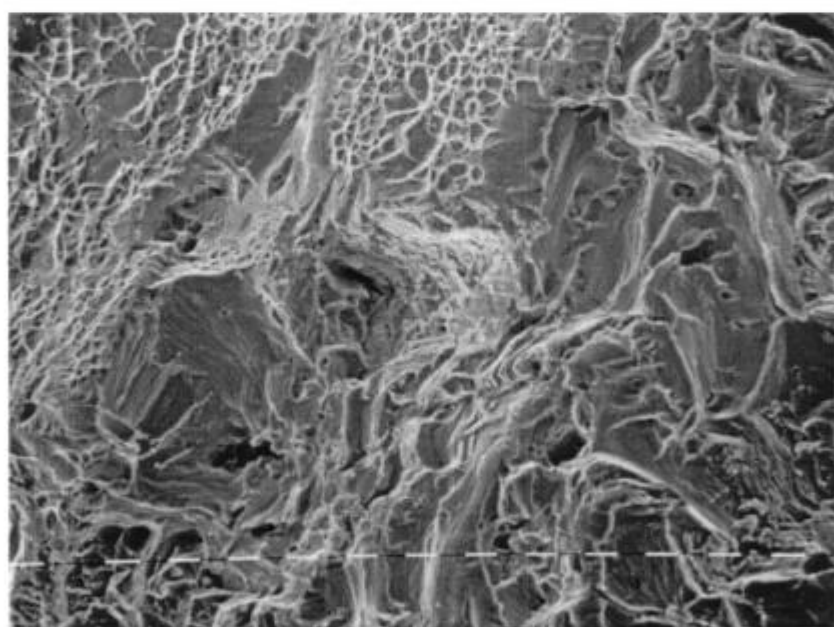


Figura 3.9b. Superficie de fractura dúctil de un alambre de Zr traccionado a un potencial inferior al de picado ( $0 V_{enh}$ ). Vel. de def. =  $4,6 \times 10^{-6} s^{-1}$  (x500)



Figura 3.10. Fisuras y picaduras en la superficie lateral de un alambre de Zr en NaCl IM. Potencial levemente superior al de picado. ( $E=0,39 V_{enh}$ ). Vel. de def.  $=4,6 \times 10^{-6} s^{-1}$  (x145)

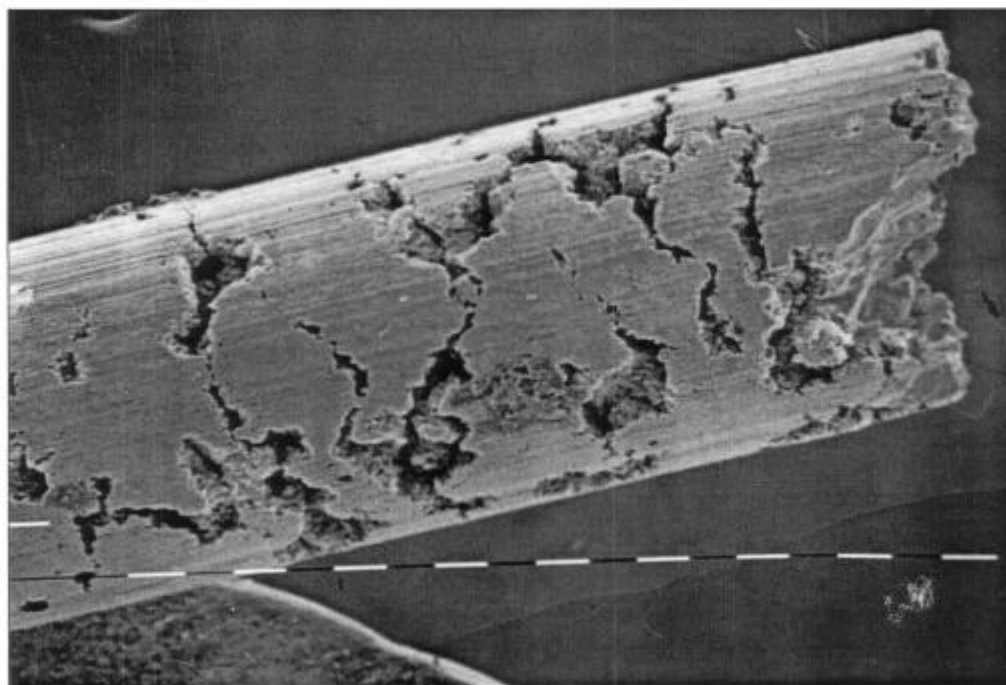


Figura 3.11. Fisuras y picaduras en la superficie lateral de un alambre de Zr en NaCl IM. Potencial 40 mV superior al de picado. ( $E=0,42 V_{enh}$ ). Vel. de def.  $=4,6 \times 10^{-6} s^{-1}$  (x80)

En todas las soluciones de halógenos la morfología de las superficies de fractura es mixta: las fisuras comienzan propagándose en forma intergranular y continúan de manera transgranular, rompiendo el ligamento final en forma dúctil. En la figura 3.12 se observa la superficie de un alambre de circonio traccionado en solución de cloruro ( $E=0,40 V_{enh}$ ); en la misma se muestra el inicio de la fisuración, que es intergranular, luego continúa de manera transgranular y termina rompiendo en forma dúctil. En las figuras 3.13a, 3.13b y 3.13c se muestran con mayor aumento las zonas intergranular, transgranular y dúctil, respectivamente.

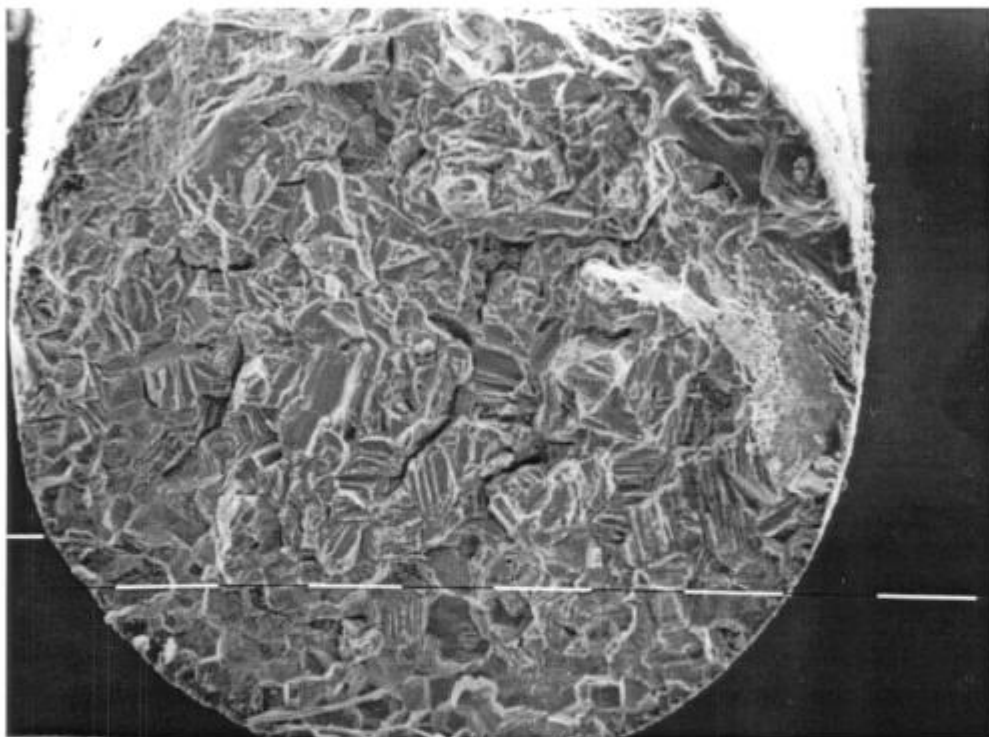


Figura 3.12. Superficie de fractura de un alambre de Zr traccionado en NaCl 1M. Se observa el inicio intergranular, la propagación transgranular y la ruptura final dúctil.

$$E=0,4 V_{enh}. \text{ Vel. de def.}=4,6 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1} (\times 135)$$

En particular, la zona transgranular se caracteriza por poseer una morfología “acanalada” (fluted) característica de los metales de estructura hexagonal compacta magnesio, titanio y circonio [Hardie, 1988] y notablemente distinta a la típica fisuración transgranular de los metales de estructura fcc (figura 1.4). Si bien en un principio se pensó que este tipo de fractura “acanalada” era el resultado del clivaje a lo largo de algún plano particular de la estructura hexagonal compacta [Powell y Scully, 1968], subsiguientes investigaciones llevadas a cabo por Aitchinson y Cox [1972] demostraron que se trataba de un tipo de fractura esencialmente dúctil que es específico de los materiales hexagonales. Este tipo de fractura

ocurre como consecuencia del escaso número de sistemas de deslizamiento activos que poseen los metales hexagonales y es producido por la coalescencia de “voids” tubulares nucleados por la interacción de determinados sistemas de deslizamiento o la interacción de bandas de deslizamiento con bordes de grano en la punta de la fisura.

Al aumentar el potencial aplicado se observa una zona de ataque que se extiende sobre la zona intergranular tal como se aprecia en la figura 3.14. En la misma también se muestra la transición de morfología intergranular a transgranular, evidenciada por la presencia de dos granos cuya superficie no ha sido atacada excesivamente.

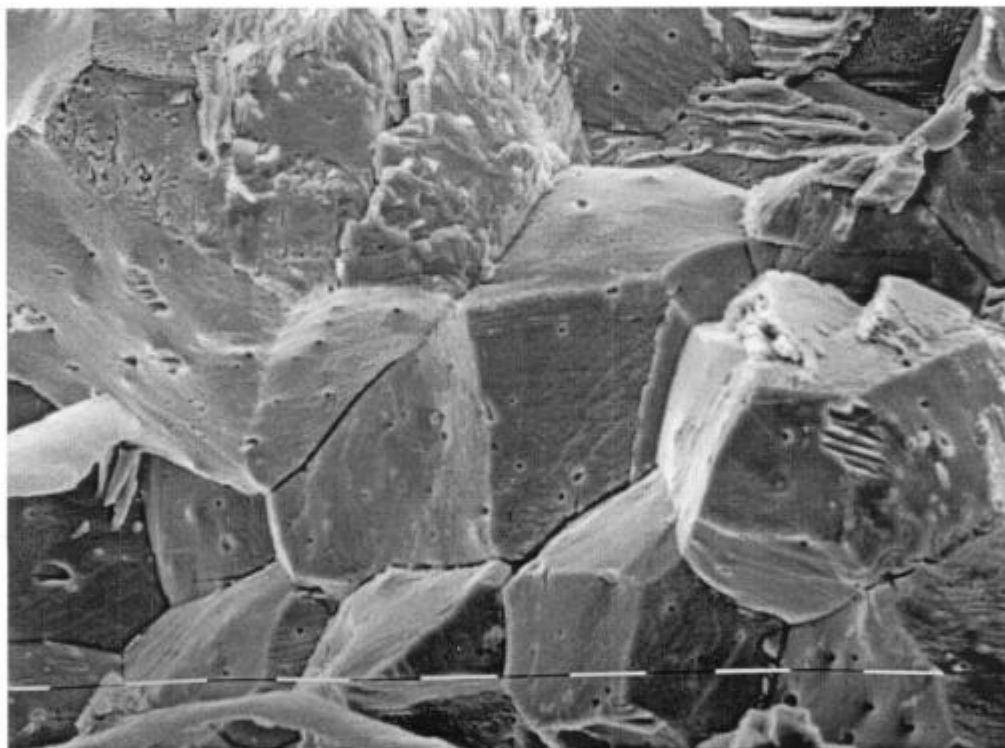


Figura 3.13a. Superficie de fractura de un alambre de Zr traccionado en NaCl 1M.  
 $E=0,4 V_{enh}$ . Vel. de def. $=4,6 \times 10^{-6} s^{-1}$ . Zona intergranular (x1000)

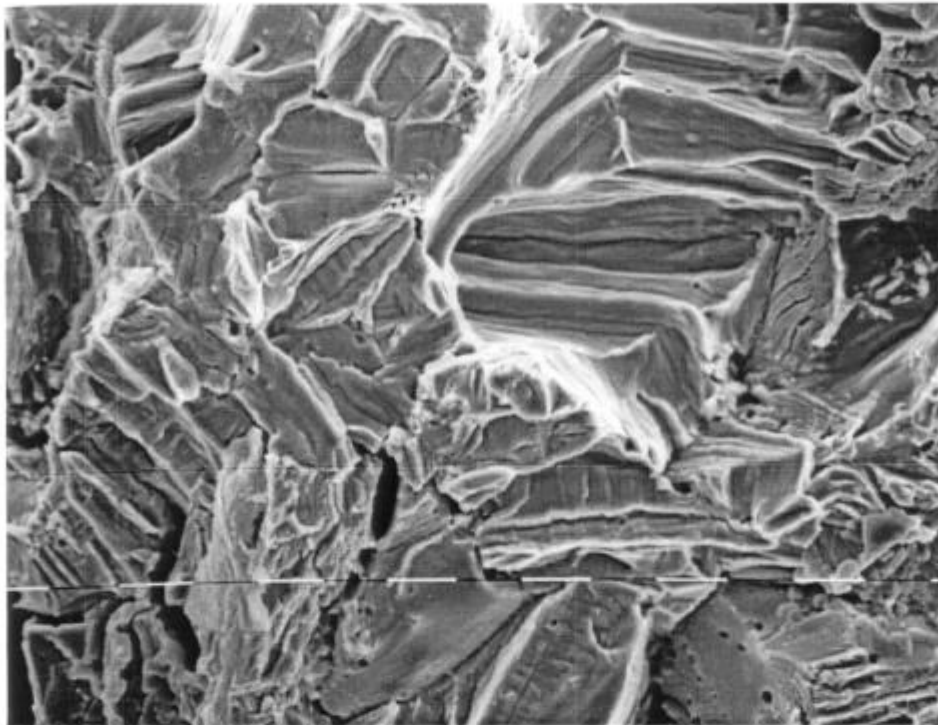


Figura 3.13b. Superficie de fractura de un alambre de Zr traccionado en NaCl 1M.  
 $E=0,4 V_{enh}$ . Vel. de def. $=4,6 \times 10^{-6} s^{-1}$ . Zona transgranular (x1000)

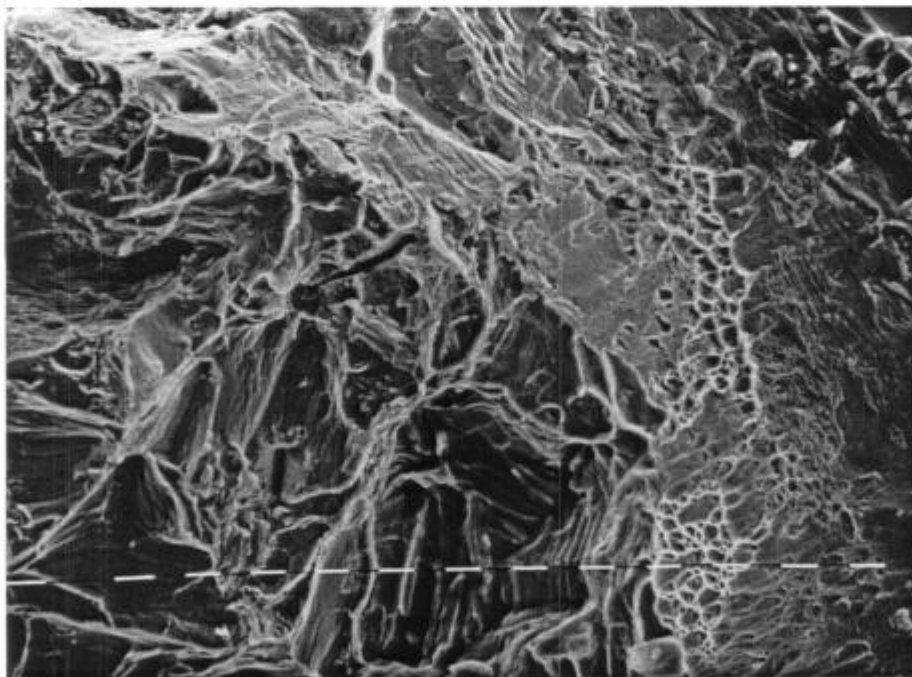


Figura 3.13c. Superficie de fractura de un alambre de Zr traccionado en NaCl 1M.  
 $E=0,4 V_{enh}$ . Vel. de def. $=4,6 \times 10^{-6} s^{-1}$ . Zona dúctil (x550)

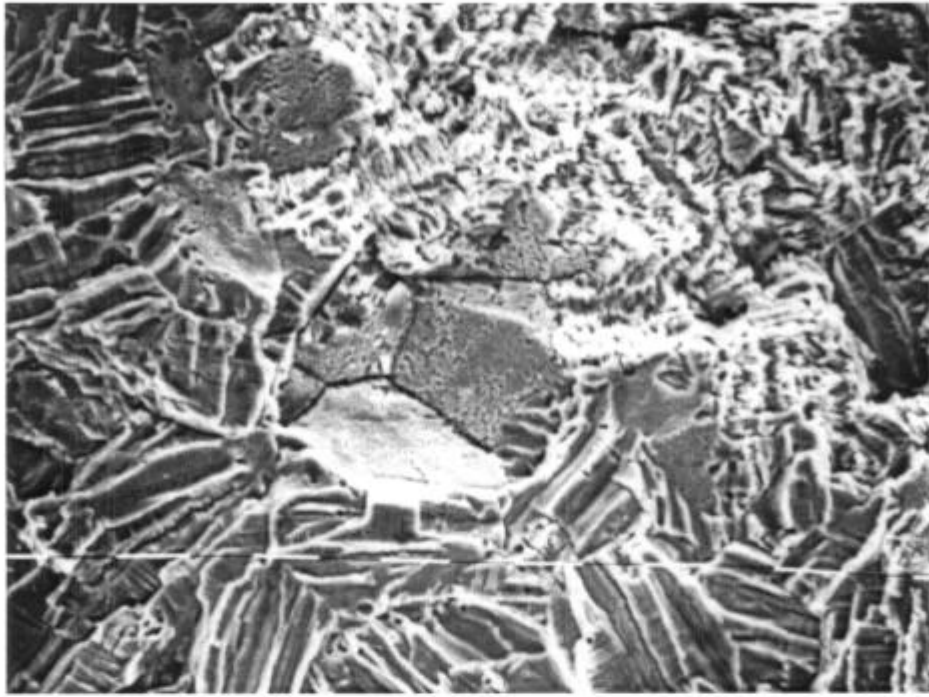


Figura 3.14. Superficie de fractura de un alambre de Zr traccionado en NaCl 1M.  $E=0,43V_{enh}$ . Vel. de def. $=4,6 \times 10^{-6} s^{-1}$ . Ataque y transición IG-TG (x1000)

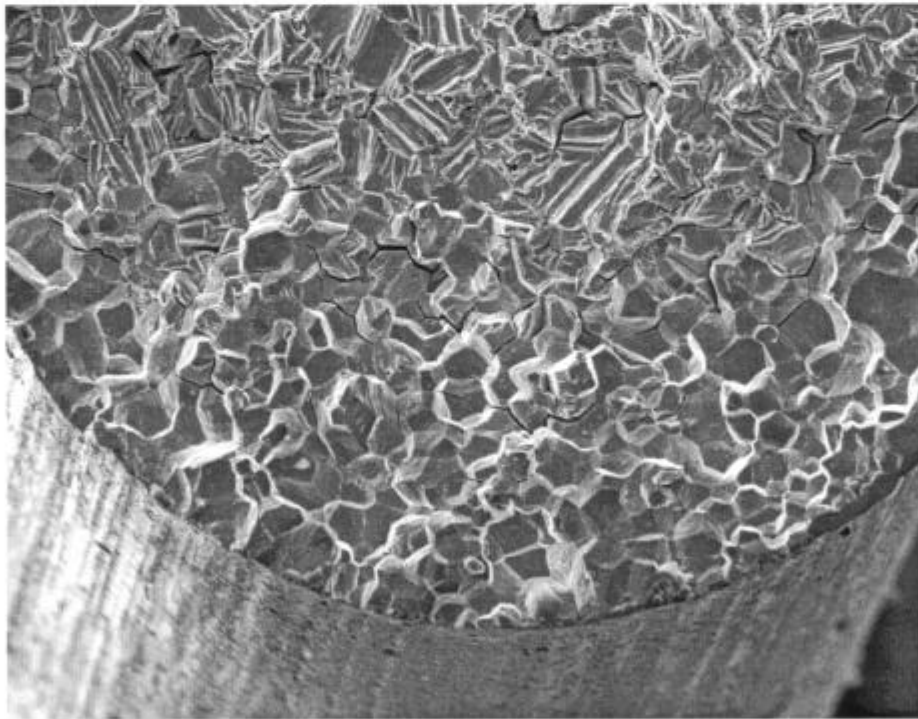


Figura 3.15. Superficie de fractura de un alambre de Zr traccionado en KBr 1M.  $E=0,62V_{enh}$ . Vel. de def. $=4,6 \times 10^{-6} s^{-1}$ . Iniciación IG libre de ataque y transición TG (x220)

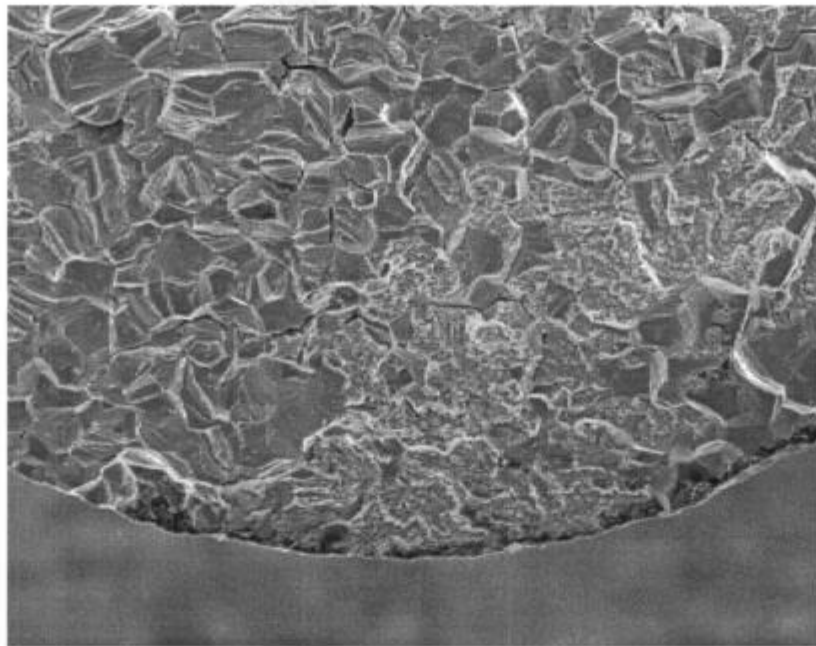


Figura 3.16. Superficie de fractura de un alambre de Zr traccionado en KI 1M.  $E=0,94V_{enh}$ . Vel. de def.  $=4,6 \times 10^{-6} s^{-1}$ . Ataque y transición IG-TG (x200)

En las soluciones de bromuro y yoduro, como se mencionó anteriormente, también se ha encontrado que la fisuración es mixta: intergranular y transgranular. En la figura 3.15 se muestra la superficie de fractura de un alambre de circonio traccionado en solución de bromuro, en la que se observa el inicio de la fisuración intergranular y la transición al modo transgranular; y en la figura 3.16 se muestra el caso de un alambre de circonio traccionado en solución de yoduro. Las superficies de fractura de las muestras ensayadas en bromuro están en general libres de ataque, mientras que las ensayadas en solución de yoduro son en general las más corroídas. Esto se debe a que los ensayos en bromuro duran menos tiempo que los llevados a cabo en yoduro (para un potencial aplicado superior en 20 mV al de picado).

Se midió la longitud de las zonas intergranular y transgranular en cada una de las soluciones y los resultados se muestran en las figuras 3.17, 3.18 y 3.19. En el caso de las soluciones de cloruro se encontró que la penetración intergranular es independiente del potencial aplicado, siendo su valor aproximado  $150 \mu m$  (figura 3.17). Por otra parte, en la misma figura se puede observar que la extensión de la zona transgranular varía entre 300 y  $800 \mu m$ . En las soluciones de bromuro y yoduro la extensión de la zona intergranular es variable y mayor que en soluciones de cloruro.

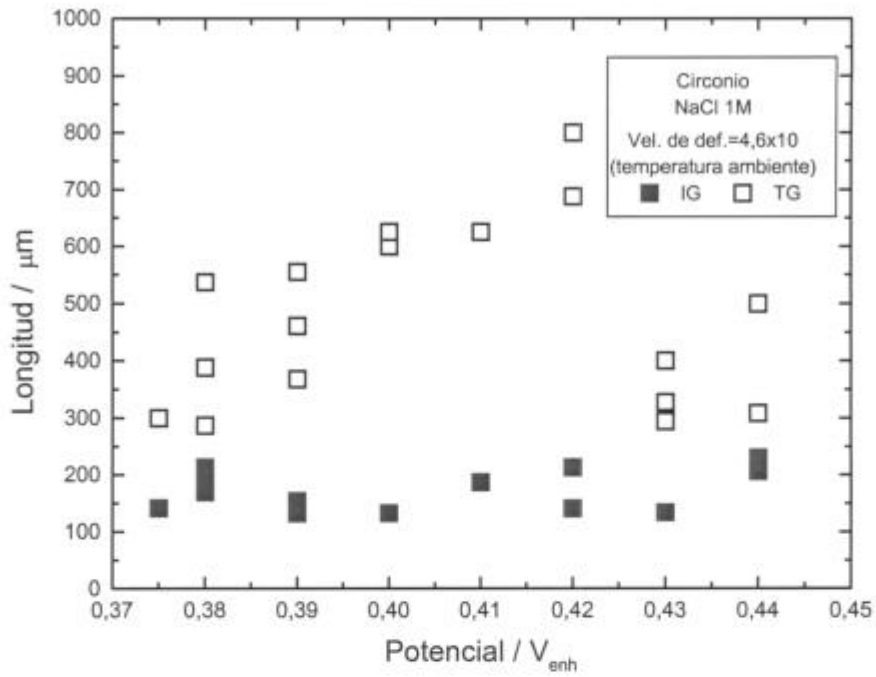


Figura 3.17. Penetración intergranular (IG) y transgranular (TG) en función del potencial aplicado. Circonio en NaCl 1M.

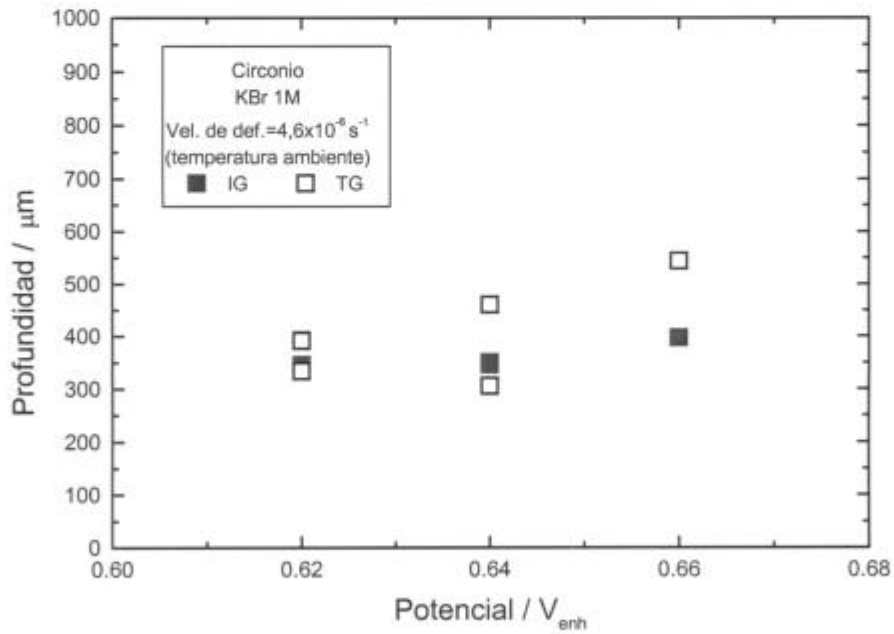


Figura 3.18. Penetración intergranular (IG) y transgranular (TG) en función del potencial aplicado. Circonio en KBr 1M.

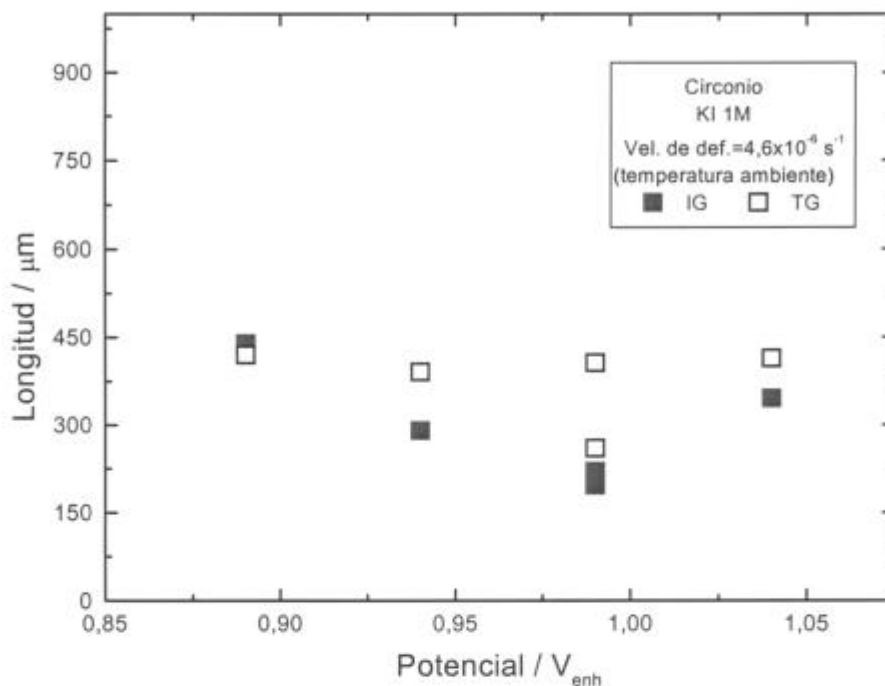


Figura 3.19. Penetración intergranular (IG) y transgranular (TG) en función del potencial aplicado. Circonio en KI 1M.

Luego de ser observadas en el SEM, las probetas fueron incluidas y pulidas mecánicamente hasta papel de 600 $\mu m$  y luego con pasta de diamante de 7 $\mu m$ . Usando un microscopio óptico se midió la longitud de la fisura más larga y se comprobó que en el caso de los alambres traccionados a potenciales menores al de picado no existían fisuras.

### 3.3.3. Velocidad de propagación ( $V_p$ ) en función del potencial

La velocidad de propagación de fisuras se midió de dos maneras, tal como fue descrito en la sección 2.5. Se observa muy buena correlación entre ambas mediciones, encontrándose en todos los casos que  $V_{pSEM}$  es levemente mayor que  $V_{pC}$ . Esto es debido a que al medir  $V_{pSEM}$  se tiene en cuenta la longitud de la fisura que ocasionó la ruptura del alambre y que, por ende, es mayor que las observadas en corte. En la figura 3.20 se muestran los resultados de velocidad de propagación de fisuras en función del potencial para las tres soluciones ensayadas. Para una mayor claridad en todos los gráficos que siguen se representan sólo los valores de  $V_{pSEM}$ .

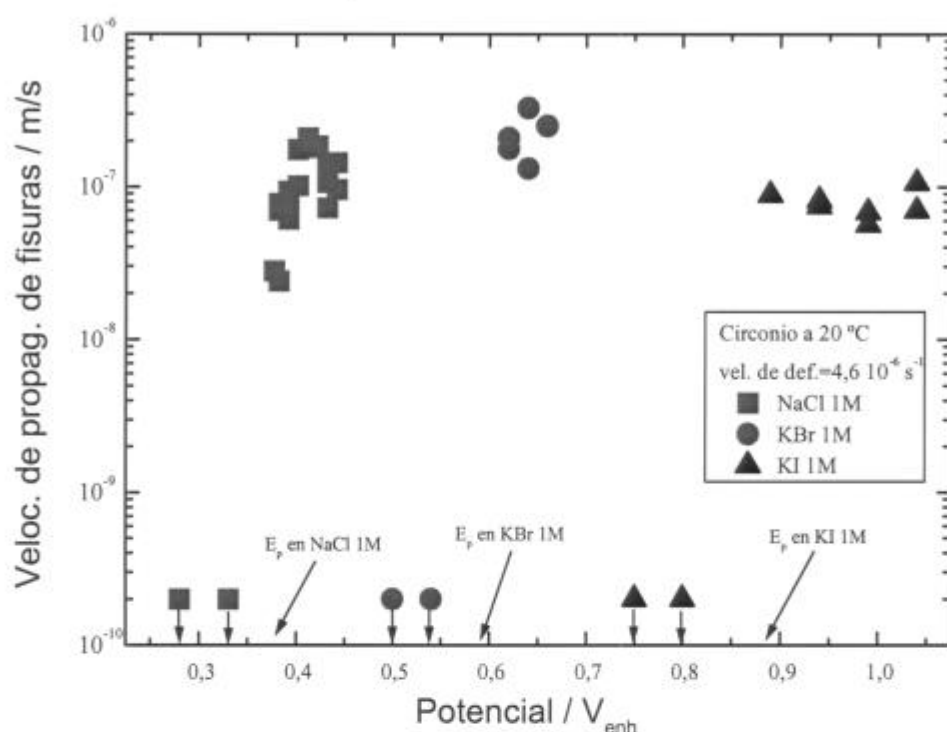


Figura 3.20. Velocidad de propagación de fisuras en función del potencial. Circonio en NaCl, KBr y KI 1M.

Para potenciales menores al de picado no se encontraron fisuras laterales ni zona de fractura frágil. Sin embargo se evaluó la mínima longitud de fisura medible en el microscopio óptico empleado ( $7 \mu\text{m}$ ) y se la dividió por el tiempo de duración del ensayo. De esta manera se obtuvo una cota máxima para la velocidad de propagación de fisuras que resultó ser cercano a  $2 \times 10^{-10} \text{ m/s}$ . Sin embargo, cabe destacar que para potenciales menores al de picado las superficies de fractura son iguales a las de los alambres traccionados al aire, por lo que se presume que no existe corrosión bajo tensión en este ámbito de potenciales.

En las soluciones de cloruro se observa que la velocidad de propagación de fisuras aumenta levemente con el potencial aplicado estabilizándose en un valor aproximado de  $10^{-7} \text{ m/s}$  para potenciales ligeramente superiores al de picado. En las soluciones de bromuro la velocidad de propagación de fisuras es levemente superior a la obtenida en soluciones de cloruro aunque del mismo orden de magnitud ( $2$  a  $4 \times 10^{-7} \text{ m/s}$ ). En las soluciones de yoduro la velocidad de fisuración es constante en el ámbito de potenciales estudiado y es levemente inferior a  $10^{-7} \text{ m/s}$ .

### 3.4- ENSAYOS DE TRACCION DE CIRCONIO A DISTINTAS VELOCIDADES DE DEFORMACION

#### 3.4.1. Efecto de la velocidad de deformación sobre la velocidad de propagación de fisura

Se realizaron ensayos de tracción a diferentes velocidades de deformación (entre  $4,6 \times 10^{-6}$  y  $3,7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ), a temperatura ambiente y a potenciales 20 mV superiores a los de picado en cada solución. Los resultados se muestran en la figura 3.21 y revelan que aumentando la velocidad de deformación se acelera el avance de las fisuras en el ámbito estudiado. Los gráficos de  $\log V_p$  vs  $\log \dot{\epsilon}'$  son rectas con pendiente 0,70 en el caso de circonio en NaCl 1M, 0,68 en el caso de soluciones de KBr 1M y 0,76 para las soluciones de KI 1M.

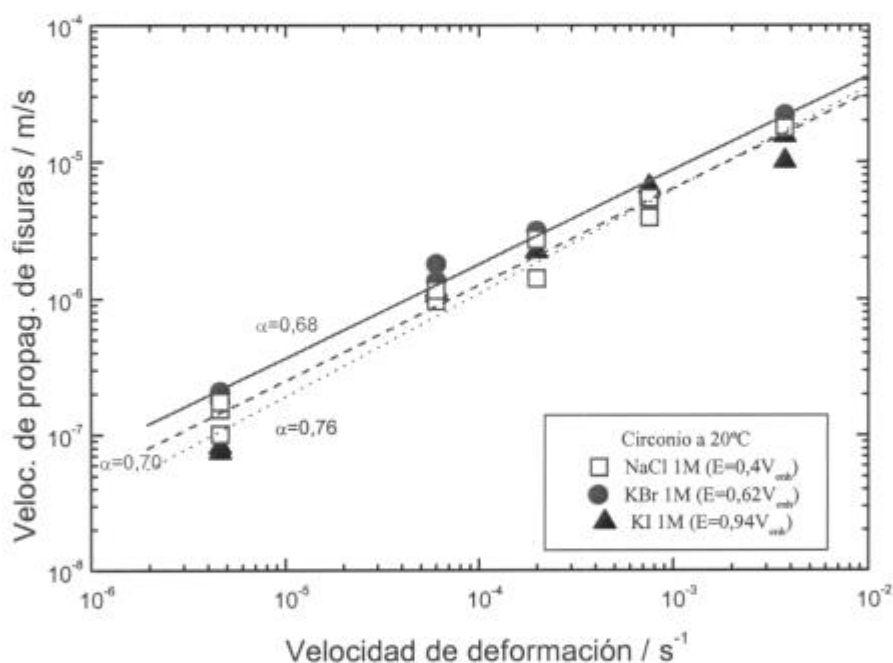


Figura 3.21. Velocidad de propagación de fisuras en función de la velocidad de deformación. Circonio en NaCl, KBr y KI 1M.

#### 3.4.2. Penetración intergranular y transgranular en función de la velocidad de deformación

Al aumentar la velocidad de deformación no se observan cambios en la morfología de las fisuras, las cuales siguen siendo intergranular y transgranular. Se encontró que la

penetración intergranular disminuye con el aumento de la velocidad de deformación como se aprecia de comparar la figura 3.11 con la figura 3.22, que muestran las superficies de fractura de dos alambres de Zr traccionados al mismo potencial en soluciones de NaCl 1M a  $4,6 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  y  $7,56 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . En la figura 3.12 la penetración intergranular es de  $180 \mu\text{m}$  y en la figura 3.22 es de  $70 \mu\text{m}$ . En la figura 3.23a se observa el inicio de la fisuración para circonio en solución de KBr 1M traccionado a una velocidad de deformación de  $7,56 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . En la misma se puede apreciar la transición del modo intergranular al transgranular y la zona transgranular se muestra en la figura 3.23b con mayor aumento.

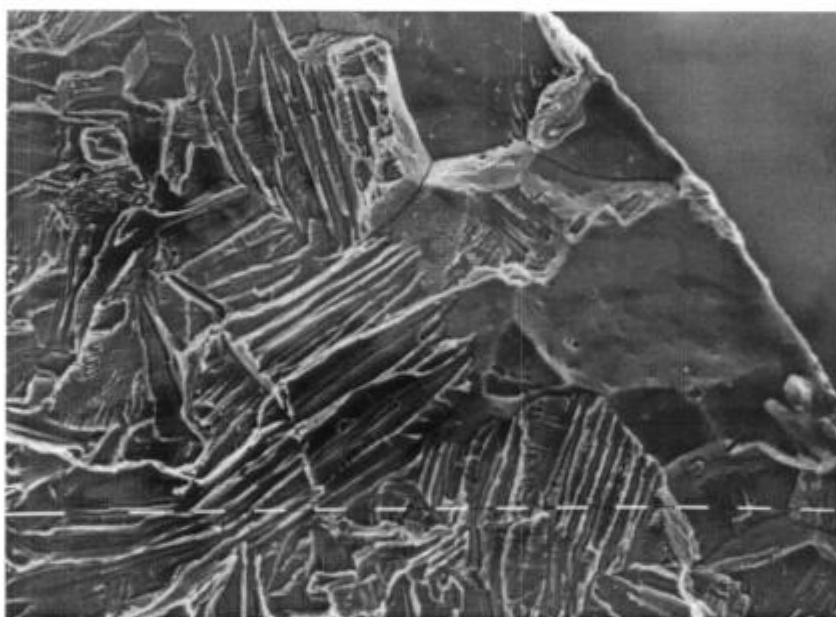


Figura 3.22. Superficie de fractura de un alambre de Zr traccionado en NaCl 1M.  
 $E=0,4 \text{ V}_{\text{enh}}$ . Vel. de def.  $=7,56 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Inicio de la fisuración (x500).



Figura 3.23a. Superficie de fractura de un alambre de Zr traccionado en KBr 1M.  
 $E=0,62V_{enh}$ . Vel. de def. $=7,56 \times 10^{-4} s^{-1}$ . Inicio de la fisuración (x440).

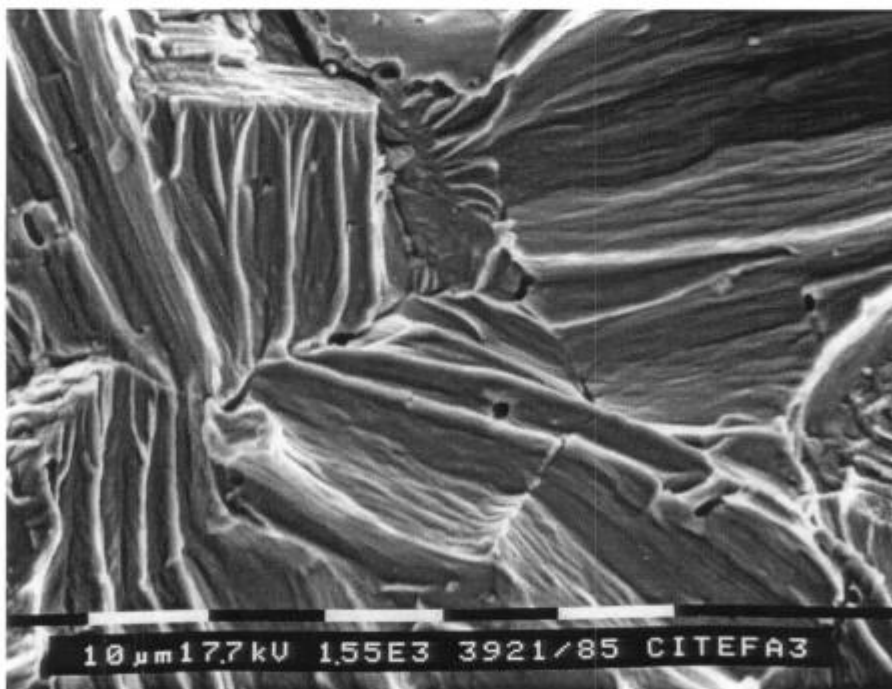


Figura 3.23b. Superficie de fractura de un alambre de Zr traccionado en KBr 1M.  
 $E=0,62V_{enh}$ . Vel. de def. $=7,56 \times 10^{-4} s^{-1}$ . Zona transgranular (x1700).

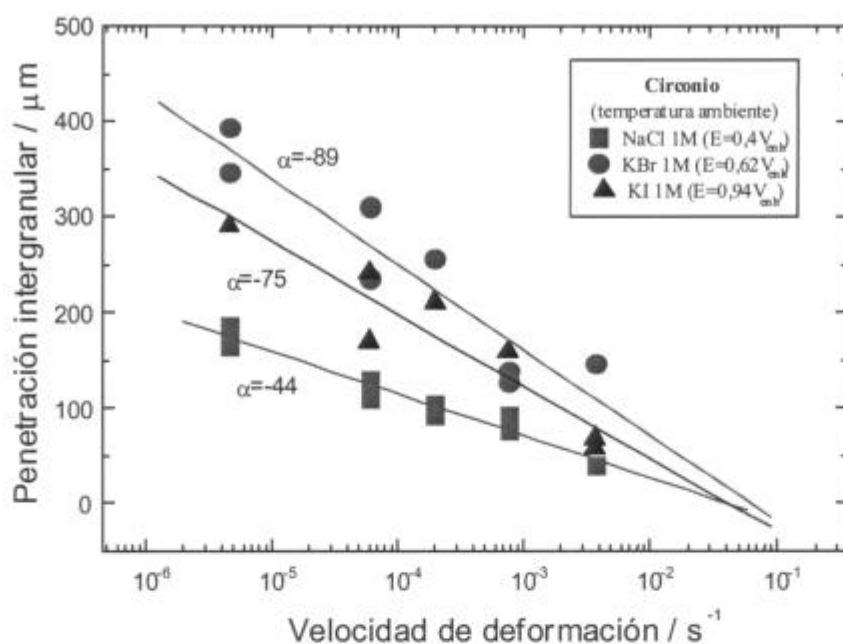


Figura 3.24. Penetración intergranular en función de la velocidad de deformación.

Circonio en NaCl, KBr y KI 1M.

En la figura 3.24 se representa la variación de la penetración intergranular con la velocidad de deformación. Se encuentra que para las soluciones de cloruro la disminución de la longitud intergranular es de 44 µm por década. Este resultado está en concordancia con lo hallado por Cragolino [1975] para Zry-4 en NaCl 1M en el mismo ámbito de velocidades de deformación. A su vez, este decrecimiento es de 89 µm por década para las soluciones de KBr y de 75 µm por década para las soluciones de KI. Sin embargo, al aumentar la velocidad de deformación también disminuye la longitud de la zona transgranular de manera tal que, el cociente entre la longitud de la penetración intergranular y la longitud de la propagación transgranular permanece casi constante.

Al aumentar la velocidad de deformación, la zona de ataque en la superficie de fractura disminuye tal como se aprecia en las figuras 3.22 y 3.23a, dado que los ensayos duran poco tiempo y no es suficiente para que se produzca el ataque. Las superficies laterales también se ven limpias de ataque como se muestra en la figura 3.26. En ésta se puede observar el carácter intergranular del inicio de las fisuras.

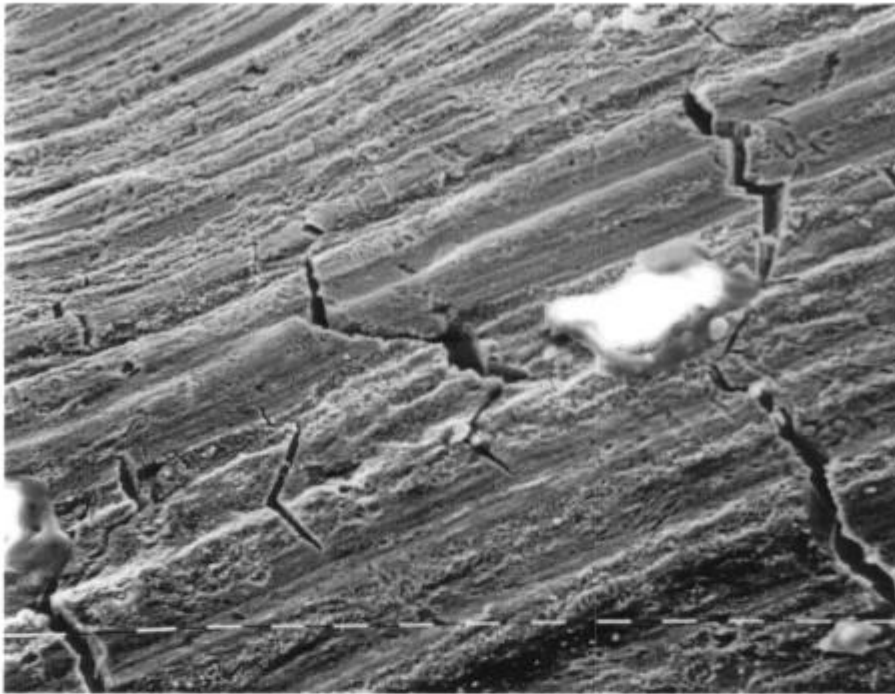


Figura 3.26. Superficie lateral de una alambre de Zr traccionado en NaCl 1M. Iniciación intergranular.  $E=0,40 V_{enh}$ . Vel. de def.  $=3,73 \times 10^{-3} s^{-1}$  (x500).

### 3.5- ENSAYOS DE TRACCION LENTA DE ZIRCALOY-4 EN FUNCION DEL POTENCIAL

#### 3.5.1. Mediciones de la deformación a la ruptura

Se realizaron ensayos de tracción lenta a una velocidad de deformación de  $4,6 \times 10^{-6} s^{-1}$ . Se trabajó a temperatura ambiente en soluciones acuosas 1M de NaCl, KBr y KI. En los tres casos se trabajó a potenciales alrededor del potencial de picado respectivo. Se registró el tiempo de fractura y se calculó el porcentaje de deformación a la ruptura. Los resultados se muestran en la figura 3.27.

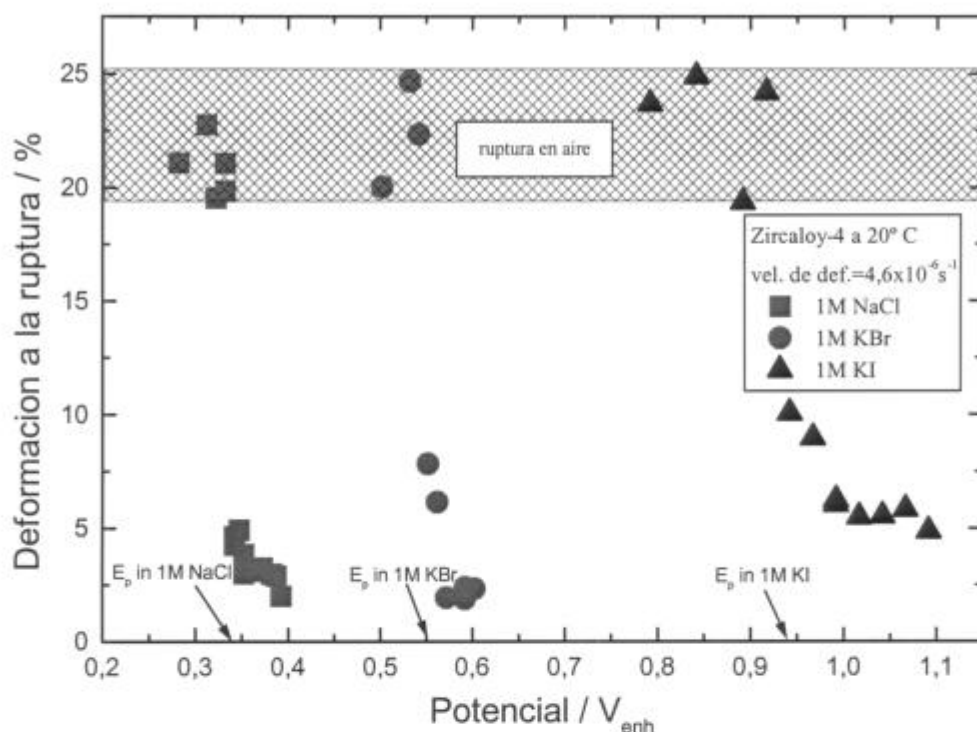


Figura 3.27. Deformación a la ruptura en función del potencial electroquímico.  
Zircaloy-4 en NaCl, KBr y KI 1M.

En la misma figura se observa la banda de dispersión de resultados obtenidos al aire. Dichos valores varían entre un 19 y un 25% aproximadamente. Se observa un importante descenso en la deformación a la ruptura para potenciales superiores al de picado. En el caso de soluciones de NaCl y KBr la deformación a la ruptura disminuye con el potencial aplicado alcanzando un valor aproximado de 2,5% para potenciales superiores en 50 mV al de picado. En soluciones de KI, la deformación a la ruptura desciende hasta un valor aproximado del 5% y se mantiene constante unos 150 mV por encima del respectivo potencial de picado.

Por debajo del potencial de picado la deformación a la ruptura cae dentro de la banda de dispersión de valores al aire. Se puede concluir que el Zry-4 sufre corrosión bajo tensión en soluciones acuosas de NaCl, KBr y KI 1M sólo para potenciales superiores a los respectivos potenciales de picado.

A los efectos de analizar la posibilidad de la presencia de fragilización por hidrógeno, se realizaron ensayos de tracción de Zry-4 en NaCl 1M a potencial catódico ( $E = -1,56V_{enh}$ ) y

se encontró que la deformación a la ruptura era igual a la hallada al aire (20%). Se repitió este ensayo polarizando la muestra a  $E=-1,46V_{enh}$  durante 30 h y luego traccionando hasta la ruptura mientras se continuaba la polarización. El porcentaje de deformación a la ruptura se mantuvo prácticamente inalterado (19%). La concordancia entre estos valores y los porcentajes de deformación obtenidos al aire permiten concluir que en estas condiciones no se produce fragilización por hidrógeno.

### 3.5.2. Observaciones fractográficas y metalográficas

Las superficies de fractura de los alambres traccionados al aire y a potenciales inferiores al de picado son similares y no se encuentran fisuras laterales. En las figuras 3.28a y 3.28b se muestran la superficie lateral y de fractura de un alambre de Zry-4 traccionado en KBr 1M a un potencial inferior al de picado. Se observa que la superficie lateral del alambre está libre de fisuras y que la superficie de fractura tiene apariencia dúctil, igual a la observada en probetas traccionadas al aire (figura 2.1).

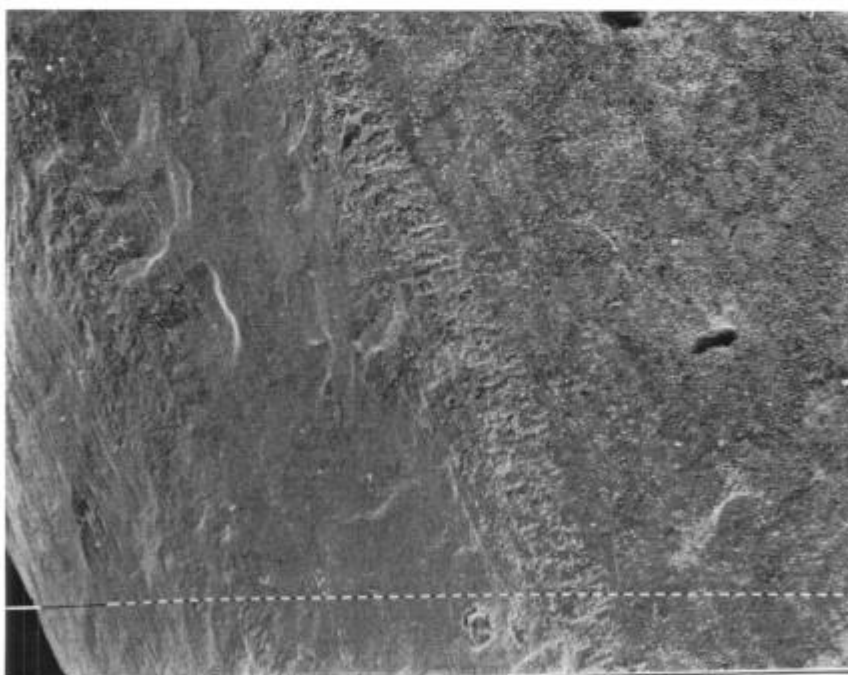


Figura 3.28a. Superficie lateral libre de fisuras de un alambre de Zry-4 traccionado en KBr 1M a un potencial menor al de picado.  $E=0,48 V_{enh}$ . Vel. de def.  $=4,6 \times 10^{-6} s^{-1}$  (x100)

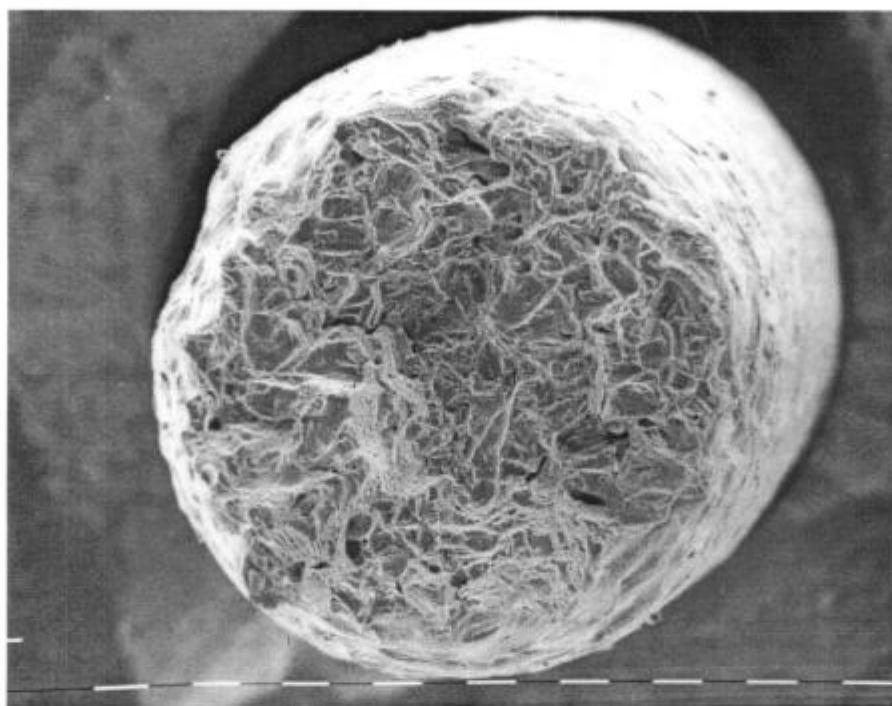


Figura 3.28b. Superficie de fractura dúctil de un alambre de Zry-4 traccionado en KBr 1M a un potencial menor al de picado.  $E=0,48 V_{enh}$ . Vel. de def.  $=4,6 \times 10^{-6} s^{-1}$  (x70)

Por otra parte, los alambres traccionados a potenciales superiores al de picado presentan fisuras laterales (figura 3.29) y las superficies de fractura presentan zonas de fragilidad. La fractura es mixta: las fisuras comienzan propagándose en forma intergranular y continúan de manera transgranular, rompiendo el ligamento final en forma dúctil, al igual que en el caso de Zr. Este comportamiento también se encuentra en otros metales hcp, tales como el titanio y el magnesio los cuales presentan una secuencia característica de fisuración: intergranular-transgranular-dúctil.

La parte dúctil aparece claramente identificada en las fractografías, por la presencia de hoyuelos o “dimples”. La zona intergranular no presenta problemas de identificación, por cuanto la fractura sigue el contorno de los granos del metal. En cuanto a la zona transgranular, presenta una característica que sería típica de los metales hcp, por cuanto no se presenta idéntica en los metales fcc.

En el caso del Zr y del Zry-4, la fractura transgranular sigue el plano basal, con una desviación menor de  $1^\circ$  tal como lo determinaron Haddad y Dorado [1994]. Cuando se trabaja con materiales policristalinos, es difícil que la orientación del plano de la fisura coincida con el plano basal del metal, y se observa una fisura de ondulado característico, que fue descrita

por Aitchinson y Cox [1972] como resultado de una componente dúctil en la fractura, y que estos autores bautizaron como “fluting”, término aceptado luego por varios autores, tal como se ve en el trabajo de Hardie [1990] y lo muestran como una componente característica de la CBT transgranular de los metales hcp.

Scully y Adepoju [1977] describen la fractura transgranular de los metales hcp como clivaje asociado a fluting, indicando que esta última es una forma de fractura dúctil de baja energía asociada al proceso de clivaje. No hay evidencias en la literatura de que se pueda presentar “fluting” en ausencia de clivaje y en el trabajo de Scully y Adepoju [1977] se muestra cómo, con un tratamiento adecuado se puede pasar de fracturas con tres zonas: intergranular-clivaje-dúctil, a fracturas con dos zonas: intergranular-dúctil. Es decir, si no hay condiciones de CBT la zona de “fluting” desaparece. En otras palabras, la presencia de CBT transgranular en estos metales puede confirmarse por la presencia de clivaje o de “fluting”, si la orientación cristalina no permite la visualización de planos de clivaje. El “fluting” está siempre asociado a la CBT transgranular, y su simple presencia permite detectar fisuración transgranular.

En las figuras 3.30a, 3.30b y 3.30c se muestran fractografías de alambres traccionados en NaCl. En la figura 3.30a se observa toda la superficie de fractura y se aprecia que la fisura comenzó propagándose del lado izquierdo. Se encuentra una primera zona intergranular totalmente atacada seguida de la zona de propagación transgranular. En la figura 3.30b se muestra el inicio de la fisura con mayor aumento, donde se alcanzan a ver algunos granos sin ataque. En la figura 3.30c se observa con mayor aumento la zona intergranular atacada. En todos los casos se encontró que el ataque se extiende sobre la zona intergranular pero no sobre la transgranular, por lo que se puede presumir que la propagación transgranular es muy rápida y no le da tiempo al sistema para que se ataque.

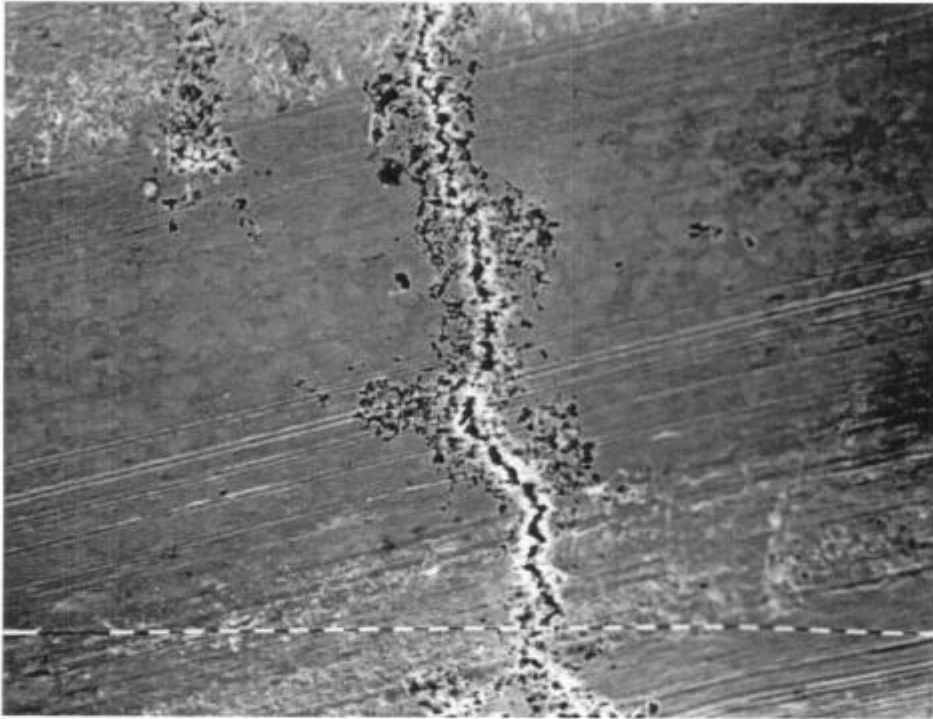


Figura 3.29. Fisuras en la superficie lateral de un alambre de Zry-4 traccionado en NaCl 1M.  $E=0,35 V_{enh}$ . Vel. de def.  $=4,6 \times 10^{-6} s^{-1}$  (x250)

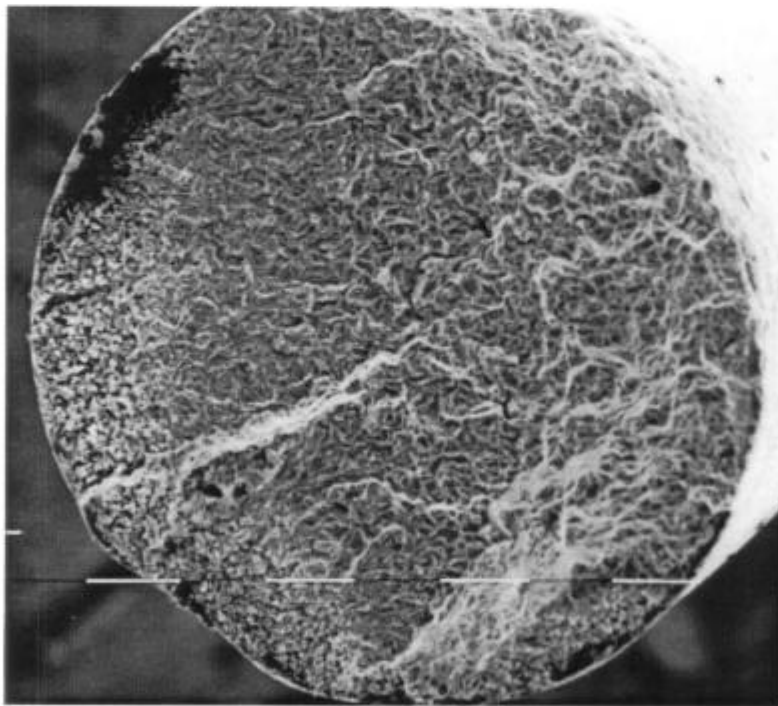


Figura 3.30a. Superficie de fractura de un alambre de Zry-4 traccionado en NaCl 1M. Inicio IG, propagación TG y ruptura dúctil.  $E=0,35 V_{enh}$ . Vel. de def.  $=4,6 \times 10^{-6} s^{-1}$  (x125)

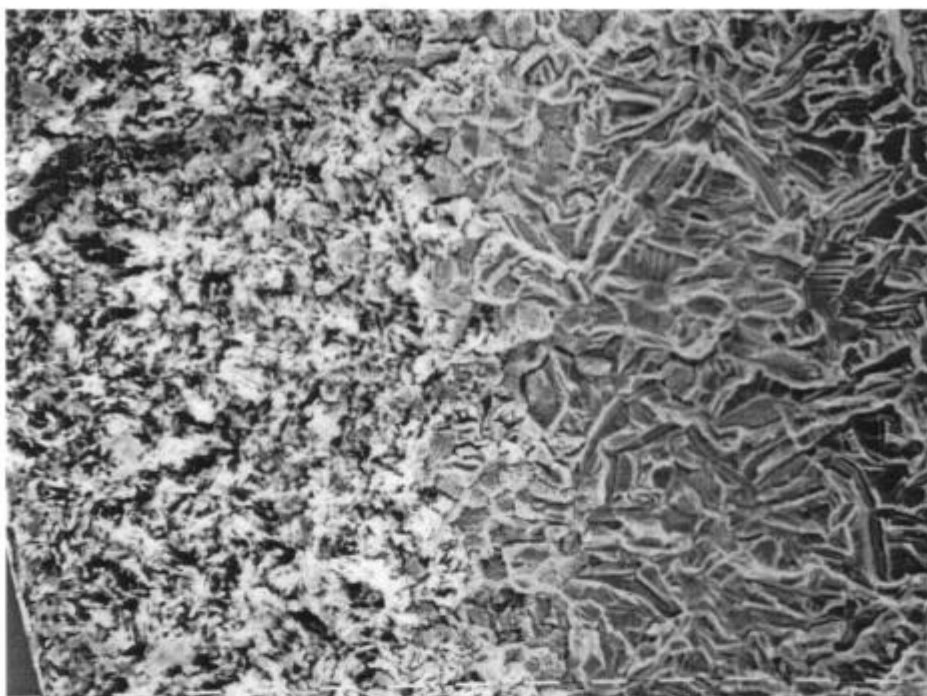


Figura 3.30b. Superficie de fractura de un alambre de Zry-4 traccionado en NaCl 1M. Inicio IG y propagación TG.  $E=0,35 V_{enh}$ . Vel. de def.  $=4,6 \times 10^{-6} s^{-1}$  (x500).

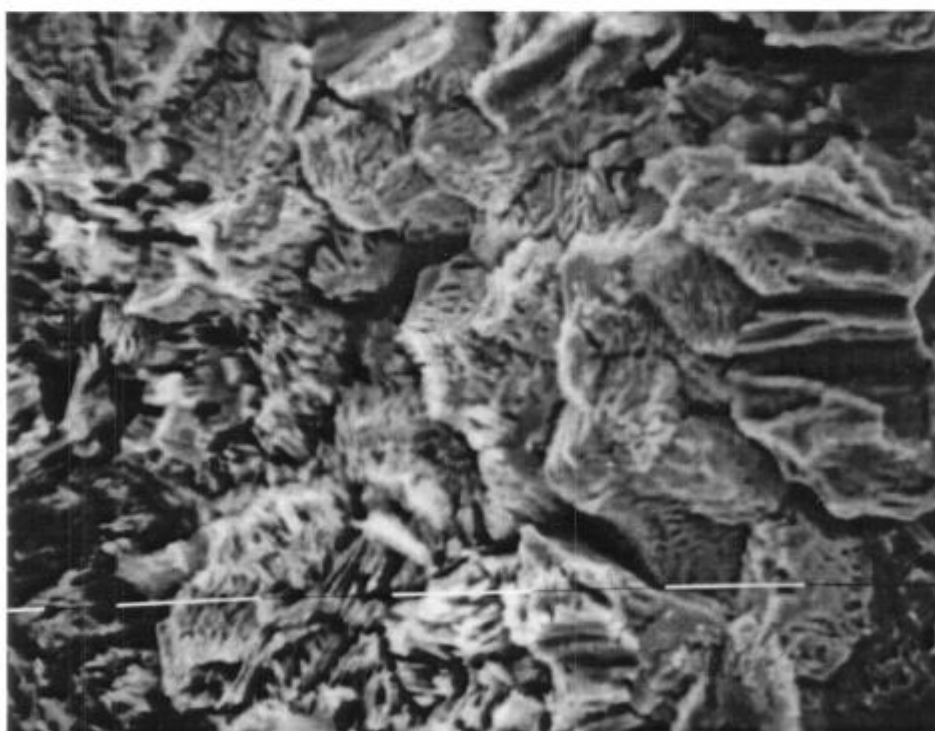


Figura 3.30c. Superficie de fractura de un alambre de Zry-4 traccionado en NaCl 1M.  $E=0,35 V_{enh}$ . Vel. de def.  $=4,6 \times 10^{-6} s^{-1}$ . Detalle de la zona intergranular atacada (x1900)

Los resultados hallados en la literatura respecto de la morfología de la fisuración son contradictorios. Cox [1973] encuentra que en Zry-2 en soluciones acuosas de NaCl hay una primera etapa de ataque corrosivo y luego la fisura continúa con morfología transgranular. Sin embargo, de las fractografías mostradas en dicho trabajo se observa una primera etapa de ataque corrosivo violento que enmascara la propagación de la fisura y no permite afirmar contundentemente si se trata de propagación intergranular o transgranular. En particular, en dicho trabajo se muestra una fractografía donde se alcanzan a distinguir algunos granos de material que han sido atacados y que se encuentran en la zona inicial de la propagación. Por todo lo expuesto, es factible suponer que puede existir una primera etapa de fisuración intergranular que ha quedado oculta por el excesivo ataque corrosivo. Mankowski *et al.* [1984] también encuentran el mismo resultado usando la técnica de tracción lenta y asumen que la primera zona de ataque es el resultado de un profuso picado. De hecho, en los ensayos realizados en el presente trabajo se encuentra que cuando el potencial aplicado es muy alto la zona intergranular queda completamente borrada por el ataque sufrido. Sin embargo, cabe destacar que la zona transgranular siempre aparece libre de ataque. Finalmente, Cragolino [1975] reporta que la fisuración es intergranular y transgranular y que, dependiendo del valor del potencial aplicado la primera zona intergranular se encuentra más o menos atacada. En soluciones de cloruro férrico tanto Thomas y Allio [1965] como Bogoyavlenskii *et al.* [1981] hallan que la fisuración es exclusivamente intergranular.

En la figura 3.31a se ve la superficie lateral de un alambre polarizado catódicamente durante 30 hs. y luego traccionado hasta la ruptura. En la figura 3.31b se muestra el mismo con mayor aumento. Se pueden observar en la superficie lateral pequeñas fisuras transgranulares probablemente debidas a la presencia de hidruros superficiales, pero sin que esto tenga mayor influencia en el comportamiento mecánico del material. Por otra parte la superficie de fractura de dicho alambre es similar a las obtenidas al aire y a potenciales anódicos menores al de picado (figura 3.32). La polarización catódica produce  $H_2$  en abundancia en la superficie del metal. Por lo tanto, el hecho de que bajo estas condiciones no se encuentre fisuración permite afirmar, tal como ya se había anunciado en la sección anterior, que no se trata de un proceso de fragilización por hidrógeno. Además, las fractografías típicas de las superficies de fractura de aleaciones de circonio donde ocurre fragilización por hidrógeno [Cox, 1990] son muy distintas a las superficies de fractura observadas en este trabajo. En soluciones de KBr la morfología de la fractura es similar a encontrada en NaCl, pero a diferencia de este último caso la zona intergranular atacada solo aparece cuando el

potencial es mayor a  $0,57 V_{enh}$ . En las figuras 3.33a, 3.33b y 3.33c se muestran cada una de las tres regiones: zona intergranular, transgranular y dúctil.

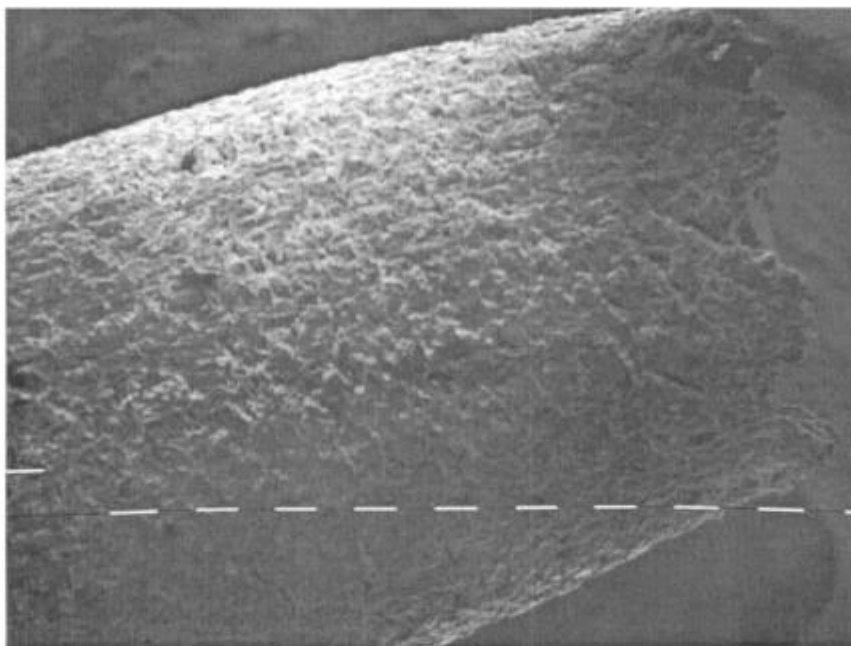


Figura 3.31a. Superficie lateral de un alambre de Zry-4 traccionado en NaCl 1M a potencial catódico durante 30 horas ( $E=-1,46 V_{enh}$ ). Vel. de def.= $4,6 \times 10^{-6} s^{-1}$  (x60)

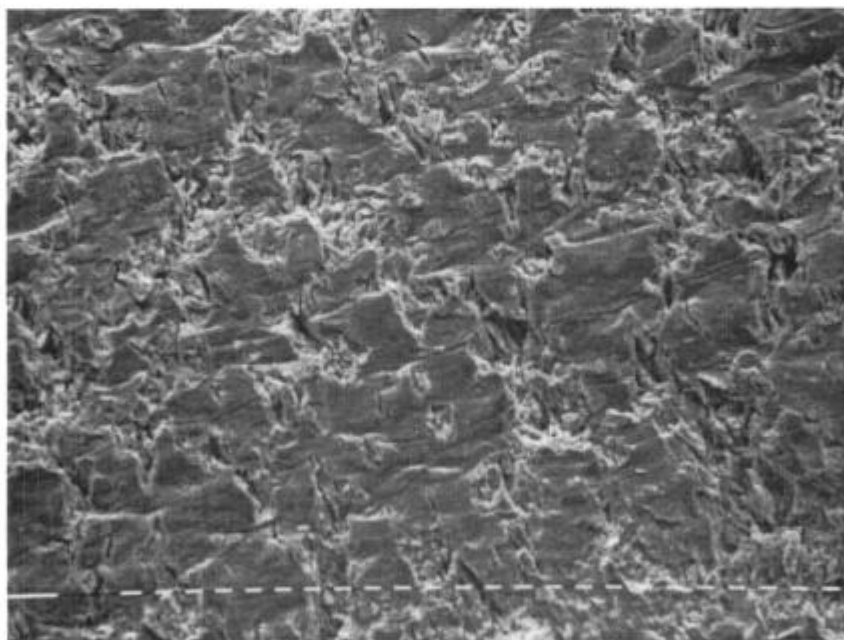


Figura 3.31b. Pequeñas fisuras en la superficie lateral de un alambre de Zry-4 traccionado en NaCl 1M a potencial catódico ( $E=-1,46 V_{enh}$ ). Vel. de def.= $4,6 \times 10^{-6} s^{-1}$  (x250)

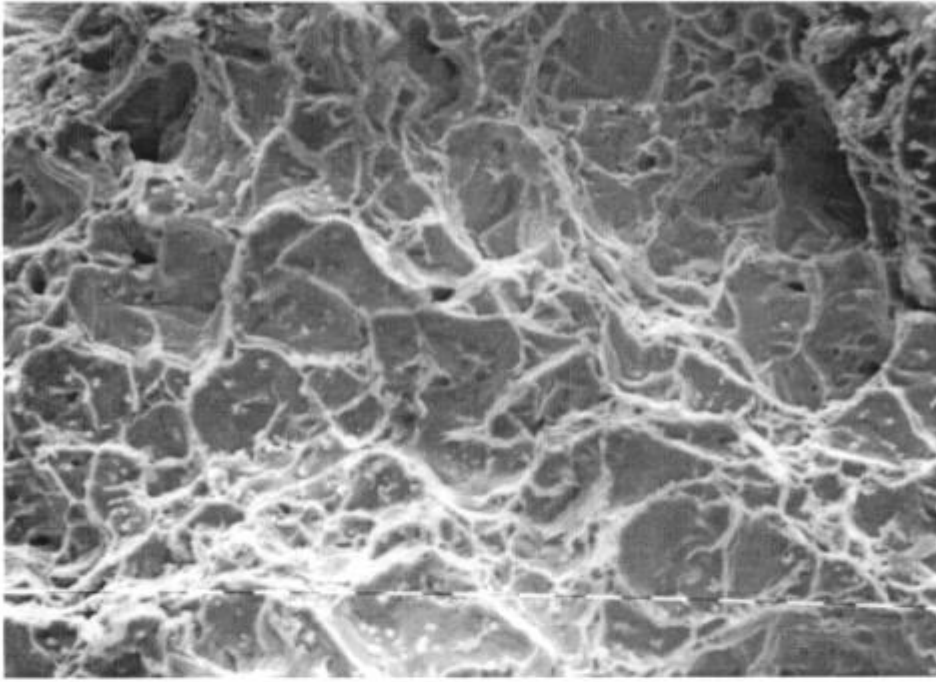


Figura 3.32. Superficie de fractura dúctil de un alambre de Zry-4 traccionado en NaCl 1M a potencial catódico ( $E=-1,46 V_{enh}$ ). Vel. de def. $=4,6 \times 10^{-6} s^{-1}$  (x500)

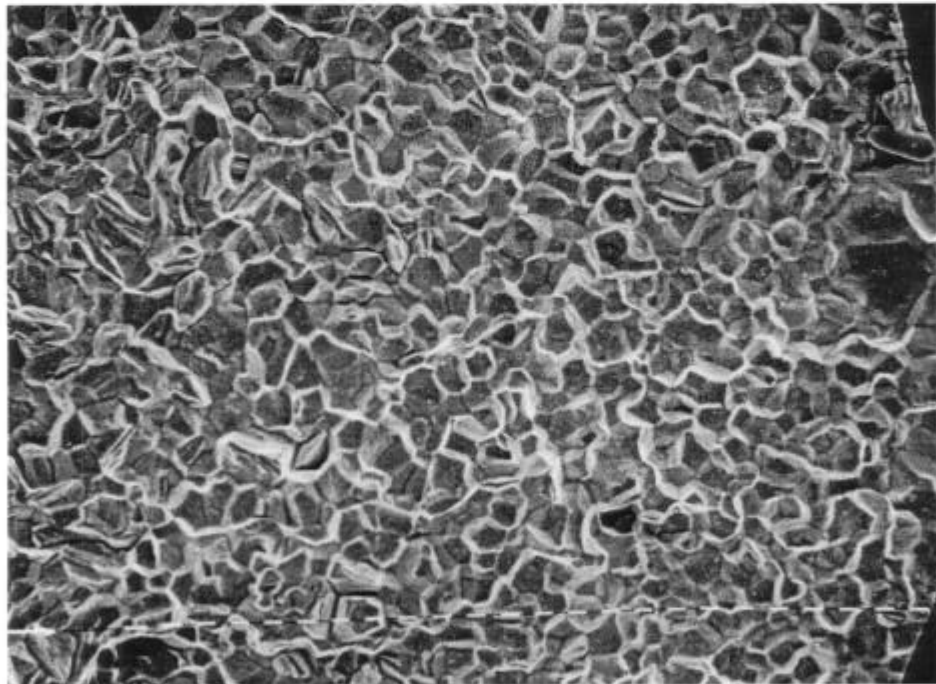


Figura 3.33a. Superficie de fractura de un alambre de Zry-4 traccionado en KBr 1M. Inicio de la fisura intergranular.  $E=0,56 V_{enh}$  Vel. de def. $=4,6 \times 10^{-6} s^{-1}$  . (x250)

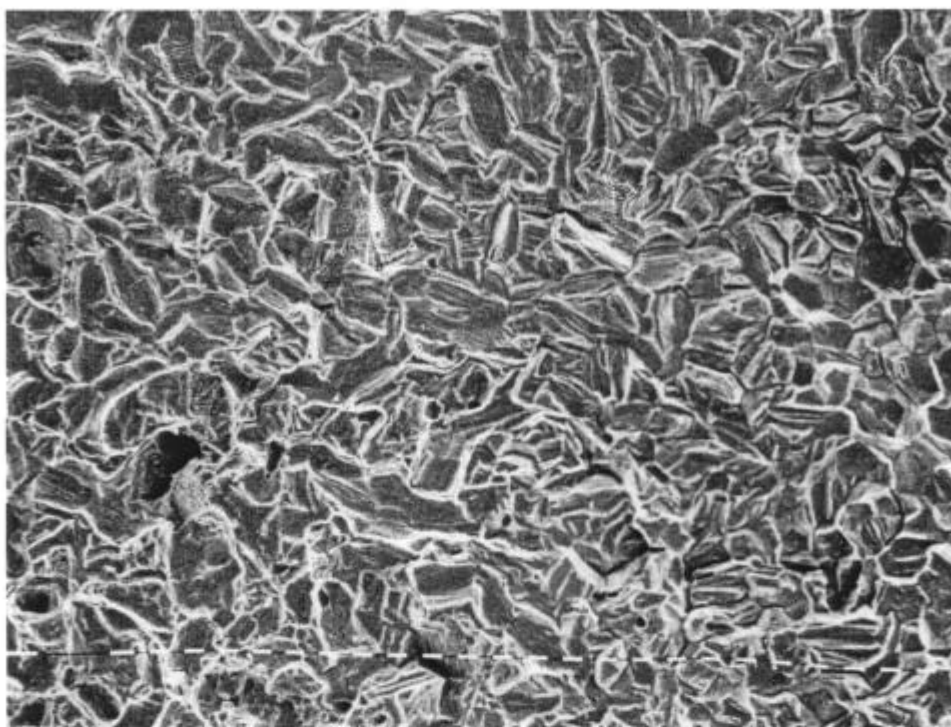


Figura 3.33b. Superficie de fractura de un alambre de Zry-4 traccionado en KBr 1M.  
Zona transgranular.  $E=0,56 V_{enh}$  Vel. de def.  $=4,6 \times 10^{-6} s^{-1}$  (x250).

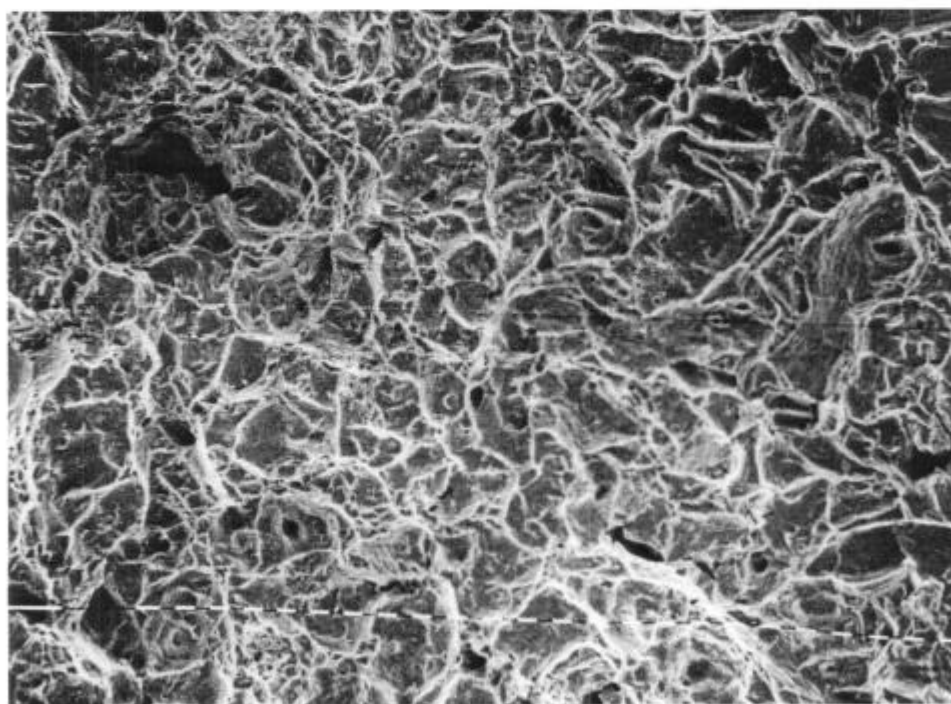


Figura 3.33c. Superficie de fractura de un alambre de Zry-4 traccionado en KBr 1M.  
Zona dúctil.  $E=0,56 V_{enh}$  Vel. de def.  $=4,6 \times 10^{-6} s^{-1}$  (x250).

Se midió la longitud de las zonas intergranular y transgranular de los ensayos realizados en NaCl, KBr y KI. Los resultados se muestran en las figuras 3.34, 3.35 y 3.36. A diferencia de lo que ocurre en Zr en NaCl 1M, en el caso del Zircaloy-4 se encuentra una mayor dispersión de resultados, tanto en soluciones de cloruro como en soluciones de bromuro. En soluciones de KI la medición de la penetración intergranular es dificultosa pues el inicio de la fisura presenta una amplia zona de ataque que cubre casi por completo a la zona intergranular (figura 3.37); sin embargo se encuentran zonas donde se observan algunos granos que han quedado libres de ataque (figuras 3.38a y 3.38b). En la figura 3.38b se observa también la transición del modo intergranular al transgranular.

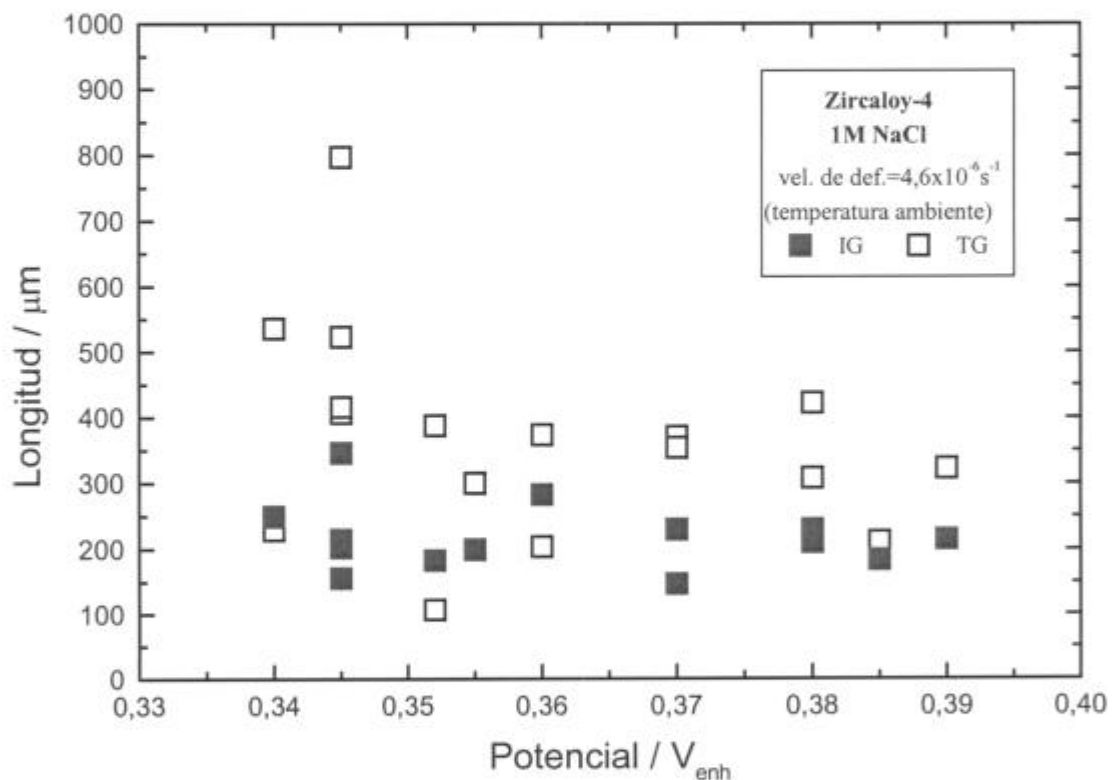


Figura 3.34. Penetración intergranular (IG) y transgranular (TG) en función del potencial. Zircaloy-4 en NaCl 1M.

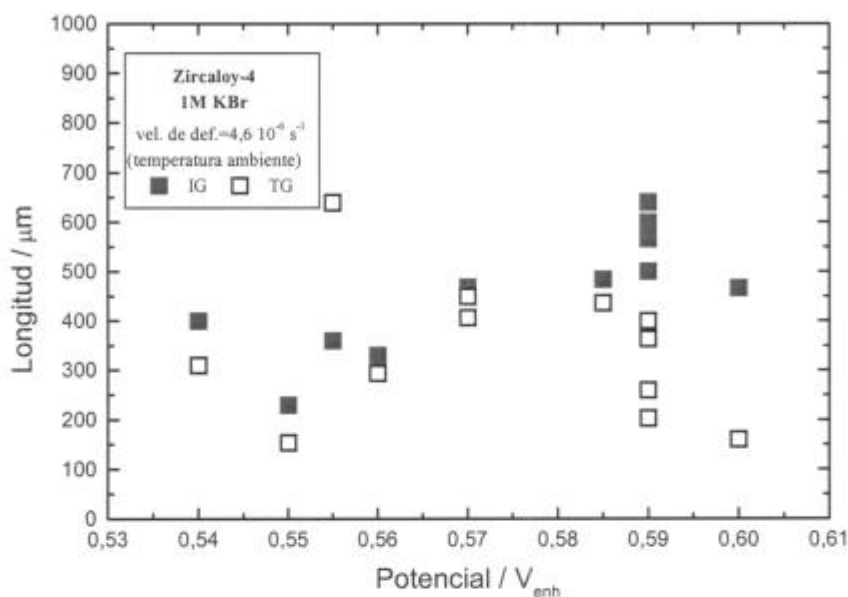


Figura 3.35. Penetración intergranular (IG) y transgranular (TG) en función del potencial. Zircaloy-4 en KBr 1M.

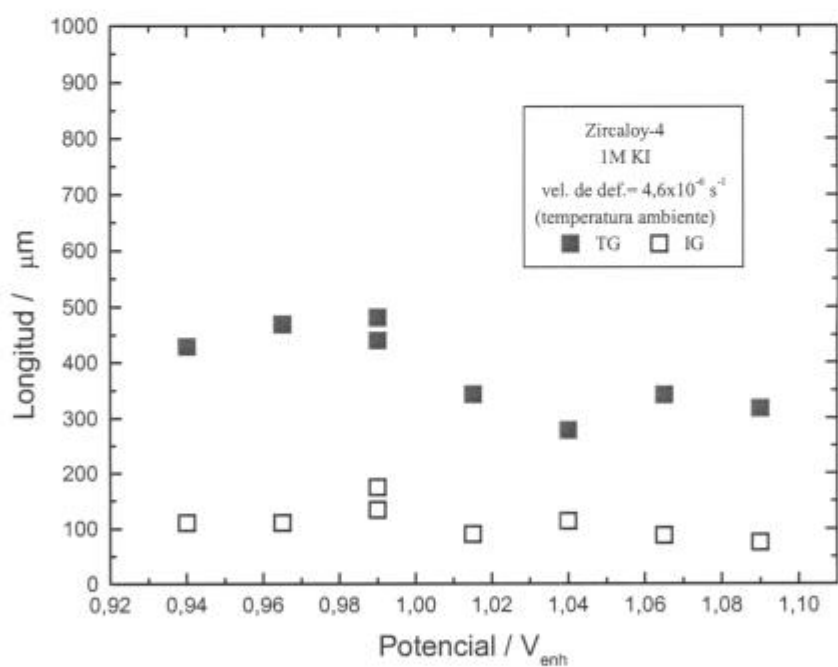


Figura 3.36. Penetración intergranular (IG) y transgranular (TG) en función del potencial. Zircaloy-4 en KI 1M.

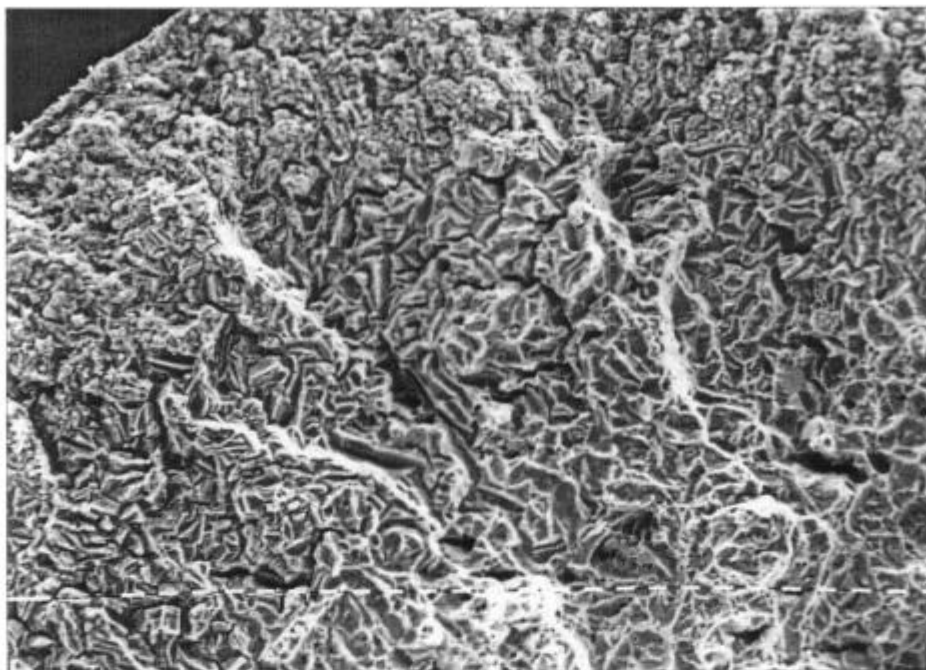


Figura 3.37. Superficie de fractura de un alambre de Zry-4 traccionado en KI 1M. Inicio IG atacado, propagación TG y ruptura final dúctil.  $E=1,02 V_{enh}$ . Vel. de def.  $=4,6 \times 10^{-6} s^{-1}$  (x250)

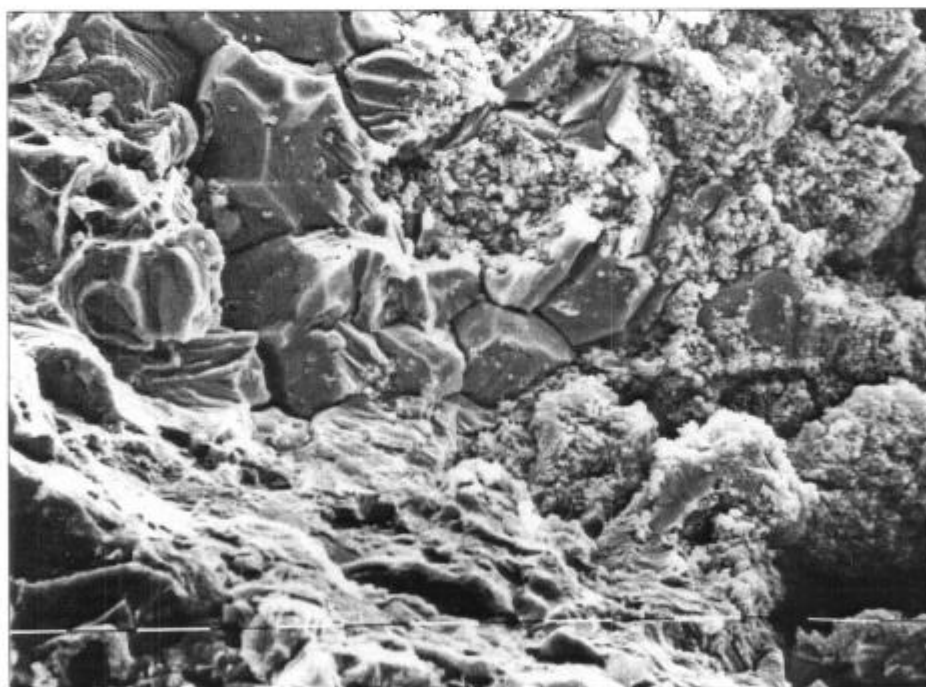


Figura 3.38a. Superficie de fractura de un alambre de Zry-4 traccionado en KI 1M. Se observan algunos granos libres de ataque.  $E=0,99V_{enh}$ . Vel. de def.  $=4,6 \times 10^{-6} s^{-1}$  (x1050)

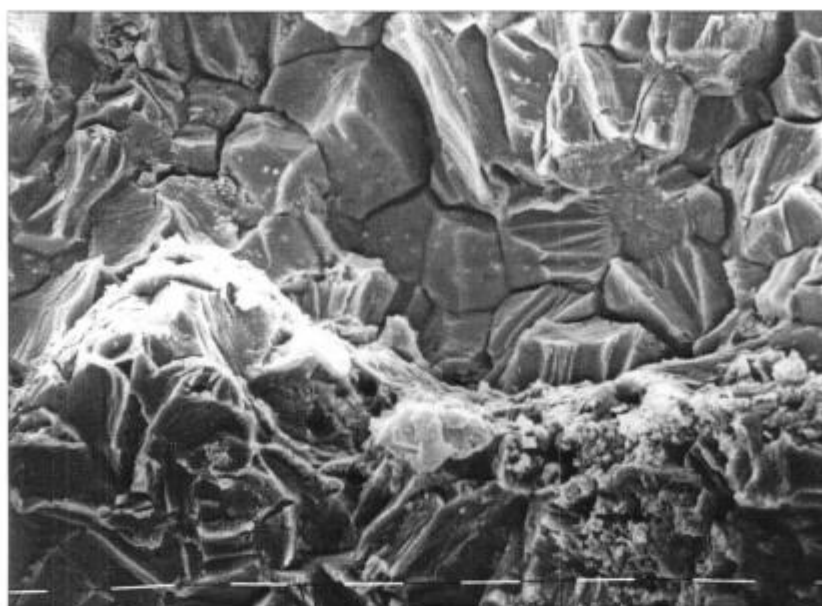


Figura 3.38b. Superficie de fractura de un alambre de Zry-4 traccionado en KI 1M.

Transición IG-TG,  $E=0,99V_{enh}$ . Vel. de def. =  $4,6 \times 10^{-6} s^{-1}$  (x1000)

El hecho de que en soluciones de yoduro la superficie de fractura se encuentre muy atacada está en concordancia con lo observado sobre las superficies laterales de los alambres. En éstos se ven, además de fisuras, numerosas picaduras que cubren por completo la superficie (figuras 3.39a y 3.39b).

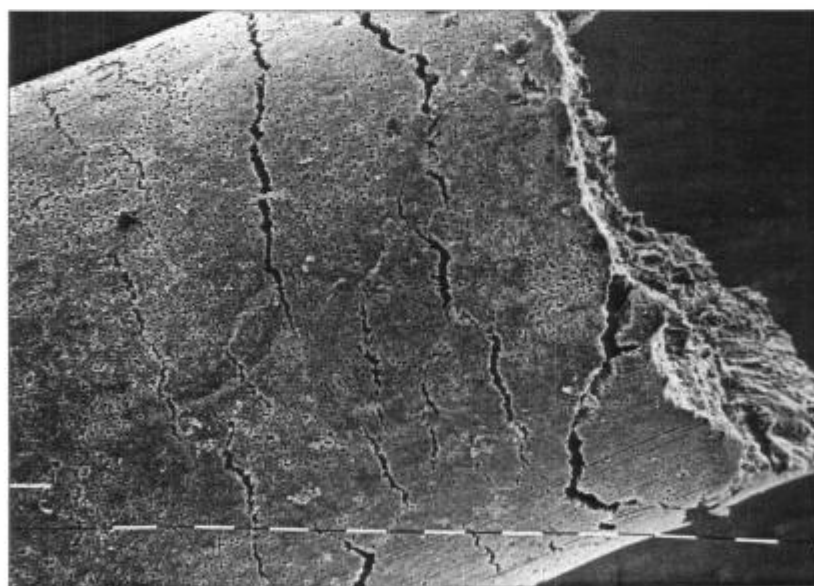


Figura 3.39a. Fisuras y picaduras en la superficie lateral de un alambre de Zry-4 traccionado

en KI 1M.  $E=1,04V_{enh}$ . Vel. de def. =  $4,6 \times 10^{-6} s^{-1}$  (x55)

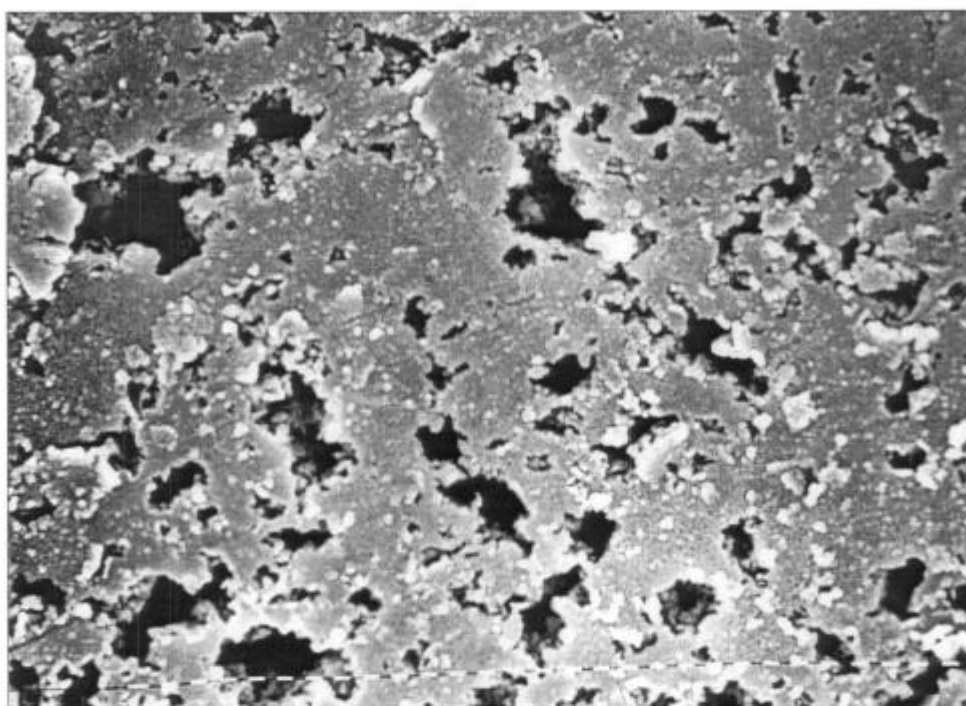


Figura 3.39b. Picaduras en la superficie lateral de un alambre de Zry-4 traccionado en KI 1M.  
 $E=1,04V_{enh}$ . Vel. de def. =  $4,6 \times 10^{-6} s^{-1}$ . (x2000)

### 3.5.3. Velocidad de propagación de fisuras ( $V_p$ ) en función del potencial

La velocidad de propagación de fisuras aumenta levemente con el potencial aplicado por sobre el de picado, estabilizándose en un valor aproximado a  $2 \times 10^{-7}$  m/s en el caso de las soluciones de NaCl y KBr (figura 3.40). En soluciones de KI la velocidad de propagación de fisuras alcanza un valor máximo de  $5 \times 10^{-8}$  m/s.

Al igual que en el caso del Zr para potenciales menores al de picado se obtuvo una cota máxima para la velocidad de propagación de fisuras dividiendo la mínima longitud de fisura medible con el microscopio óptico por el tiempo de duración del ensayo; esta velocidad resultó ser de aproximadamente  $1,3 \times 10^{-10}$  m/s. Sin embargo, cabe destacar que, tal como se comentó en el caso de Zr, para potenciales menores al de picado las superficies de fractura son similares al aire, por lo que se presume que no existe corrosión bajo tensión en este ámbito de potenciales.

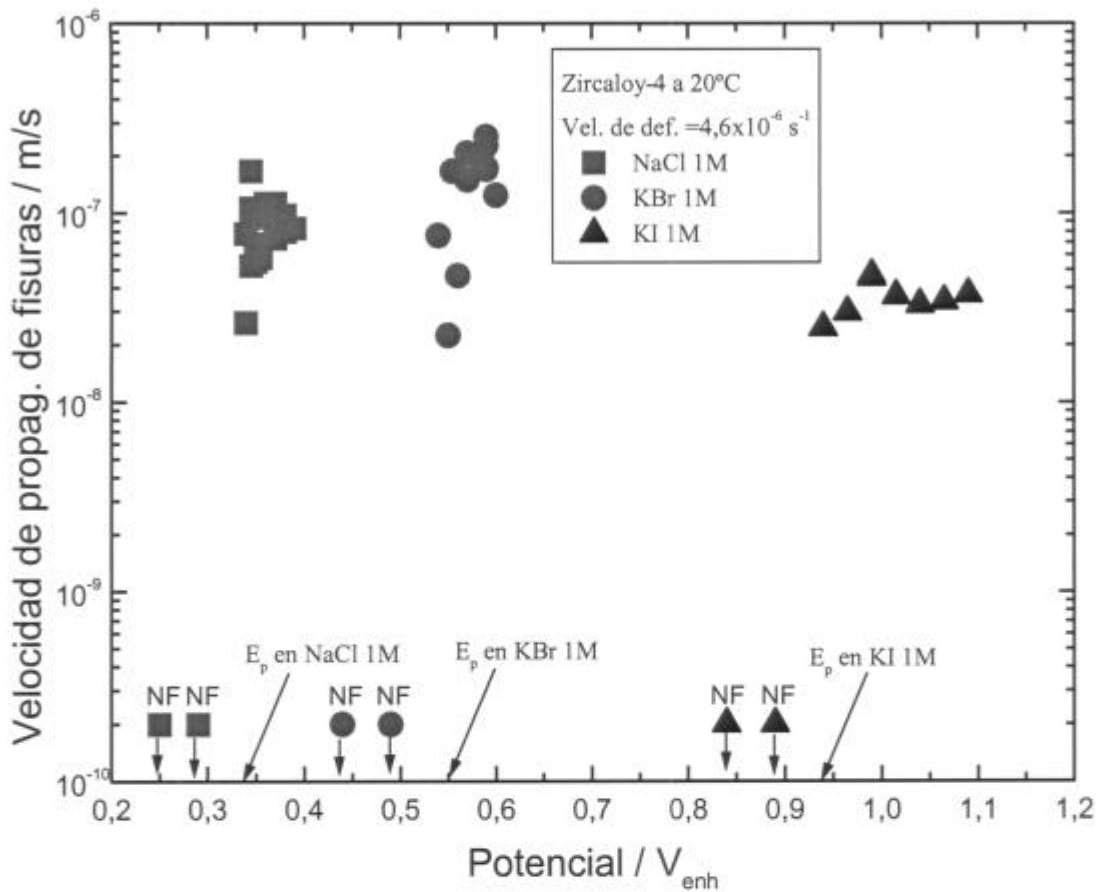


Figura 3.40. Velocidad de propagación de fisuras en función del potencial.

Zircaloy-4 en NaCl, KBr y KI 1M. NF: no fractura.

### 3.6- ENSAYOS DE TRACCIÓN DE ZIRCALOY A DISTINTAS VELOCIDADES DE DEFORMACION

#### 3.6.1. Efecto de la velocidad de deformación sobre la velocidad de propagación de fisuras

Los ensayos de tracción se realizaron a 6 velocidades de deformación comprendidas entre  $4,6 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  y  $2,5 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ , a temperatura ambiente y a potenciales 20 mV superiores a los respectivos potenciales de picado en cada medio, por consiguiente en NaCl el potencial aplicado fue de  $0,35V_{enh}$ , en KBr el potencial fue de  $0,59V_{enh}$  y en KI se eligió un potencial igual a  $0,99V_{enh}$ . Se midió el porcentaje de deformación a la ruptura y la velocidad de propagación de fisuras y se graficaron los resultados en función de la velocidad de

deformación (figuras 3.41 y 3.42). En la figura 3.41 se muestra la deformación a la ruptura al aire para cada velocidad de deformación estudiada y se la compara con la deformación a la ruptura en los tres medios ensayados. Se observa que en soluciones de KI la deformación a la ruptura equipara a la obtenida al aire para una velocidad de deformación de  $3,7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ , mientras que en soluciones de NaCl y KBr esto ocurre para una velocidad de deformación de  $2,5 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ .

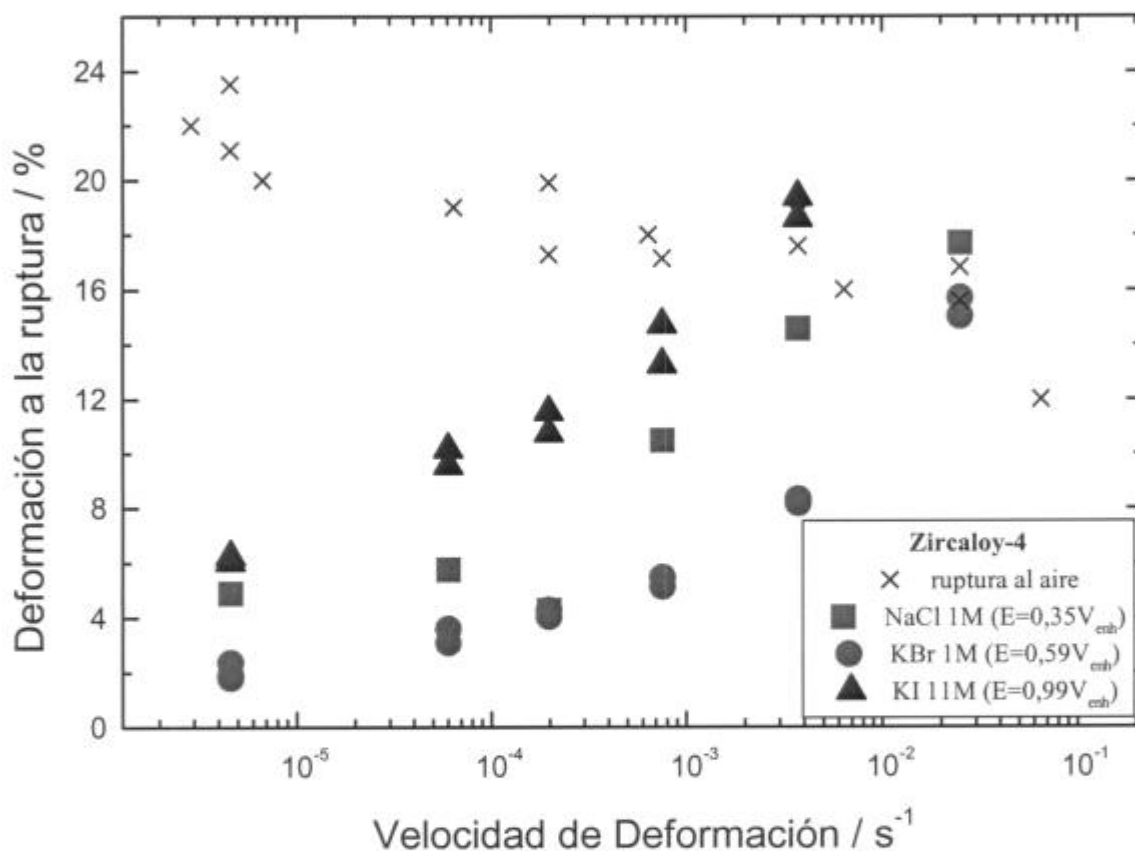


Figura 3.41. Deformación a la ruptura en función de la velocidad de deformación. Zircaloy-4 al aire y en NaCl, KBr y KI 1M.

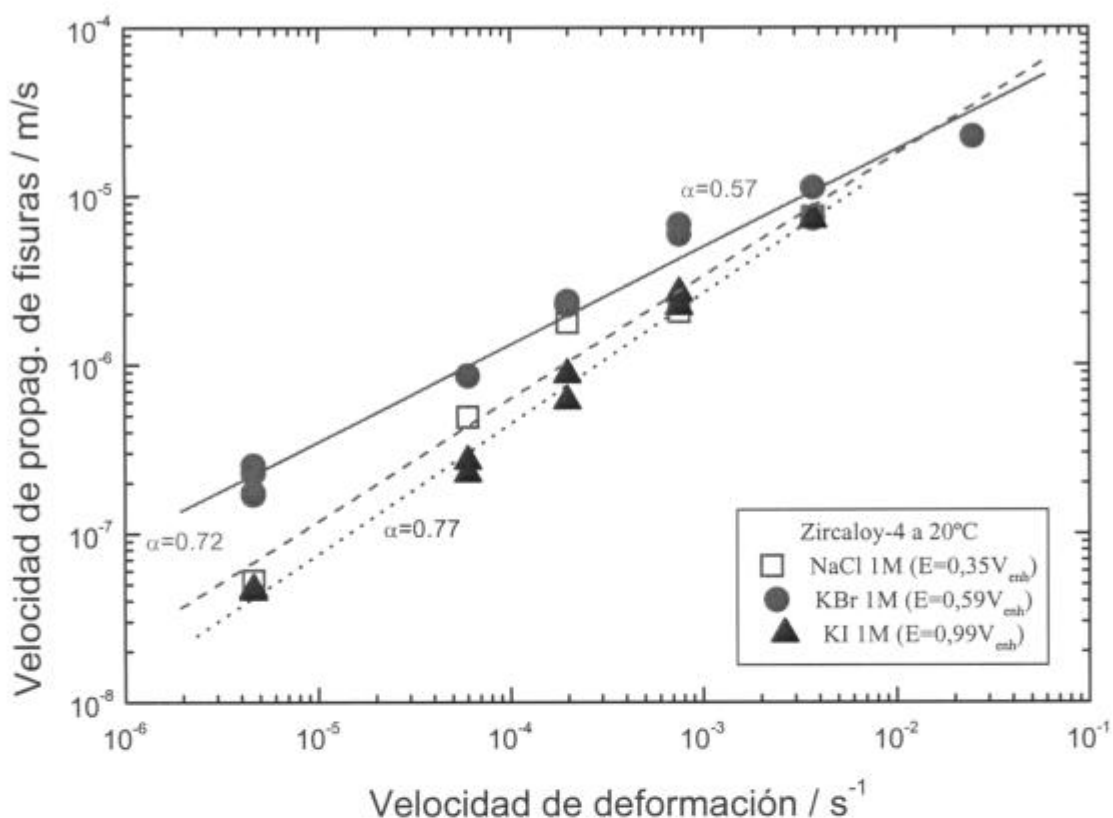


Figura 3.42. Velocidad de propagación de fisuras en función de la velocidad de deformación. Zircaloy-4 en NaCl, KBr y KI 1M.

En la figura 3.42 se muestra la velocidad de propagación en función de la velocidad de deformación en un gráfico doble logarítmico. En los tres casos se encontró una relación lineal entre  $\log V_p$  y  $\log \dot{\epsilon}'$  con valores de pendiente comprendidos entre 0,57 y 0,77.

Al aumentar la velocidad de deformación la morfología de las superficies de fractura permanece esencialmente inalterada, es decir que la fisuración es sucesivamente intergranular y transgranular. Sin embargo, se observa que a velocidades de deformación mayores la zona de inicio de la fractura aparece con un menor grado de ataque, debido a que el tiempo de duración del ensayo es menor y no alcanza para producir un ataque considerable. Por ejemplo, la figura 3.43 muestra el inicio de una fisura producida en KBr 1M a una velocidad de deformación de  $2,5 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  en donde no existe ataque. El tiempo de duración del ensayo, en este caso, fue de sólo 6 segundos; mientras que los tiempos característicos de duración a

velocidades lentas de deformación eran del orden de 200 minutos. En la figura 3.44 se muestra la superficie de fractura de una probeta de Zircaloy-4 traccionada en solución de KI 1M a una velocidad de deformación de  $3,73 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . En la misma se distingue claramente el tipo de fisuración transgranular “acanalada” al cual se ha hecho referencia anteriormente.

A su vez un aumento en la velocidad de deformación trae aparejado un aumento en la cantidad de fisuras laterales, las cuales son más cortas y presentan un menor grado de ataque a velocidades mayores de deformación. Este hecho queda ejemplificado en las figuras 3.45a y 3.45b, donde se muestran las superficies laterales de alambres traccionados en KBr a  $4,6 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  y  $2,5 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ , respectivamente.

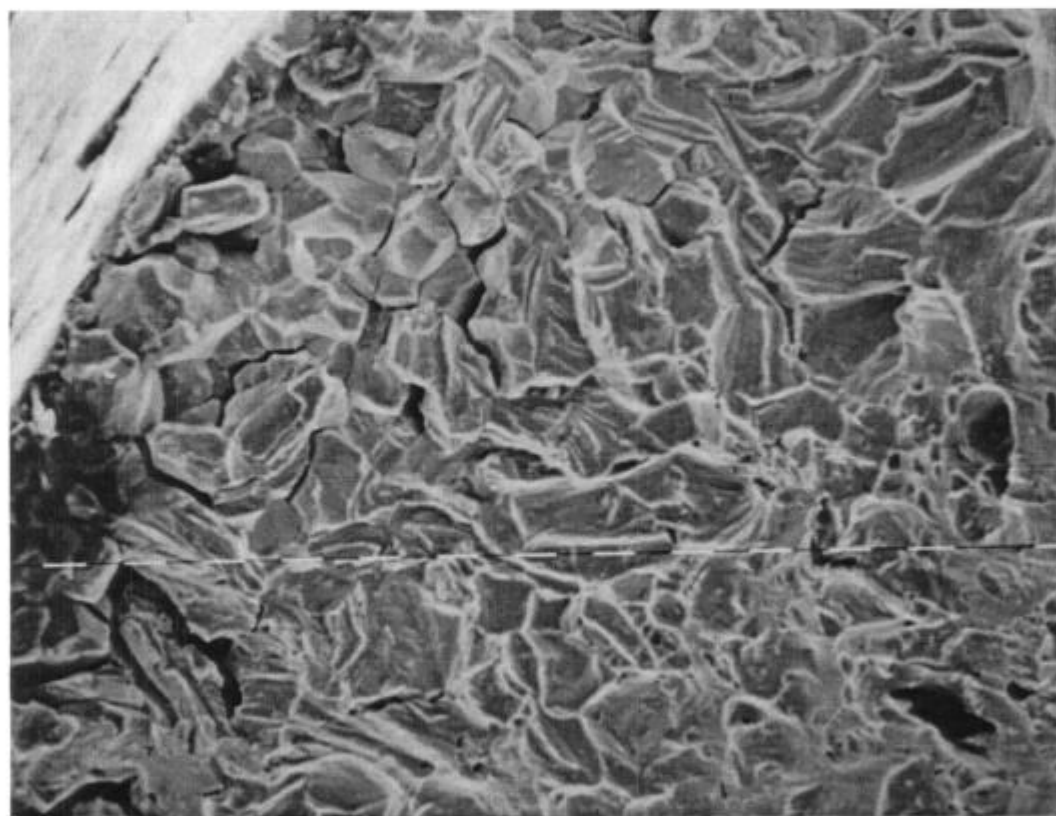


Figura 3.43. Iniciación IG libre de ataque en la superficie de fractura de un alambre de Zry-4 traccionado en KBr 1M.  $E=0,59 \text{ V}_{\text{enh}}$ . Vel. de def.  $=2,5 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  (x600)



Figura 3.44. Superficie de fractura de un alambre de Zry-4 traccionado en KI 1M. Detalle de la zona transgranular.  $E=0,99 V_{enh}$ . Vel. de def.  $=3,73 \times 10^{-3} s^{-1}$  (x2250)

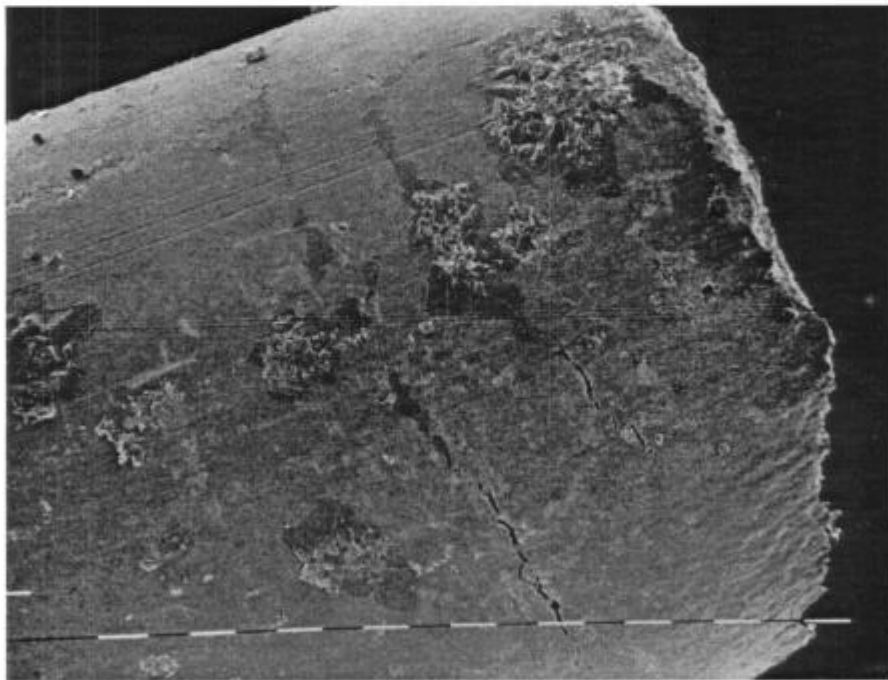


Figura 3.45a. Algunas fisuras largas en la superficie lateral de un alambre de Zry-4 traccionado en KBr 1M a baja velocidad de deformación.

$E=0,59 V_{enh}$ . Vel. de def.  $=4,6 \times 10^{-6} s^{-1}$  (x75)

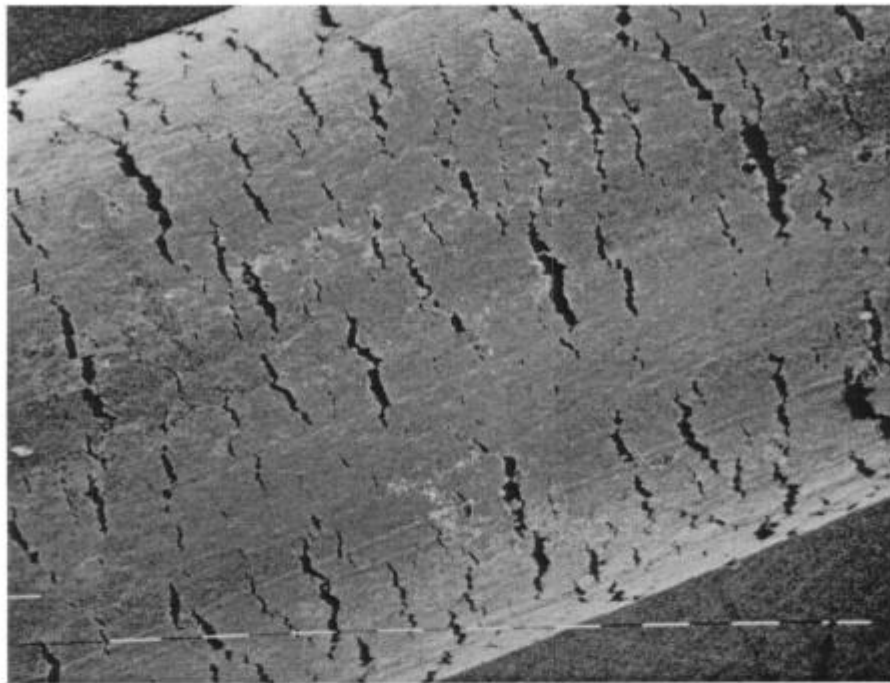


Figura 3.45b. Numerosas fisuras cortas y abiertas en un alambre de Zry-4 traccionado en KBr 1M a alta velocidad de deformación.  $E=0,59 V_{enh}$ . Vel. de def.  $=2,5 \times 10^{-2} s^{-1} (x70)$

### 3.6.2. Penetración intergranular y fisuración transgranular en función de la velocidad de deformación

De la misma manera que en el caso de Zr en NaCl 1M se encontró que la penetración intergranular disminuye con el aumento de la velocidad de deformación tanto en NaCl como en KBr y KI. En la figura 3.46 se muestra el inicio de una fisura en Zry-4 traccionado en NaCl 1M a velocidad de deformación igual a  $1,98 \times 10^{-4} s^{-1}$ ; se observa, al compararla con la figura 3.30b, una importante disminución en la longitud intergranular.

En la figura 3.47 se representa la variación de la penetración intergranular con la velocidad de deformación. Se encuentra que la disminución de la longitud intergranular es de  $40 \mu m$  por década en el caso de Zircaloy en NaCl (al igual que se encontró para Zr en NaCl), de  $150 \mu m$  por década en el caso de KBr y de  $80 \mu m$  por década en solución de KI.

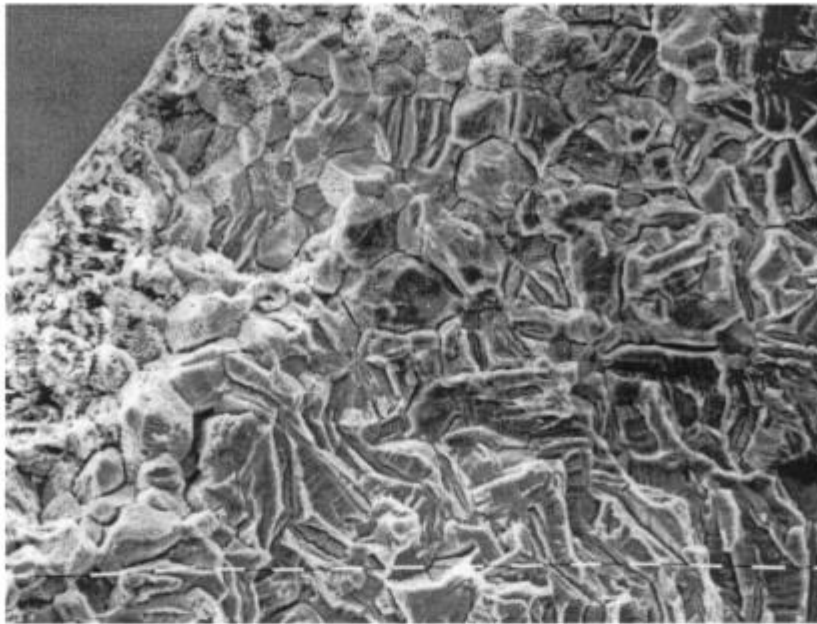


Figura 3.46. Iniciación IG y propagación TG en la superficie de fractura de un alambre de Zry-4 traccionado en NaCl 1M.  $E=035 V_{enh}$ . Vel. de def.= $1,98 \times 10^{-4} s^{-1}$  (x500)

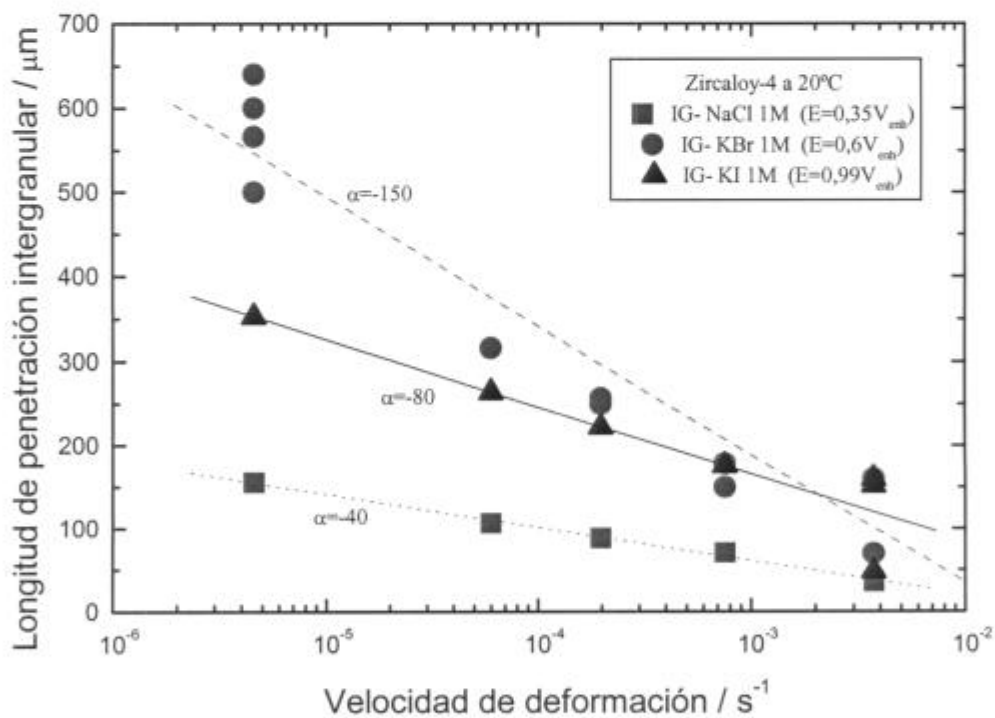


Figura 3.47. Penetración intergranular en función de la velocidad de deformación. Zircaloy-4 en NaCl 1M, KBr y KI 1M.

Sin embargo, la longitud de la fisuración transgranular también decrece al aumentar la velocidad de deformación. En la figura 3.48 se representa el cociente entre la longitud de la fisuración transgranular y la penetración intergranular (TG/IG) en función de la velocidad de deformación. Se encuentra que en soluciones de bromuro y yoduro dicho cociente se mantiene aproximadamente constante y cercano a la unidad en todo el ámbito de velocidades de deformación. En la solución de NaCl, el cociente TG/IG es mayor que en las otras soluciones y aumenta levemente para altas velocidades de deformación.

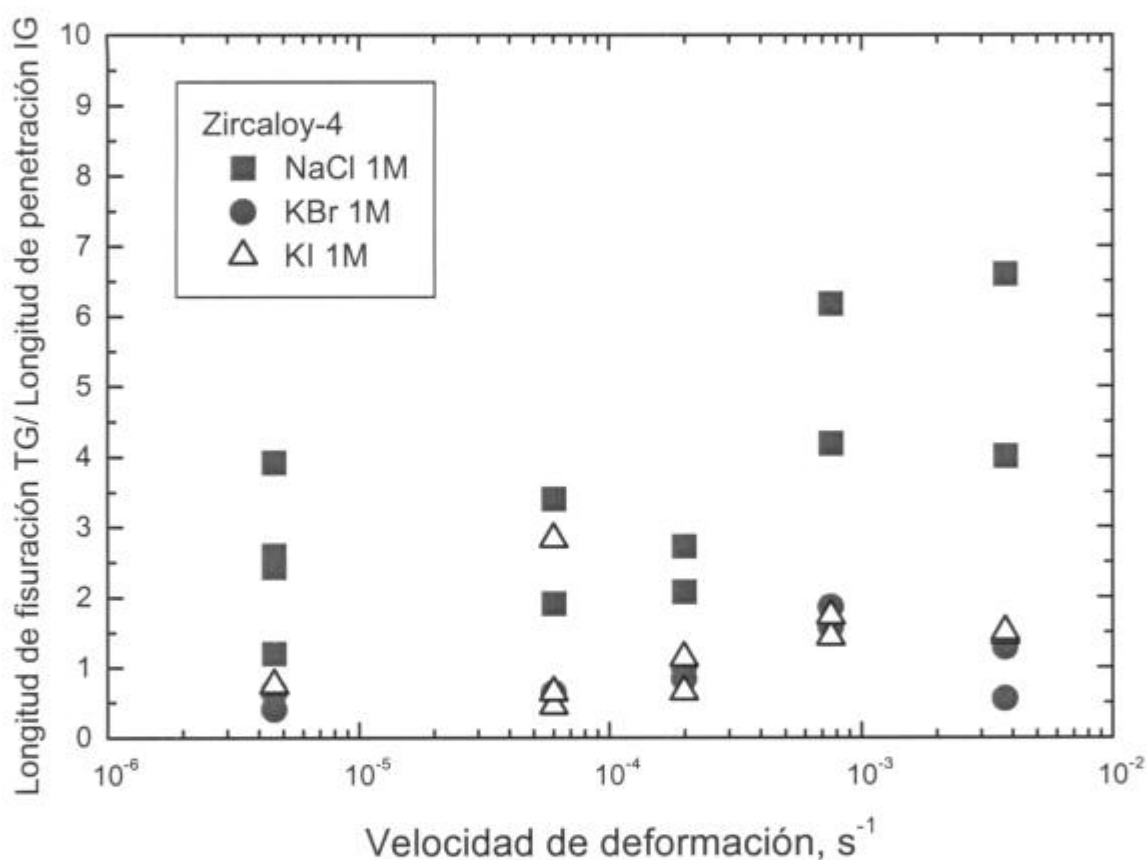


Figura 3.48. Cociente entre la penetración transgranular y la fisuración intergranular en función de la velocidad de deformación. Zircaloy-4 en NaCl 1M, KBr y KI 1M.

### 3.7- EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LA CORROSION BAJO TENSION DEL ZIRCALOY.

El efecto de la temperatura sobre la velocidad de propagación de fisuras se estudió a velocidad de deformación constante ( $\dot{\epsilon}' = 4,6 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ) y en un ámbito comprendido entre 20 °C y 90 °C. Los ensayos se realizaron a todas las temperaturas a potenciales levemente superiores a los de picado en cada solución ( $0,35V_{\text{enh}}$  en NaCl,  $0,59V_{\text{enh}}$  en KBr y  $0,99V_{\text{enh}}$  en KI) ya que, tal como se comentó en secciones precedentes, la temperatura no tiene efecto apreciable sobre los potenciales de picado de Zry-4 en soluciones 1M de NaCl, KBr y KI en el ámbito de temperaturas estudiado.

En todas las soluciones se encontró que, independientemente de la temperatura de ensayo, la morfología de la fractura es mixta: comienza avanzando de manera intergranular y luego de alcanzada una dada longitud continúa avanzando de manera transgranular. Al igual que a temperatura ambiente a ese potencial, se encuentra una primera zona intergranular atacada tal como se observa en la figura 3.49a y con más detalle en la figura 3.49b. El cociente entre la longitud de penetración transgranular y la propagación intergranular en función de la temperatura inversa se representa en la figura 3.50.

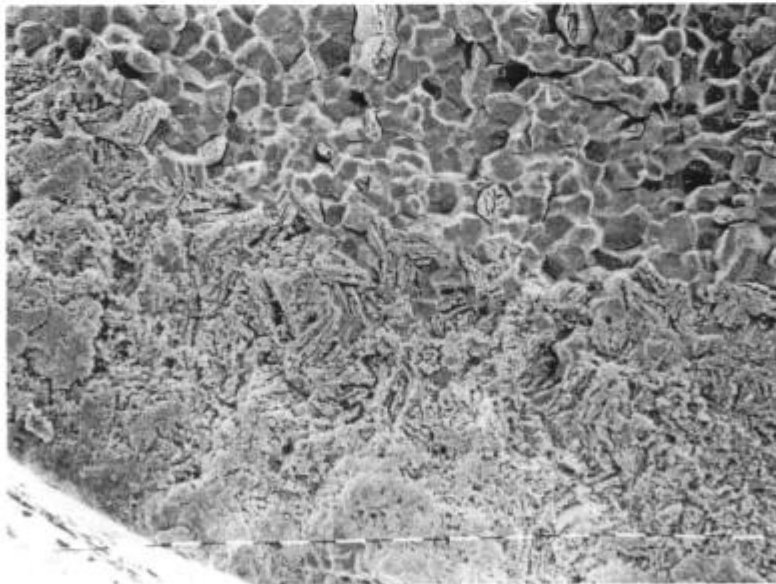


Figura 3.49a. Superficie de fractura de un alambre de Zry-4 traccionado en KBr 1M, zona intergranular fuertemente atacada.  $E=0,56 V_{\text{enh}}$ .  $T=40^{\circ}\text{C}$ . Vel. de def.  $=4,6 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  (x400)



Figura 3.49b. Detalle de la superficie de fractura de un alambre de Zry-4 traccionado en KBr 1M.  $E=0,56 V_{enh}$ .  $T=40^{\circ}C$ . Vel. de def. $=4,6 \times 10^{-6} s^{-1}$  (x1700)

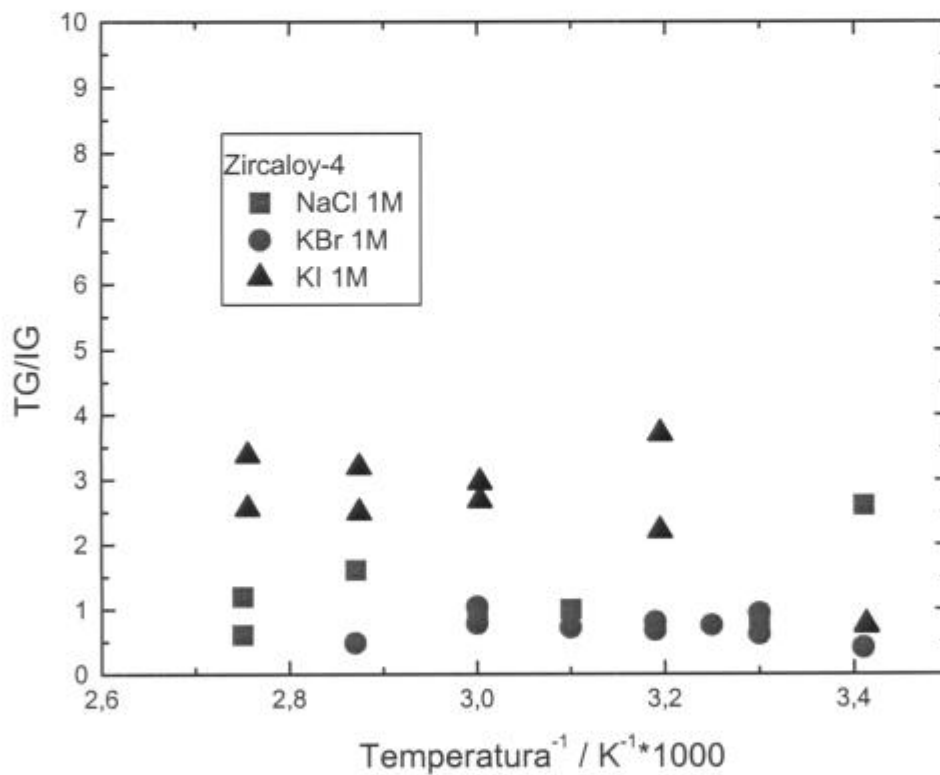


Figura 3.50. Cociente entre la longitud TG y la propagación IG en función de la temperatura inversa. Zircaloy-4 en NaCl 1M, KBr 1M y KI 1M.

La velocidad de propagación de fisuras varía levemente con la temperatura en el ámbito estudiado (desde 25 °C hasta 90 °C). Los resultados se muestran en la figura 3.51, donde se indica la energía de activación  $E_a$  hallada en las tres soluciones.

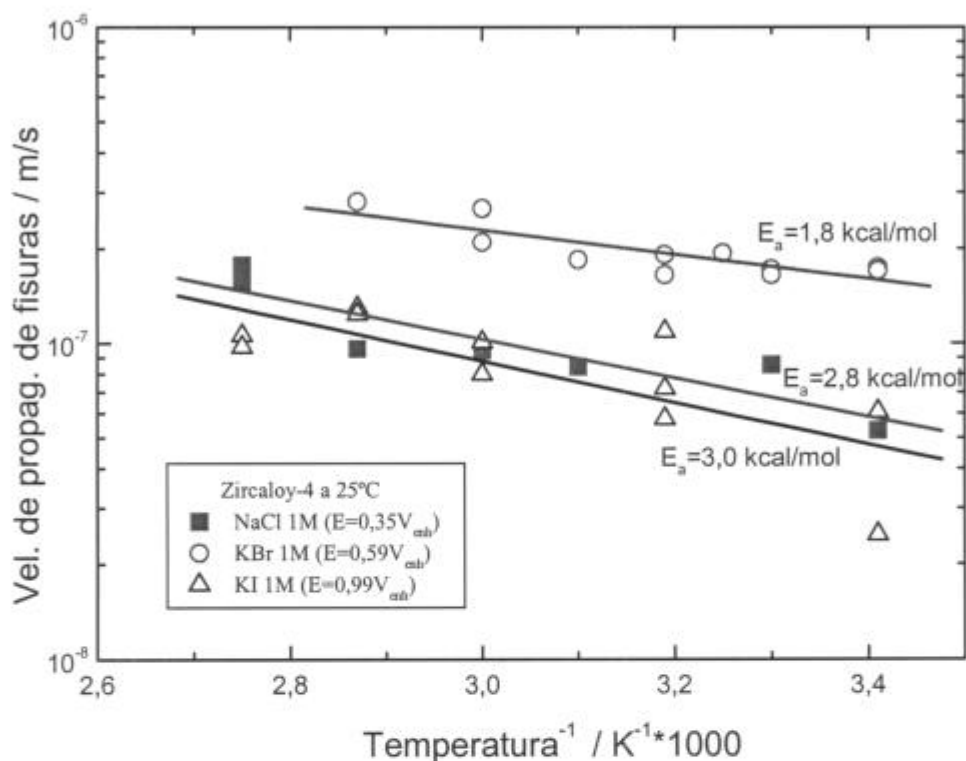


Figura 3.51. Velocidad de propagación de fisuras en función de la temperatura. Zry-4 en NaCl, KBr y KI 1M. Los ensayos se realizaron a potenciales 20 mV superiores a los respectivos potenciales de picado.

## CAPITULO 4

### DISCUSION

Como se ha venido detallando a lo largo del presente trabajo, la corrosión bajo tensión del circonio y su principal aleación, el Zircaloy-4, presenta en los tres medios ensayados, soluciones acuosas 1 M de cloruro de sodio, bromuro de potasio y yoduro de potasio, características similares que pueden ser resumidas como se muestra a continuación:

- 1) Susceptibilidad a la corrosión bajo tensión únicamente a potenciales electroquímicos por encima de los potenciales de ruptura de la capa pasiva.
- 2) Fisuración con morfología intergranular en sus inicios.
- 3) Transición de la morfología de la fisuración del tipo intergranular a transgranular.
- 4) Fisuración del tipo transgranular seguida de una rotura del tipo dúctil cuando el ligamento remanente está sometido a una tensión superior a la de rotura del material.

A continuación, se desarrollará la discusión tendiente a dar explicación a cada una de las características mencionadas anteriormente.

#### **Efecto del potencial sobre la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión**

En todos los sistemas estudiados, la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión aparece a potenciales electroquímicos por sobre el de picado. Es un hecho conocido que el circonio pertenece a una familia de elementos entre los que se incluyen al titanio y al aluminio, entre otros, que tienen una alta resistencia a la corrosión debido a la presencia en su superficie, de una película adherente y protectora de óxido (en este caso,  $ZrO_2$ ). Debido a ello, tanto el metal como sus aleaciones permanecen protegidos en la mayoría de las condiciones oxidantes, neutras o débilmente reductoras, mientras que son severamente atacadas en condiciones fuertemente reductoras o formadoras de complejos. Debido a ello, es de esperar que en soluciones neutras de cloruro, bromuro o yoduro, la película de óxido de circonio (zirconia) formada naturalmente al aire, o durante los diversos tratamientos térmicos, sea protectora.

Para que la corrosión bajo tensión tenga lugar, es necesario primeramente romper, ya sea mecánica, química o electroquímicamente, dicha película de óxido. Es por ese motivo que se ha encontrado que para especímenes lisos (como los alambres empleados en este trabajo) dicha rotura se produzca únicamente a potenciales por sobre el de picado en cada una de las soluciones. En dichas condiciones se produce una rotura local de la película de óxido necesaria para la iniciación de la fisuración.

La necesidad de que no exista localmente la película de óxido para que el proceso de corrosión bajo tensión tenga lugar, se confirma por la revisión de la literatura sobre el tema. Es altamente conocido el hecho de que el Zircaloy-4 sufre corrosión bajo tensión en presencia de iones reducibles tales como el férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ) y el cúprico ( $\text{Cu}^{2+}$ ) sin necesidad de aplicación de potenciales externos. De hecho, la corrosión bajo tensión del Zircaloy-4 en soluciones de  $\text{FeCl}_3$  es el primer caso reportado de susceptibilidad a este fenómeno en este material. [Thomas y Allio, 1965, Bogoyavlenskii *et al*, 1981, Cox, 1973]. Eso se debe a que la presencia de iones reducibles (y el bajo pH de las soluciones) simplemente actúan fijando el potencial rédox de la solución por sobre el potencial de ruptura de la película protectora de óxido, permitiendo la formación de picaduras, y posteriormente dando lugar al proceso de corrosión bajo tensión.

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

No obstante ello, se encuentra en la literatura que, empleando probetas del tipo fractomecánica (DCB =double cantilever beam) prefisuradas [Speidel, 1971], se detecta corrosión bajo tensión en medios neutros de cloruro, bromuro y yoduro a potenciales menores

que el de picado, y donde se menciona solamente que “es necesaria una polarización anódica para que ocurra la corrosión bajo tensión” [Cox, 1990].

Esta conclusión, que aparentemente no concuerda con los resultados obtenidos en el presente trabajo, tiene su explicación en el hecho de que los potenciales aplicados en dichos trabajos (anódicos, pero por debajo del potencial de picado), están por sobre el potencial de repasivación del material y que debido a la presencia de la prefisura, ésta actúa presentando un camino de difusión a las especies iónicas, permitiendo la acidificación localizada, y de esa forma produciendo la rotura local de la película de óxido.

Es por ese motivo que Mankowsky *et al.* [1984], determinaron que para que exista corrosión bajo tensión del Zircaloy-4 en soluciones acuosas de cloruro, es necesario la aplicación de potenciales por sobre el correspondiente potencial de repasivación (que ellos denominan “potencial de protección frente al picado”).

Tal como se mencionó anteriormente, en soluciones de KI, ocurre la oxidación de yoduro a yodo a un potencial menor al correspondiente potencial de picado. Dado que la oxidación de yoduro a yodo requiere de una transferencia de carga, es evidente que debe producirse algún cambio en la película protectora de  $ZrO_2$  que es no conductora de electrones. El hecho de que oxidaciones de este tipo no hayan sido observadas en las soluciones de NaCl y KBr se debe a que los potenciales de oxidación de los aniones respectivos son mucho más altos que en el caso de yoduro ( $E^0=1,36 V_{enh}$  para  $Cl^-/Cl_2$ ;  $E^0=1,06 V_{enh}$  para  $Br^-/Br_2$  y  $E^0=0,536 V_{enh}$  para  $I^-/I_2$ ). A su vez, Galvele *et al.* [1990], detectaron cambios similares en la película protectora en soluciones de halogenuros con adiciones de especies que pueden ser oxidadas electroquímicamente a potenciales menores al de picado. En particular, trabajaron en soluciones de KBr 1M con agregados de  $Fe(CN)_6^{4-}$ , cuyo potencial de oxidación a  $Fe(CN)_6^{3-}$  es de  $0,36 V_{enh}$  (menor al potencial de picado de Zr en KBr 1M) y encontraron que la oxidación de  $Fe(CN)_6^{4-}$  a  $Fe(CN)_6^{3-}$  ocurre efectivamente a un potencial de  $0,36 V_{enh}$ , menor al potencial de picado. Por todo lo expuesto, se puede concluir que a potenciales menores al de picado existen oscilaciones de corriente debido a la ruptura de la película no conductora de óxido de zirconio y este hecho daría cuenta de la existencia de fisuración en soluciones neutras de halogenuros a potenciales anódicos, menores al de picado.

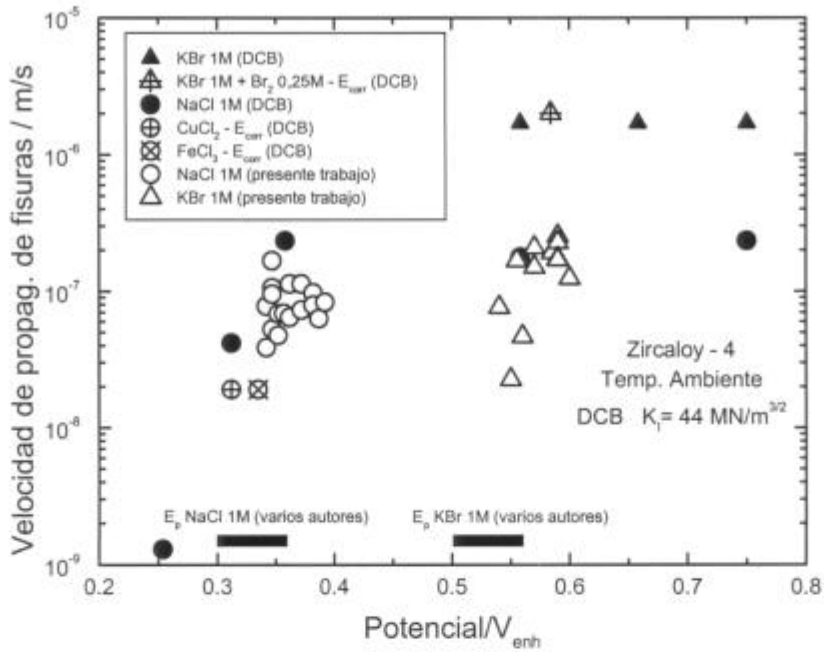


Figura 3.51. Velocidades de propagación de fisuras en función del potencial para Zircaloy-4 medidas en el presente trabajo, comparadas con las obtenidas por Speidel [1971] en ensayos fractomecánicos.

En la figura 3.51 se muestran los resultados informados por Speidel [1971] comparados con los obtenidos en el presente trabajo en las mismas soluciones, en función del potencial aplicado, y donde se muestran los potenciales de picado medidos por diferentes autores. Por encima de dichos potenciales debe esperarse corrosión bajo tensión en probetas lisas y aún por debajo de ellos en probetas del tipo fractomecánica prefisuradas (DCB) ya que se está por encima del potencial de repasivación (que según medidas efectuadas en el presente trabajo, puede estar de 80 mV hasta 400 mV por debajo del correspondiente potencial de picado). A partir de dicho gráfico se determina sin ambigüedades la necesidad de la aplicación de potenciales tales que permitan la rotura de la película pasivante para que el fenómeno de corrosión bajo tensión tenga lugar.

La presencia de corrosión bajo tensión en materiales cubiertos por una película de óxido protectora, a potenciales por debajo del potencial de picado es un hecho bastante conocido. Por citar sólo un ejemplo, Rebak *et al.* [1988], encuentran que el potencial a partir del cual ocurre corrosión bajo tensión de  $\alpha$ -latones en soluciones de NaNO<sub>2</sub> a valores de pH comprendidos entre 10 y 12, está ubicado entre los correspondientes potenciales de ruptura (o potencial de picado) y de repasivación.

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

La conclusión que se obtiene es que es necesaria la rotura química o electroquímica de la película de óxido protectora presente sobre el circonio y sus aleaciones, y que se forma naturalmente al aire o durante los distintos tratamientos térmicos, para que el fenómeno de corrosión bajo tensión tenga lugar en soluciones acuosas de cloruro, bromuro y yoduro. En dichos medios, y en probetas lisas (alambres) esa rotura se produce a potenciales electroquímicos superiores al potencial de picado.

### **Fisuración inicial con morfología intergranular**

El estudio detallado de las superficies de fractura obtenidas en el presente trabajo, tanto en circonio como en Zircaloy-4, en los tres medios ensayados revela que la fisuración siempre se inicia en forma intergranular y que, dada la ausencia de ataque corrosivo sobre la zona transgranular, y por el hecho de que en los cortes metalográficos, en todos los casos, las fisuras observadas responden a la morfología intergranular, se presume que las velocidades de propagación de las fisuras intergranulares son mucho menores que las correspondientes a las fisuras transgranulares.

No es de extrañar la propagación inicial de fisuras del tipo intergranular, ya que como fue demostrado en este trabajo en los tres medios estudiados, como así también por Cragnolino [1975] en su trabajo en soluciones de cloruro de sodio, las picaduras en estos sistemas se producen preferencialmente en los límites de grano (Figuras 3.52 y 3.53).

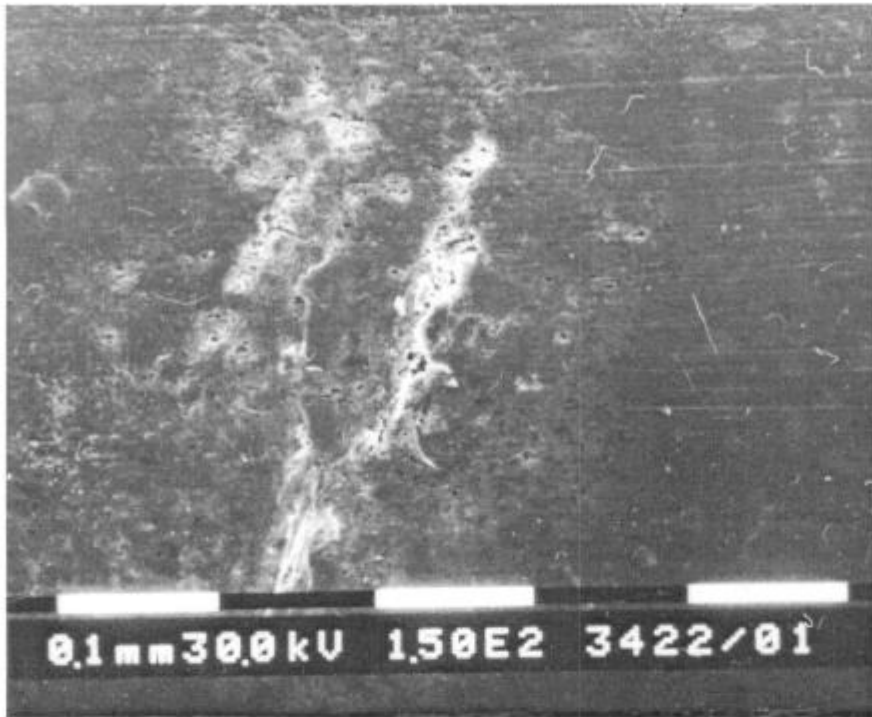


Figura 3.52. Picaduras en Zircaloy-4 en soluciones de KBr 1M. Ensayo intenciosamente aplicado una corriente de  $1 \text{ mA/cm}^2$  durante 3h (x235).

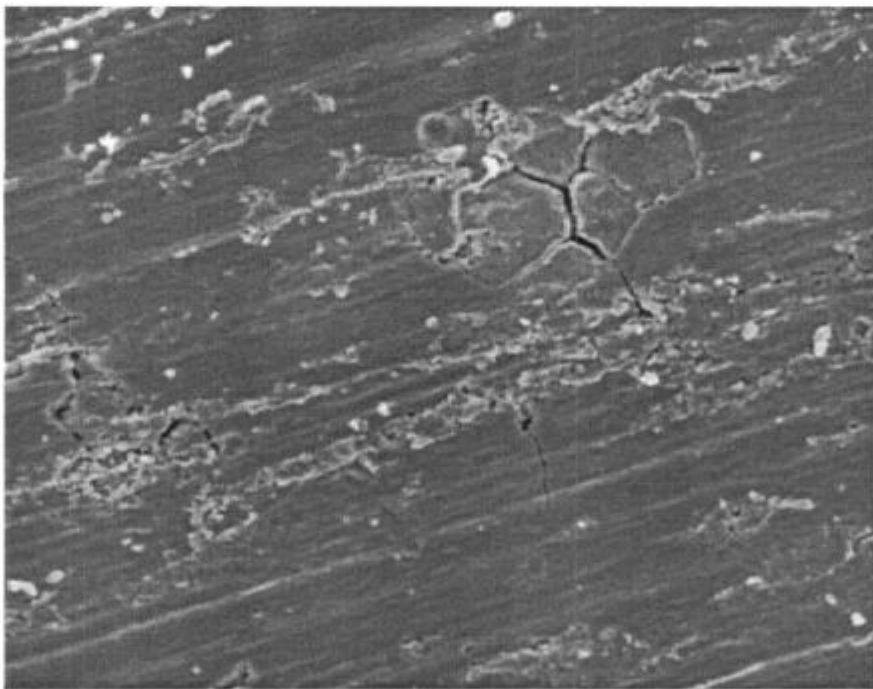


Figura 3.53. Picaduras en circonio en soluciones de KI 1M. Ensayo de tracción a una vel. de  $\text{def.}=3,73 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ,  $E=0,94 \text{ V}_{\text{enh}}$  (x710).

Lo que queda por identificar, es si se está en presencia de un verdadero fenómeno de corrosión bajo tensión intergranular o si se trata simplemente de un ataque intergranular

asistido por tensiones.

Para determinar esto, se ha llevado a cabo, en primera instancia, una evaluación de las energías de activación de la corrosión bajo tensión correspondientes a los tres medios ensayados y comparadas con, por ejemplo, las predicciones del mecanismo de corrosión bajo tensión basado en la movilidad superficial [Galvele, 1987]. Para ello, se siguió el mismo análisis llevado a cabo por Galvele [1995] y recientemente por Vogt [1997], en el que a partir de la velocidad de propagación de fisuras ( $V_p$ ) correspondiente a la temperatura más alta ensayada (asumiendo de esa manera que en tales condiciones, se produce el menor error en la medición de las velocidades de propagación de fisuras), conociendo el límite de fluencia del material para la menor velocidad de deformación empleada ( $\sigma=280$  MPa), y el diámetro del átomo de circonio ( $a=3,2 \times 10^{-10}$  m), para la temperatura mencionada, con la ayuda de la ecuación [3.1] se calcula el coeficiente de autodifusión superficial ( $D_s$ ). Posteriormente, conociendo dicho valor, con la ecuación [3.2] se calcula el punto de fusión del compuesto que debería inducir el fenómeno de corrosión bajo tensión ( $T_m$ ). Luego se lleva a cabo el proceso inverso: conociendo  $T_m$ , con las ecuaciones [3.2] y [3.1] se predicen las velocidades de propagación de fisuras para cada una de las temperaturas ensayadas, y los resultados obtenidos, juntamente con los resultados experimentales, se muestran en la figura 3.54 (para más detalles del mecanismo y del significado de cada uno de los términos, ver el Capítulo 1). En todo este proceso, se ha asumido que la velocidad de propagación global medida (teniendo en cuenta la propagación intergranular y la transgranular) es similar a la velocidad de propagación intergranular, habida cuenta el comentario efectuado más arriba.

$$V_p = \frac{D_s}{L} \left( \exp\left(\frac{\sigma a^3}{KT}\right) - 1 \right) \quad (3.1)$$

$$D_s = 740 \times 10^{-4} \exp\left(-\frac{30 T_m}{RT}\right) + 0,014 \times 10^{-4} \exp\left(-\frac{13 T_m}{RT}\right) \quad (3.2)$$

Como se puede apreciar a partir de la figura 3.54, el mecanismo de corrosión bajo tensión basado en la movilidad superficial no da cuenta correctamente de las variaciones de la velocidad de propagación de fisuras con la temperatura, ya que predice una energía de activación mucho más alta que la medida experimentalmente en este trabajo. Una conclusión

idéntica fue obtenida por Vogt [1997] para la corrosión bajo tensión de aleaciones envejecidas Al-4%Cu y aceros inoxidables AISI 304 sensitizados. A partir de estas observaciones se deduce que otro debe ser el mecanismo operante para el fenómeno estudiado.

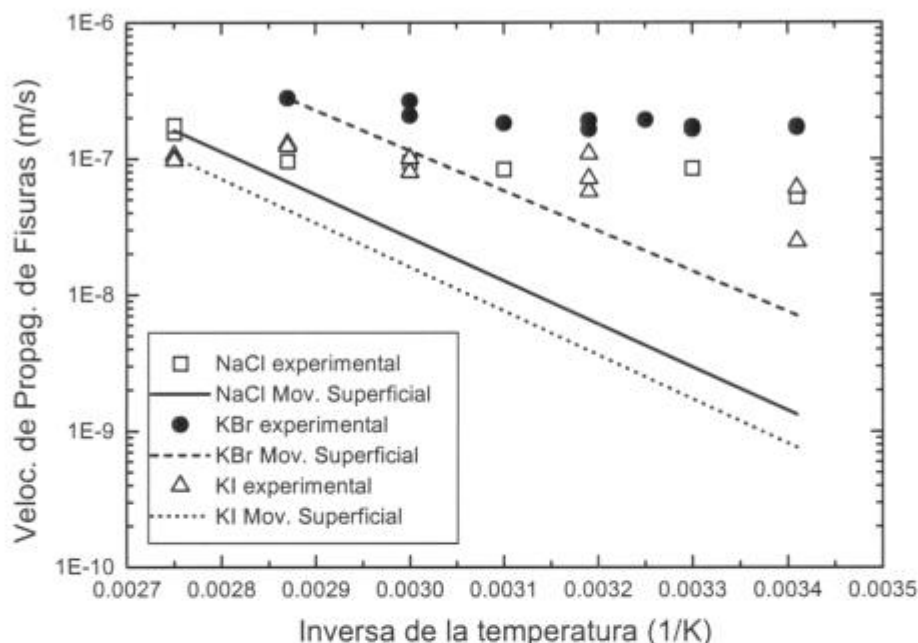


Figura 3.54. Velocidades de propagación de fisuras experimentales y teóricas basadas en el mecanismo de movilidad superficial, tomando como referencia los datos a la más alta temperatura ensayada ( $\sigma=280$  MPa,  $a=3,2 \times 10^{-10}$  m).

Del análisis de la literatura surgen importantes datos. Por ejemplo, Cox [1975] observó una correlación directa entre el tiempo de fractura y la pérdida de peso en función del potencial para probetas de Zircaloy-2 en soluciones de yodo en metanol donde la fisuración es completamente intergranular, encontrando que los tiempos de fractura son menores cuanto mayor es la pérdida de peso sufrida por el material. Por otra parte, se menciona [Cox, 1972, 1975] que la penetración intergranular que se observa en yodo en metanol y en soluciones de ácido clorhídrico en metanol, no requiere de la presencia de tensiones y que son ejemplos típicos de un proceso controlado por disolución anódica. La cantidad de material disuelto es relativamente pequeña, correspondiendo a una banda de aproximadamente 400 Angstroms para el Zircaloy-2 y algo menor para aleaciones Zr-Nb. La penetración intergranular en sales fundidas a altas temperaturas es aparentemente similar en cuanto a que no son necesarias las tensiones, pero en este caso las tensiones internas generadas por la severa oxidación interna a

lo largo de las paredes de las fisuras, es un factor que complica el análisis.

La aplicación de tensiones en los medios mencionados más arriba, simplemente acelera la penetración intergranular en soluciones de yodo en metanol y en sales fundidas, aunque la textura del material presente algún efecto ya que existe cierta preferencia de ataque a lo largo de determinados límites de grano. Cox [1990] señala que para el caso particular de soluciones alcohólicas de yodo, la propagación intergranular de las fisuras está asociada a un proceso de pérdida de peso de los especímenes, proceso indicativo de que el mecanismo primario es la disolución de los límites de grano (la propagación intergranular en vapores de halógenos secos está asociado a la remoción de material desde los límites de grano en forma de halogenuros de circonio volátiles).

Aparentemente existe un ámbito óptimo de potenciales en el cual la propagación del ataque intergranular es máxima, y ello ocurre cuando a los potenciales en los cuales la velocidad de disolución de especímenes tensionados es mucho mayor que la de especímenes no sometidos a tensiones [Bogoyavlenskii *et al.*, 1981].

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

Para confirmar que el mecanismo actuante durante la propagación intergranular de fisuras es la disolución de los límites de grano, será necesario comparar las energías de activación experimentales del proceso global (recalcando que el paso limitante es la propagación intergranular) con las energías de activación obtenidas para la disolución del circonio. Los valores de energías de activación hallados para Zircaloy-4 en el presente trabajo son 2,8 kcal/mol en soluciones NaCl 1M, 1,8 kcal/mol en soluciones KBr 1M y 3,0 kcal/mol en soluciones de KI 1M. Por su parte, los únicos datos disponibles relacionados con

disolución del circonio, provienen de ensayos llevados a cabo por Yau y Maguire [1984] quienes estudiando el efecto de la temperatura sobre la velocidad de disolución del circonio en soluciones de HCl en presencia de  $Fe^{3+}$  a temperaturas entre 30 y 105 °C determinaron energías de activación comprendidas entre 1,9 y 2,7 kcal/mol. La proximidad entre los valores obtenidos en el presente trabajo, con los informados por Yau y Maguire permiten concluir sin ambigüedades que la propagación con morfología intergranular, más que un proceso de corrosión bajo tensión, corresponde a un ataque intergranular asistido por tensiones, donde la disolución anódica juega un papel excluyente.

### **Transición de fisuración del tipo intergranular al tipo transgranular**

Son conocidos algunos sistemas en los cuales la fisuración comienza intergranularmente y posteriormente se transforma en morfología transgranular. Por ejemplo,  $\alpha$ -latones en soluciones de  $NaNO_2$  (Rebak *et al.* [1988], Yu *et al.* [1987]). En esos sistemas, la zona intergranular sólo alcanza unos pocos micrómetros y la fisura luego se propaga en forma transgranular, es decir, solamente se encuentra una incipiente fisuración intergranular.

En los sistemas estudiados en el presente trabajo, las longitudes de fisuras intergranulares alcanzan varias decenas de micrómetros antes de transformarse en fisuración del tipo transgranular, y su longitud depende fuertemente de la velocidad de deformación (figuras 3.24 y 3.47). Este comportamiento también ha sido observado en soluciones de yodo en alcoholes (Farina *et al.* [2001a]). Las condiciones necesarias para esta transición no han sido definidas con exactitud, y se proponen dos explicaciones plausibles, sin que pueda confirmarse ninguna de ellas de manera absoluta.

Por un lado se postula una explicación del tipo mecánico y que asume que la fisuración comienza intergranularmente por un proceso de disolución (tal como fue explicado más arriba) y que luego progresa transgranularmente una vez que el factor de intensidad de tensiones ( $K_I$ ) en la punta de la fisura crecida intergranularmente, excede el valor de  $K_{ISCC}$  [Cox, 1972, 1990]. Esto está avalado por el hecho de que cuando el valor del factor de intensidad de tensiones es muy bajo como para que ocurra la transición, la fisura sigue propagándose en forma completamente intergranular. A su vez, para probetas del tipo DCB, la intensidad de tensiones decrece durante el ensayo, y aunque esta decrezca hasta valores

cercanos a  $K_{ISCC}$ , no se encuentran evidencias de un cambio en la morfología al tipo intergranular. Esto sugiere que por algún motivo, no es posible alcanzar las condiciones electroquímicas óptimas para la disolución del tipo intergranular en la punta de la fisura, pero el por qué de esta observación, todavía permanece sin poder ser determinado [Cox, 1990].

Esto sugiere que la transición del modo de fractura intergranular a transgranular parece requerir una combinación de tensiones adecuadas y condiciones químicas específicas en la punta de la fisura. Un aspecto importante en las condiciones químicas, parece ser la velocidad de disolución de los límites de grano. Se encuentra que cuando la velocidad de disolución es menor a aproximadamente  $10^{-9}$  m/s, no ocurre la transición. Por ello se deduce que se requiere una reacción química rápida en la punta de la fisura para que se den las condiciones necesarias para el cambio de morfología. Según Cox, esto requiere de la presencia de especies químicas de muy corta vida, sin embargo, el conocimiento de la química de la punta de una fisura en propagación es bastante pobre como para avalar dicha suposición. Una situación similar prevalece durante la fisuración del Zircaloy-4 en vapores de yodo. A 300 °C, la fisuración puede ser completamente transgranular, pero a medida que se disminuye la temperatura comienzan a aparecer fisuras con morfología intergranular, hasta que por debajo de determinada temperatura, la fisuración es completamente intergranular, y esto estaría asociado a un rápido decrecimiento en la velocidad de la reacción entre el circonio y el yodo.

La otra explicación está basada en el hecho de que el análisis de las longitudes de fisuración transgranular e intergranular, muestran que en los tres medios ensayados, el cociente de dichas longitudes presenta un valor casi constante, independientemente del valor de la longitud de propagación intergranular (esto puede ser observado cuando la gráfica se hace en función de la temperatura de trabajo, figura 3.50, ya que presenta dispersión cuando se lleva a cabo en función de la velocidad de deformación, figura 3.48). Esto lleva a deducir, que mientras la fisura se propaga intergranularmente, se va “acumulando información” respecto a cuánto puede propagarse la fisura transgranular. Esto puede ser explicado en base a dos propuestas: o lo que se acumula durante la propagación intergranular es hidrógeno, que posteriormente, y dependiendo de la cantidad acumulada, va a dar origen a una determinada longitud de fisuración transgranular (suposición que será descartada cuando se explique el por qué de la fisuración transgranular); o se está acumulando algún producto químico (probablemente los halogenuros de circonio correspondientes) que cuando llega a

determinada concentración, produce el disparo de la fisuración transgranular. Esto podría ser corroborado si se conociese el valor de los  $x_i$  para cada sistema [Galvele, 1981], pero lamentablemente no es posible aplicarlo para altas velocidades de deformación ya que las fisuras son muy anchas y no tiene sentido en esas condiciones hablar de camino de difusión.

Por lo tanto, a partir de los resultados obtenidos en este trabajo y de los datos de la literatura, se concluye que la transición intergranular-transgranular se produce por un efecto mecánico (obtención de un valor típico de  $K_{ISCC}$ ), por un efecto químico (acumulación de determinado producto de corrosión) o por la combinación de ambos efectos. Con los datos obtenidos es imposible por el momento determinar el mecanismo real de la transición.

### **Fisuración con morfología transgranular**

Por la información acumulada hasta el presente, parece ser que durante la fisuración con morfología transgranular, es cuando se produce el verdadero fenómeno de corrosión bajo tensión en los sistemas estudiados.

Para este fenómeno, hay varios mecanismos propuestos, los que serán analizados a continuación para determinar su aplicabilidad o no a los resultados obtenidos en el presente trabajo.

Mecanismo de disolución anódica: este modelo fue desarrollado para explicar la corrosión bajo tensión de un material con características similares a las del circonio como lo es el titanio [Beck, 1968 y 1969]. Supone que existe una región cerca de la punta de la fisura en la cual se forma una monocapa de óxido, cuyo espesor crece a medida que aumenta la distancia con la punta de la fisura. El electrolito en la punta de la fisura es muy ácido y conductor, por lo que la caída de potencial a lo largo de la fisura es despreciable, y el proceso limitante es el transporte de halogenuros hasta la punta de la fisura. Se considera que la punta de la fisura siempre se encuentra al potencial mixto correspondiente a la oxidación del metal y la reducción de hidrógeno, con corrientes del orden de  $1 \text{ A/cm}^2$ .

Este modelo explicaría adecuadamente (para el caso del titanio) los efectos de la concentración de halogenuros, el pH y la temperatura; pero no tendría en cuenta efectos

específicos tales como la presencia de determinados iones, la composición de la aleación, los diferentes tratamiento térmicos.

Una de las evidencias a favor de este modelo radica en que, como se ha observado en el presente trabajo y en otros [Yau y Maguire, 1985, Elapeyarunal *et al.*, 1971, Yau, 1988, Beavers *et al.*, 1981 y Cox, 1973], la polarización catódica a menudo provee resistencia a la corrosión bajo tensión del circonio y la polarización anódica generalmente incrementa la susceptibilidad al fenómeno.

De acuerdo con el mecanismo de disolución anódica, la aparición de corrosión bajo tensión requiere un balance crítico entre el comportamiento activo y pasivo del material, puesto que la actividad produce corrosión generalizada, mientras que la pasividad retarda significativamente cualquier proceso de corrosión. Eso lleva a que la corrosión bajo tensión sea observada únicamente dentro de rangos específicos de potenciales para cada sistema material-medio corrosivo; y por ello, si el potencial es controlado fuera de ese rango, la corrosión bajo tensión no ocurre.

Sin embargo, cuando se analizan las corrientes involucradas en la punta de la fisura durante su propagación, y se postula que estas no pueden ser superiores a  $1 \text{ A/cm}^2$ , las velocidades de propagación de fisuras asumiendo disolución anódica con este valor de corriente, llega a un valor de  $3,7 \times 10^{-7} \text{ m/s}$ . Este valor es cercano a la velocidad de propagación global de fisuras, pero habiendo deducido que la velocidad de propagación transgranular es mucho más rápida que la intergranular, se concluye que la disolución anódica no permite explicar las altas velocidades de propagación encontradas en este trabajo. A su vez, este valor predicho está muy por debajo de la velocidad de propagación transgranular determinada por Cox [1975] para Zircaloy-2 en soluciones acuosas de NaCl al 5%, quien reporta valores comprendidos entre  $1 \times 10^{-6} \text{ m/s}$  y  $1,5 \times 10^{-4} \text{ m/s}$  tanto para probetas sometidas a ensayos de deformación a velocidades lentas como para probetas del tipo DCB.

Mecanismo de fragilización por hidrógeno: la base de este modelo es que durante el período de repasivación del material desnudo expuesto en la punta de la fisura, el hidrógeno que es producido penetra en el metal (catalizado probablemente por la presencia de iones

halogenuro), difunde hacia la región de triaxialidad mas allá de la punta de la fisura, e inicia o reinicia un rápido *cleavage* transgranular.

El hidrógeno tiene una muy baja solubilidad en el circonio a bajas temperaturas. Por ejemplo, a temperatura ambiente, la solubilidad terminal del hidrógeno en circonio es de aproximadamente 0,04 ppm [Kears, 1967]. Es conocido que la presencia de hidruros, en algunos casos, puede conducir a la aparición de fractura frágil y existen ciertas evidencias experimentales que apoyan el mecanismo de fragilización por hidrógeno del circonio y sus aleaciones:

- a) Las aleaciones susceptibles a la corrosión bajo tensión también son susceptibles a la fragilización por hidrógeno en ensayos de fatiga estática [Cox, 1975].
- b) Puede ocurrir absorción de hidrógeno en ciertas soluciones acuosas, tales como HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y HF [Jones R., 1992].
- c) En algunos casos, el agregado de arsenitos (que son inhibidores de la recombinación de los átomos de hidrógeno) incrementa la captación de hidrógeno por parte del circonio y produce corrosión bajo tensión [Green y Sedriks, 1972].
- d) Especímenes parcialmente fisurados, luego de su rotura al aire, muestran una banda de fisuración transgranular (a continuación de la fisura inicial) la cual puede ser eliminada si se recuece el material un tiempo suficiente para redistribuir el hidrógeno en la probeta [Spurrier y Scully, 1972].

A pesar de todo lo expuesto, el mecanismo de fragilización por hidrógeno no puede explicar el efecto del potencial y la inconsistente presencia de hidruros. Según Yau [Jones, 1996], la aparición de hidruros de circonio es una consecuencia de la fisuración más que una causa de la misma, ya que el hidrógeno puede ser generado durante el mismo proceso de avance la fisura, y debido a que durante la propagación de una fisura, el fondo de la misma no se encuentra pasivado, la reacción entre el hidrógeno y el circonio puede generar la producción de hidruros.

Por otra parte se encuentra que:

a) La fisuración transgranular se propaga a lo largo de planos que son inconsistentes con el plano de hábito de los hidruros de circonio [Beavers *et al.*, 1981].

b) En la mayoría de los casos no se encuentran hidruros de circonio en las superficies de fractura [Yau y Maguire, 1985, Yau, 1983, Beavers *et al.*, 1981] y tal como se observa a través de los resultados experimentales del presente trabajo y de los datos extraídos de la literatura [Yau, 1988] el rango de potenciales en el cual se observa fisuración es mucho más noble que el potencial reversible del hidrógeno. De todas maneras, en algunos sistemas se han encontrado hidruros de circonio, pero su presencia no parece ser necesaria para que ocurra la fisuración [Jones, 1996].

c) La formación de hidruros de circonio como resultado de la realización de cargas catódicas en HCl no produce fractura frágil [Yau y Maguire, 1985], como así tampoco se encontraron indicios de fisuración durante la carga catódica en solución de NaCl 1M, tal como se demostró en el presente trabajo.

d) Yau [1982] ha determinado que el agregado a las soluciones de ensayo, de envenenadores de la recombinación de átomos de hidrógeno (que impiden la formación de hidrógeno molecular y por ende se induce el ingreso de hidrógeno atómico al material) tales como iones sulfuro, no incrementan la susceptibilidad del circonio y sus aleaciones a la fractura frágil.

e) La corrosión bajo tensión del Zircaloy-4 en soluciones de yodo en solventes no próticos (donde es imposible el ingreso de hidrógeno al material) presenta la misma morfología que la encontrada en el presente trabajo [Farina *et al.*, 2001b].

Además, el modelo de fragilización por hidrógeno no es cuantitativo y no puede explicar los efectos de la concentración de especies agresivas, del potencial de electrodo, del pH, de los cationes específicos que inducen a la fisuración y de la temperatura.

La presencia de hidruros de circonio sí es indudablemente la responsable de otro tipo de falla que es denominada Fisuración retardada por hidrógeno (Delayed Hydrogen Cracking), que ocurre en las centrales nucleares de potencia en presencia de pequeñas cantidades de hidruros de circonio y de grandes gradientes de tensiones, y en la cual los

hidruros de circonio no son necesariamente el resultado de la absorción de hidrógeno desde el medio. Sin embargo, este mecanismo no puede ser aplicado para interpretar los resultados del presente trabajo.

Mecanismo de absorción: este mecanismo ha sido propuesto para explicar la fragilización por metal líquido y los casos de corrosión bajo tensión donde ni la disolución anódica ni la fragilización por hidrógeno pueden explicar los resultados experimentales [Cox, 1973]. Por ejemplo, se asume que la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión del circonio en soluciones de NaCl puede ser explicada a partir del hecho de que la polarización anódica produce cloro libre en la punta de la fisura [Cox, 1975] que posteriormente se absorbe y reduce la energía de unión interatómica del circonio. Según Cox, en experiencias análogas llevadas a cabo en presencia de bromuro y yoduro, la solución se colorea por la presencia de halógeno libre que emerge desde las fisuras.

Cuando se analiza dicho mecanismo, la electroquímica impone una limitación muy grande a las conclusiones emitidas por Cox. Por un lado, la evolución de cloro libre a partir de la punta de la fisura, implica que la misma se encuentra a un potencial de aproximadamente  $1,36 V_{enh}$ , asumiendo una concentración 1M de cloruro en la punta de la fisura, o de  $1,27 V_{enh}$  suponiendo que los iones cloruro se concentra 1000 veces en la punta de la fisura. No se encuentra motivo aparente para que un material que está siendo polarizado externamente a  $0,340 V_{enh}$  (valor a partir del cual se presenta el fenómeno de corrosión bajo tensión en soluciones de NaCl 1M en el presente trabajo) se incremente su potencial a medida que se introduce en la fisura, sino todo lo contrario: éste va a tender a disminuir por caída óhmica o por el campo eléctrico generado por la migración de iones. Algo similar ocurre con las soluciones de bromuro. Para el caso de yoduro, la evolución de yodo sobre la superficie de la probeta se hace evidente a potenciales por encima de  $0,5 V_{enh}$  y sin embargo no aparece susceptibilidad a la corrosión bajo tensión hasta que el valor de polarización no supera  $0,9 V_{enh}$ . Todos estos resultados, parecen indicar que el mecanismo de absorción tal como es planteado por Cox no es aplicable a los resultados encontrados en este trabajo.

Mecanismo de movilidad superficial: como fue explicado en el capítulo 1 de esta tesis, el mecanismo de corrosión bajo tensión basado en la movilidad superficial requiere de la presencia de especies que induzcan alta movilidad superficial, ya sea por su bajo punto de fusión o por la generación de una alta densidad de corriente de intercambio. En las

condiciones electroquímicas bajo la cuales tiene lugar el fenómeno de corrosión bajo tensión (potenciales anódicos, por encima del de picado) es de suponer una alta velocidad de disolución del Zr dando lugar a la formación de  $Zr^{4+}$  el cual en un principio se hidroliza dando tetrahidróxido de circonio y acidificando la fisura en propagación. Si dicha disolución continúa en un ambiente confinado, llegará un momento en el cual el acceso de agua esté restringido, se inhiba la formación de hidróxido de circonio, y en su lugar se forman los correspondientes halogenuros de circonio ( $ZrX_4$ , donde X es  $Cl^-$ ,  $Br^-$  o  $I^-$ ). Estos compuestos, a presión atmosférica, subliman (o descomponen) antes de su fusión [Pascal 1963], por lo que para el cálculo de los coeficientes de autodifusión superficial inducido por ellos, se emplearán los puntos de fusión obtenidos a altas presiones (437°C para el  $ZrCl_4$ , 450°C para el  $ZrBr_4$  y 499°C para el  $ZrI_4$ ). Con las ecuaciones [3.1] y [3.2], se calculan las velocidades de propagación de fisuras predichas por este mecanismo, empleando para ello las tensiones de fluencia correspondientes a cada velocidad de deformación. Los resultados obtenidos (Tabla 3.1) muestran que los valores predichos por el mecanismo, son cercanos a las velocidades de propagación de fisuras transgranulares medidas por Cox [1975] para la fisuración de Zircaloy-2 en soluciones al 5% de cloruro de sodio, cuyos valores (como fue mencionado más arriba) están en el ámbito comprendido entre  $1 \times 10^{-6}$  m/s y  $1,5 \times 10^{-4}$  m/s.

Tabla 3.1. Velocidades de (m/s) de fisuras predichas por el mecanismo de movilidad superficial, para las soluciones 1M de NaCl, KBr y KI en función de la velocidad de deformación empleada.

Velocidad de deformación ( $s^{-1}$ )	NaCl 1M	KBr 1M	KI 1M
$4,6 \times 10^{-6}$	$1,56 \times 10^{-4}$	$1,17 \times 10^{-4}$	$3,92 \times 10^{-5}$
$6 \times 10^{-5}$	$1,79 \times 10^{-4}$	$1,34 \times 10^{-4}$	$4,48 \times 10^{-5}$
$1,98 \times 10^{-4}$	$2,03 \times 10^{-4}$	$1,52 \times 10^{-4}$	$5,08 \times 10^{-5}$
$7,56 \times 10^{-4}$	$2,48 \times 10^{-4}$	$1,86 \times 10^{-4}$	$6,21 \times 10^{-5}$
$3,73 \times 10^{-3}$	$3,38 \times 10^{-4}$	$2,53 \times 10^{-4}$	$8,45 \times 10^{-5}$

Para confirmar que el mecanismo basado en la movilidad superficial no puede ser descartado para explicar los resultados obtenidos, la figura 3.55 muestra a modo de ejemplo, en función de la velocidad de deformación, la duración total de los ensayos llevados a cabo en Zircaloy-4 en solución NaCl 1M y el tiempo necesario para que las fisuras transgranulares

medidas experimentalmente se propaguen según el mecanismo de movilidad superficial. Se puede observar que este tiempo calculado para la propagación transgranular es siempre menor al tiempo total de fractura medido, por lo que no resulta sencillo descartar a este mecanismo como el responsable de la fisuración transgranular, a diferencia de los tres mecanismos citados anteriormente.

Por todo lo expuesto, es posible concluir que de los mecanismos de corrosión bajo tensión vigentes al momento, el único que permite dar explicación a la fisuración transgranular del circonio y sus aleaciones en medios acuosos de halogenuros, es el mecanismo de movilidad superficial [Galvele, 1987].

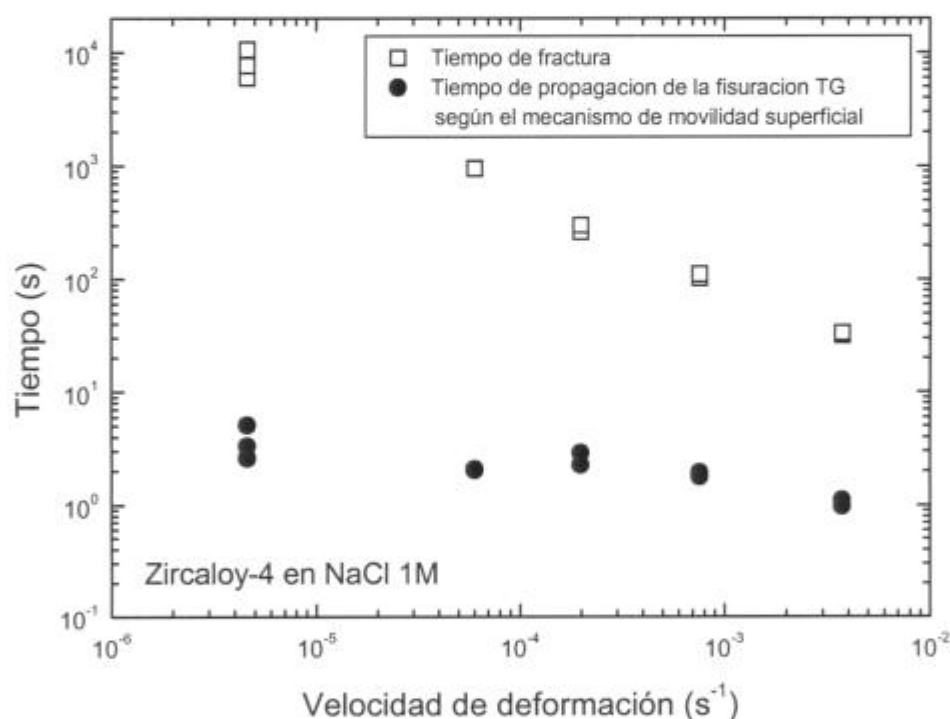


Figura 3.55. Tiempo total de fractura comparado con el tiempo necesario para propagar las fisuras transgranulares medidas, según la velocidad de propagación predicha por el mecanismo de movilidad superficial.

Por lo tanto, ahora se puede dar explicación a todas las características comunes que presenta la fisuración del circonio y Zircaloy-4 en los medios estudiados en el presente

trabajo: es necesaria la rotura de la película pasivante para que el fenómeno tenga lugar; como la rotura se produce debido al picado del material, y éste se propaga en forma intergranular, la degradación comienza como un ataque intergranular asistido por tensiones. Cuando este ataque llega a determinada longitud, sea por un proceso mecánico (concentración de tensiones), químico (acumulación de un producto de corrosión durante la propagación intergranular), o por ambos procesos simultáneamente, la morfología de la fisuración sufre una transición al modo transgranular. Finalmente, la rápida propagación transgranular es debida al efecto de los compuestos presentes en la punta de la fisura (halogenuros de circonio) que le inducen una alta movilidad superficial.

## CAPITULO 5

### CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos en el presente trabajo se pueden extraer las siguientes conclusiones:

1) Se determinó que tanto el circonio como el Zircaloy-4 son susceptibles al fenómeno de corrosión bajo tensión en soluciones acuosas de cloruro, bromuro y yoduro al ser sometidos a tensiones de tracción a potenciales iguales o superiores al potencial de ruptura de la capa pasiva.

2) Se encontró que en el rango pasivo y a potenciales catódicos el Zircaloy-4 es inmune a la corrosión bajo tensión y que es necesaria la ruptura química o electroquímica de la capa pasivante para que se produzca el fenómeno.

3) Al realizarse ensayos de tracción a velocidad de deformación constante, la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión se manifiesta a través del descenso en la deformación a la ruptura y la aparición de fisuras en dirección aproximadamente perpendicular a la dirección de tracción.

4) La fisuración presenta morfología intergranular en sus inicios debido a que las picaduras en estos sistemas se producen preferencialmente en los límites de grano.

5) Luego de una determinada penetración de la fisuración intergranular ocurre la transición de la morfología intergranular a transgranular.

6) La fisuración del tipo transgranular es seguida de una rotura tipo dúctil cuando el ligamento remanente está sometido a una tensión superior a la de rotura del material.

7) Las velocidades de propagación de fisuras intergranulares son mucho menores que las correspondientes a las fisuras transgranulares.

8) Las energías de activación del proceso global en los tres medios ensayados no pueden explicarse según el mecanismo de movilidad superficial pero sí guardan muy buena correlación con las correspondientes a la disolución de circonio.

9) Se determinó que la primer etapa de propagación intergranular corresponde a un proceso de ataque intergranular asistido por tensiones, donde la disolución anódica es el mecanismo operante.

10) La transición intergranular-transgranular se produce por un efecto mecánico (obtención de un valor típico de  $K_{ISCC}$ ), por un efecto químico (acumulación de un determinado producto de corrosión) o por la combinación de ambos efectos.

11) La segunda etapa de propagación transgranular corresponde al verdadero fenómeno de corrosión bajo tensión y su velocidad es mayor que la de la etapa anterior. Se analizaron distintos mecanismos tendientes a explicar este fenómeno.

12) Se evaluó el mecanismo de disolución anódica y se llegó a la conclusión de que dicho mecanismo no permite explicar las altas velocidades de propagación transgranulares encontradas en el presente trabajo.

13) Se analizó el mecanismo de fragilización por hidrógeno el cual, si bien no ha podido ser descartado, no es susceptible de una evaluación cuantitativa y no permite explicar el efecto de diversas variables tales como el potencial de electrodo, el pH y la temperatura, entre otras.

14) Se evaluó la aplicabilidad del mecanismo de absorción según el cual la energía de unión interatómica del circonio se reduciría por la absorción de especies producidas por polarización anódica. Sin embargo, la electroquímica impone graves limitaciones a la aplicación de este mecanismo por lo cual puede ser descartado.

15) Si bien una confirmación cuantitativa del mecanismo de movilidad superficial no fue posible pues no se dispone de las velocidades de fisuración transgranular, el mismo no ha podido

ser descartado puesto que, a diferencia de los otros mecanismos mencionados, no se encontraron inconsistencias entre las predicciones del mismo y los resultados experimentales. Se concluye finalmente que la movilidad superficial puede ser la causante del fenómeno de corrosión bajo tensión de circonio y Zircaloy-4 en soluciones de halogenuros.

## REFERENCIAS

- Abd Rabboh M. F. Y Boden P. J., LOCALIZED CORROSION, NACE 3, R. Stahle, B. Brown, J. Kruger y A. Agrawal Editores, National Association of Corrosion Engineers, 653 (Texas) (1974).
- Aitcinson I. y Cox B., *Corrosion*, **3**, 83 (1972).
- Alvarez M. G., Manfredi C., Giordano M. y Galvele J. R., *Corros. Sci.* **24**, N° 9, 769 (1984).
- Alvarez M. G., Fernandez S. A. y Galvele J. R., *Corros. Sci.*, **42**, 739 (2000).
- Beavers J. A., Griess J. C. y Boyd W. K., *Corrosion*, **36**, N°5, 292 (1981).
- Beck T. R., *J. Electrochem. Soc.*, **115**, N°9, 890 (1968).
- Beck T. R., *J. Electrochem. Soc.*, **116**, N°2, 177 (1969).
- Beck T. R., LOCALIZED CORROSION, NACE 3, R. Stahle, B. Brown, J. Kruger y A. Agrawal Editores, National Association of Corrosion Engineers, 644 (Texas) (1974).
- Bianchi G. L. y Galvele J. R., *Corros. Sci.*, **27**, 631 (1987).
- Bianchi G. L. y Galvele J. R., *Corros. Sci.*, **36**, 611 (1994).
- Bogoyavlenskii V. L., Filimonov A. V. y Shevysov A. P., *Zashcita Metallov.*, **17**, N°3, 259 (1981).
- Carranza R. M. y Galvele J. R., *Corros. Sci.*, **28**, N° 3, 233 (1998a).
- Carranza R. M. y Galvele J. R., *Corros. Sci.*, **28**, N° 9, 851 (1998b).
- Cotton F. A. y Wilkinson G., QUIMICA INORGANICA AVANZADA, Limusa-Noriega Editores (México) (1996).
- Cox B., *Corrosion*, **28**, 207 (1972).
- Cox B., *Corrosion*, **29** (4), 157 (1973).
- Cox B., *Reviews on Coatings and Corrosion*, **1**, N°4, 367 (1975).
- Cox B., *J. Nucl. Mat.*, **170**, 1 (1990).
- Cragolino G. A., CORROSION BAJO TENSIONES DEL CIRCONIO Y DE SUS ALEACIONES EN PRESENCIA DE CLORUROS, Tesis Doctoral, FCEN-UBA (1975).
- Cragolino G. A., Dunn D. S., Pan Y. M. y Sridhar N., The critical potential for the stress corrosion cracking of Fe-Cr-Ni alloys and its mechanistic implications, en CHEMISTRY AND ELECTROCHEMISTRY OF STRESS CORROSION CRACKING: A SYMPOSIUM

HONORING THE CONTRIBUTIONS OF R. W. STAEHLE, R. H. Jones Ed., TMS (Warrendale, Pa) 83 (2001).

Duffo G. S., en MOVILIDAD SUPERFICIAL EN LA CORROSION BAJO TENSION, Tesis Doctoral, FCEN-UBA (1990).

Duffo G. S. y Galvele J. R., *Corros. Sci.*, **28**, 207 (1988).

Duffo G. S. y Galvele J. R., *Corros. Sci.*, **30**, 249 (1990a).

Duffo G. S. y Galvele J. R., en PROC. ENVIRONMENT-INDUCED CRACKING OF METALS, R. Gangloff y B. Ives Eds., NACE (Texas) (1990b).

Duffo G. S. y Galvele J. R., *Corros. Sci.*, **34**, 79 (1993a).

Duffo G. S. y Galvele J. R., *Metall. Trans.*, **24A**, 425 (1993b).

Duffo G. S., Maier I. A. y Galvele J. R., *Corros. Sci.*, **28**, 1003 (1988).

Elayaperumal K., De P. K., y Balachandra J., *Corros. Sci.*, **11**, 579 (1971).

Elayaperumal K., De P. K., y Balachandra J., *J. Nucl. Mat.*, **45**, 323 (1972/73).

Farina S. B., Duffo G. S. y Galvele J. R., "Stress corrosion cracking of Zircaloy-4 in halide solutions. Effect of temperature", enviado para su aceptación a **Material Research** (2001a).

Farina S. B., Duffo G. S. y Galvele J. R., "Localized corrosion of zirconium and Zircaloy-4 in iodine alcoholic solutions", enviado para su aceptación a **Latin American Applied Research** (2001b).

Fontana M. G., en CORROSION ENGINEERING. 3<sup>rd</sup> Ed. (McGraw-Hill, New York) (1986).

Galvele J. R., *Corros. Sci.*, **21**, N°8, 551 (1981).

Galvele J. R., *J. Electroch. Soc.*, **133**, N°5, 953 (1986).

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

Galvele J. R., en CONFERENCIA PLENARIA DEL I ENCUENTRO BINACIONAL ARGENTINO-BRASILEÑO DE CORROSION Y PROTECCION (Iguazú-Argentina) (1988).

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

Galvele J. R., MODERN ASPECTS OF ELECTROCHEMISTRY, N°27, R. E. White *et al.* Eds., Plenum Press (New York), 233-358 (1995).

Galvele J. R., Vacancies in stress corrosion cracking mechanism, en CHEMISTRY AND ELECTROCHEMISTRY OF STRESS CORROSION CRACKING: A SYMPOSIUM

HONORING THE CONTRIBUTIONS OF R. W. STAEHLE, R. H. Jones Ed., TMS (Warrendale, Pa) 27 (2001).

Galvele J. R. y Duffo G. S., en PROCESOS DE CORROSION, Instituto de Tecnología Prof. J. Sábato, PMM/A-171/95 IT/A-51/95 (1995).

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

Galvele J. R., Torresi R. M. y Carranza R. M., *Corros. Sci.*, **31**, 563 (1990).

Gilroy D. y Mayne J. E. O., *J. Appl. Chem.*, **12**, 382 (1962).

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

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

Green J. A. S. y Sedriks A. J., *Corrosion*, **28**, N°6, 226 (1972).

Hagn L., en CORROSION IN POWDER GENERATING EQUIPMENT, M. O. Speidel y A. Atrens Eds., Plenum Press (New York) 481 (1984).

Hardie D., ENVIRONMENTALLY-INDUCED CRACKING OF METALS, NACE 10, R. Gangloff y M. B. Ines Editores, National Association of Corrosion Engineers, 347 (Texas) (1988).

Hummel R., UNDERSTANDING MATERIALS SCIENCE. HISTORY, PROPERTIES, APPLICATIONS. Springer-Verlag (New York) (1988).

Jones D., PRINCIPLES AND PREVENTION OF CORROSION, Prentise Hall (NJ) (1996).

Jones R., STRESS-CORROSION CRACKING, Materials performance and evaluation, ASM International (Materials Park, Ohio) (1996).

Kearns J. J., *J. Nuclear Materials*, **22**, 292 (1967).

Kirk-Othmer, ENCICLOPEDIA DE TECNOLOGÍA QUÍMICA, Limusa-Noriega Editores (México) (1998).

Knittel D. R. y Bronson A., *Corrosion*, **40** (1), 9 (1984).

Knorr D. B. y Pelloux R. M., *Metall. Trans. A*, **13A**, 73 (1982).

Kubo T., Wakshima Y., Amano K. y Nagai M., *J. Nucl. Mat.*, **132**, 1 (1985).

Magdowski R. M. y Speidel M. O., *Metall. Trans. A*, **19A**, 1583 (1988).

Manfredi C., Maier I. A. y Galvele J. R., *Corros. Sci.*, **27**, 887 (1987).

Mankowski G., Roques Y., Chatainier G. y Dabosi F., *British Corr. J.* **19**, N°1, 17 (1984).

Mellor J. W., A COMPREHENSIVE TREATISE ON INORGANIC AND THEORETICAL CHEMISTRY, Vol. VII, Longmans, Green and Co., (1952).

Montoto M. L. Duffo G. S. y Galvele J. R., *Corros. Sci.*, **36**, N° 10, 1805 (1994).

Montoto M. L. Duffo G. S. y Galvele J. R., *Corros. Sci.*, **43**, 755 (2001).

Mori K., Takamura A. y Shimose T., *Corrosion*, **22** (2), 29 (1966).

Palit G. C. y Godiyar H. S., *Corrosion*, **43** (3), 140 (1987).

Pascal P., NOUVEAU TRAITE DE CHIMIE MINERALE, Tomo IX, Masson et C<sup>ie</sup> Editeurs (1963).

Pednekar S. P., Agrawal A. K., Chaung H. E. y Staehle R. W., *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 701 (1979).

Powell D. T. y Scully J. C., *Corrosion*, **24**, 150 (1968).

Ranjan R. y Buck O., en PREDICTIVE CAPABILITIES IN ENVIRONMENTALLY ASSISTED CRACKING, R. Rungta Ed. ASME (New York) PBP-Vol. 99, 79 (1985).

Rebak R. B. y Galvele J. R., *Corros. Sci.*, **29**, 1003 (1989).

Rebak R. B., Carranza R. M. y Galvele J. R., *Corros. Sci.*, **28**, N°11, 1089 (1988).

Rhead G. E., *Surf. Sci.*, **22**, 223 (1970).

Schuster I. y Lemaignan C., *J. Nucl. Mat.*, **166**, 357 (1989).

Scully J. C. y Adepoju T. A., *Corros. Sci.*, **17**, N°10, 789 (1977).

Serebrinsky S. A., Duffo G. S. y Galvele J. R., *Corros. Sci.*, **41**, 191 (1999).

Serebrinsky S. A., EFECTO DE LA VELOCIDAD DE DEFORMACION SOBRE LA VELOCIDAD DE PROPAGACION DE FISURAS DE CORROSION BAJO TENSION, Tesis Doctoral, Instituto Balseiro (2000).

Sieradzki K. y Newman R. C., *Phil. Mag.*, **A51**, 95 (1985).

Smialowska S. Z., PITTING CORROSION OF METALS, NACE (Houston, TX) (1986).

Smith E., *J. Nucl. Mat.*, **89**, 87 (1980).

Speidel M. O., STRESS CORROSION CRACKING OF ZIRCONIUM ALLOYS, capítulo preparado para ARPA-HANDBOOK ON STRESS CORROSION CRACKING (1971).

Spurrier J. y Scully J. C., *Corrosion*, **28**, N° 12, 453 (1972).

Thomas K. C. y Allio R. J., *Nucl. Appl.*, **1**, N°6, 252 (1965).

Vetter K., ELECTROCHEMICAL KINETICS, THEORETICAL ASPECTS, Academic Press Inc., (New York) (1967).

Vogt H., TEMPERATURE DEPENDENCY OF STRESS CORROSION CRACKING, Tesis Doctoral, SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY (1997).

Weast R. Ed. HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS, 54<sup>th</sup> Ed., CRC Press (Ohio) B-38 (1973/74).

Wood J. C., *J. Nucl. Mat.*, **45**, 105 (1972/73).

Yau T. L., *Corros.*, **38**, 615 (1982).

Yau T. L., *Corros.*, **39**, N°5, 167 (1983).

Yau T. L., *Corros.*, **44**, N°10, 745 (1988).

Yau T. L. y Maguire M., *Corrosion*, **40**, N°6, 289 (1984).

Yau T. L. y Maguire M., *Corrosion*, **41**, 397 (1985).

Yu J., Parkins R. N., Xu Y., Thompson G. y Wood G. C., *Corros. Sci.*, **27**, 141 (1987).

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA  
CENTRO DE INFORMACION C A G