



**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  
ZIRCALOY - 4 EN SOLUCIONES  
NO ACUOSAS DE YODO**

**Andrea Valeria Gomez Sanchez**

UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN  
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA  
INSTITUTO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA  
“Prof. Jorge A. Sabato”

## **Corrosión bajo tensión del Zircaloy-4 en soluciones no acuosas de yodo \***

**por Ing. Andrea V. Gomez Sanchez**

**Directores**

**Dra. Silvia B. Farina  
Dr. Gustavo S. Duffó**



**\* Tesis para optar al título de Magister en Ciencia y Tecnología de Materiales**

**República Argentina**

**2006**

*A Franco*

*Los experimentos honestos dicen siempre la verdad...*

**John Gribbin** (*Historia de la ciencia 1543 - 2001*)

## AGRADECIMIENTOS

A mis Directores de Tesis, Dra. Silvia Farina y Dr. Gustavo Duffó por tantas cosas!!! Por guiarme en este trabajo. Por su calidez y buen humor de todos los días. Por la paciencia y su dedicación. Por siempre tener tiempo.

A Patricia, Martín, Mabel y Alejandro por escucharme, por ayudarme (tantas veces!!!), por las palabras de aliento. Por los almuerzos y los mates.

A las chicas de la maestría por la amistad, la compañía y las risas!!!!

A todos los integrantes del grupo de corrosión por participarme y darme un lugarcito.

A Adriana y Sara (SEM) y a Ricardo y Ramón (microscopía) por tantas horas de trabajo, por su ayuda y buena predisposición.

A la Dra. Alicia Sarce por estar siempre dispuesta a escuchar.

---

## RESUMEN

En el presente trabajo se estudió la susceptibilidad al ataque intergranular y a la corrosión bajo tensión de Zircaloy-4 en soluciones de yodo en diferentes alcoholes. Se evaluó la influencia de variables tales como el peso molecular del alcohol, el contenido de agua en la solución, el tipo de alcohol y la temperatura sobre los fenómenos mencionados.

Para determinar la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión se utilizó la técnica de tracción lenta a velocidad de deformación constante. Asimismo, se realizaron ensayos de ataque intergranular en ausencia de tensiones, sumergiendo alambres de Zircaloy-4 en las diferentes soluciones, con periodos de exposición entre 0,5 y 300 horas. También se evaluó el comportamiento electroquímico del material en las diferentes soluciones de yodo mediante el trazado de curvas de polarización potenciodinámicas.

Se determinó que la especie activa en el fenómeno de corrosión bajo tensión de Zircaloy-4 en soluciones de yodo en alcoholes es un complejo formado entre el yodo y el alcohol. El ataque intergranular precede al "verdadero" fenómeno de corrosión bajo tensión (constituido por el avance de fisuras transgranular) y está controlado por la difusión de la especie activa hacia la superficie del metal.

El agua actúa como inhibidor del ataque intergranular. Excepto para las soluciones metanólicas, se determinó el contenido de agua mínimo necesario para inhibir el fenómeno de corrosión bajo tensión. Dicho contenido de agua disminuye a medida que aumenta el peso molecular del alcohol, y se propone una explicación para dicho fenómeno. La susceptibilidad a la corrosión bajo tensión depende también del tipo de alcohol (primario, secundario o terciario) utilizado como solvente. La dependencia de la velocidad de propagación de fisuras con la temperatura sigue un comportamiento de tipo Arrhenius y la energía de activación es consistente con un proceso controlado por difusión en volumen de la especie activa.

---

---

## ABSTRACT

In the present work the susceptibility to intergranular attack and stress corrosion cracking of Zircaloy-4 in different iodine alcoholic solutions was studied. The influence of different variables such as the molecular weight of the alcohols, the water content of the solutions, the alcohol type (primary, secondary or tertiary) and the temperature was evaluated.

To determine the susceptibility to stress corrosion cracking the slow strain rate technique was used. Specimens of Zircaloy-4 were also exposed between 0.5 and 300 hours to the solutions without applied stress to evaluate the susceptibility to intergranular attack. The electrochemical behavior of the material in the corrosive media was studied by potentiodynamic polarization tests.

It was determined that the active species responsible for the stress corrosion cracking of Zircaloy-4 in iodine alcoholic solutions is a molecular complex between de alcohol and iodine. The intergranular attack precede the "true" stress corrosion cracking phenomenon (which is associated to the transgranular propagation of the crack) and it is controlled by the diffusion of the active specie to the tip of the crack.

Water acts as inhibitor to intergranular attack. Except for methanolic solutions, the minimum water content necessary to inhibit stress corrosion cracking was determined. This critical water content decreases when increasing the molecular weight of the alcohol. An explanation for this behavior is proposed. The susceptibility to stress corrosion cracking also depends on the type of the alcohol used as solvent. The temperature dependence of the crack propagation rate is in agreement with a thermal activated process, and the activation energy is consistent with a process controlled by the volume diffusion of the active species.

---

---

<b>CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Corrosión bajo tensión</b>	<b>1</b>
1.1.1 Antecedentes	1
1.1.2 Materiales susceptibles	1
1.1.3 Propiedades metalúrgicas que influyen en el fenómeno de corrosión bajo tensión	4
1.1.4 Variables electroquímicas	4
1.1.5 Tensiones	5
1.1.6 Medios corrosivos	5
1.1.7 Métodos de ensayo	5
1.1.7.a <i>Probetas planas bajo carga constante</i>	7
1.1.7.b <i>Probetas con deformación impuesta</i>	7
1.1.7.c <i>Probetas prefisuradas bajo carga constante</i>	8
1.1.7.d <i>Probetas deformadas dinámicamente por tracción</i>	9
1.1.8 Mecanismos de corrosión bajo tensión	10
1.1.8.a <i>Modelo de fragilización inducida por hidrógeno</i>	10
1.1.8.b <i>Modelo de disolución de escalones de deslizamiento</i>	11
1.1.8.c <i>Modelo de clivaje inducido por reacción anódica</i>	13
1.1.8.d <i>Modelo de movilidad superficial</i>	14
<b>1.2 Corrosión bajo tensión en medios líquidos no acuosos</b>	<b>18</b>
1.2.1 Aceros	19
1.2.2 Aleaciones base níquel	20
1.2.3 Aleaciones de Titanio	21
1.2.4 Aleaciones de Zirconio	22
<b>1.3 Fenómeno de pellet – cladding interaction</b>	<b>23</b>
<b>1.4 Objetivos del presente trabajo</b>	<b>25</b>
<b>CAPÍTULO 2: TÉCNICAS EXPERIMENTALES</b>	<b>27</b>
2.1 Material	27
2.2 Soluciones	30
2.3 Ensayos de tracción	32
2.4 Ensayos estáticos	35

---

---

2.5 Curvas de polarización	35
<b>CAPÍTULO 3: RESULTADOS EXPERIMENTALES</b>	<b>37</b>
3.1 Ensayos de tracción a velocidad lenta de deformación	37
3.1.1 Ensayos al aire	37
3.1.2 Ensayos en alcoholes puros	39
3.1.3 Ensayos en soluciones alcohólicas de yodo	41
3.1.3.a <i>Efecto del peso molecular del n-alcohol</i>	41
3.1.3. b <i>Efecto del contenido de agua en solución</i>	52
3.1.3.c. <i>Efecto de la estructura del n-alcohol</i>	60
3.1.3.d. <i>Efecto de la temperatura</i>	62
3.2 Ensayos estáticos	66
3.3 Curvas de polarización	74
3.3.1 Efecto del peso molecular	74
3.3.2 Efecto del contenido de agua	76
3.3.3 Efecto del tipo de alcohol	79
<b>CAPÍTULO 4: DISCUSIÓN</b>	<b>81</b>
4.1 Corrosión bajo tensión de Zircaloy-4 en soluciones de yodo en alcoholes	81
4.2 Efecto del contenido de agua	89
4.3 Efecto del tipo de alcohol	93
4.4 Efecto de la temperatura	94
4.5 Mecanismos de corrosión bajo tensión	96
<b>CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES</b>	<b>98</b>
<b>REFERENCIAS</b>	<b>100</b>

---

---

## CAPÍTULO 1

### INTRODUCCIÓN

#### 1.1 Corrosión bajo tensión

Se denomina corrosión bajo tensión al fenómeno que sufren los materiales al ser expuestos simultáneamente a tensiones mecánicas de tracción y a la acción de un medio corrosivo. En estas condiciones, se inician fisuras que se propagan a niveles de tensión mucho menores que los de fluencia o carga máxima del material, hasta producir la rotura.

La propagación de las fisuras puede producirse tanto por los bordes de grano (fisuras intergranulares) como a través de los mismos (transgranular). El tipo de propagación depende del material y del medio en el que se produce el fenómeno.

La aplicación simultánea de cargas mecánicas y la exposición al medio corrosivo producen un efecto sinérgico, que da como resultado un fenómeno en general más severo, y de características diferentes al correspondiente a la suma de de cada una de estas condiciones por separado. Este efecto simultáneo de las fuerzas mecánicas y químicas resulta en propagación de fisuras, aún cuando ninguno de los dos factores aplicados por separado sean capaces de producirlas. Esto queda de manifiesto, por ejemplo, al realizar experimentos en los cuales se aplican tensiones en un medio inerte a una superficie pre – corroída, en cuyo caso no se producirá propagación de fisuras.

La exacta naturaleza de esta interacción no ha sido totalmente dilucidada, y es sujeto de numerosas investigaciones [1].

##### 1. 1.1 Antecedentes

Los primeros casos de corrosión bajo tensión corresponden a los fenómenos de "season cracking" en  $\alpha$  – latones y "caustic corrosion" en aceros al carbono [2].

El "season cracking" se presentaba en las vainas de cartuchos construidas en  $\alpha$ -latón (70%Cu - 30%Zn) almacenadas por tiempos prolongados en depósitos de municiones. Se determinó que el agente agresivo era el ión amonio, proveniente de la descomposición de materia orgánica nitrogenada en las inmediaciones de dichos

---

depósitos, y que las tensiones habían sido generadas durante el proceso de fabricación de los cartuchos por el trabajado en frío.

En cuanto a la fragilización cáustica (caustic corrosion) el fenómeno fue responsable de numerosas explosiones de calderas fabricadas con aceros de bajo carbono. El problema se presentaba bajo la forma de fisuras intergranulares que culminaban con la rotura catastrófica de los equipos. Estos inconvenientes fueron atribuidos en su momento a las tensiones residuales producidas por el remachado de las calderas o por la forma de fijación de los colectores de vapor. Se determinó que la causa de las fallas era la alta concentración de álcali que se alcanzaba en determinadas zonas de la caldera. Debido a ello, el fenómeno fue denominado *fragilización cáustica*. La presencia de álcali se debe a que al agua de las calderas se le agregaba hidróxido o carbonato de sodio para evitar que el acero se corroyera, ya que en medio alcalino se le forma una capa pasivante que lo protege de la corrosión generalizada [3].

En abril de 1921 se realizó, organizada por la Faraday's Society y otras asociaciones científicas, una reunión sobre "la falla de metales bajo tensiones internas y prolongadas" [4]. En dicha reunión se intentó dar por primera vez una explicación única a fallas observados en diferentes aleaciones metálicas, incluyendo los casos ya mencionados de season cracking y caustic corrosion.

Algunas de las hipótesis sostenidas por los asistentes a la reunión incluyen:

*Simple stress*: postula que las tensiones internas (difíciles de determinar con las técnicas existentes en esa época) son de magnitud tal que la corrosión induce concentradores de tensiones que provocan la ruptura del material por sobrecarga.

*Recristalización de material amorfo*: postula que con el trabajado en frío se produce en el borde de grano una cantidad sustancial de metal amorfo, que luego recristaliza para disminuir la energía libre del sistema dando lugar a una disminución de volumen que intensifica la magnitud de las tensiones, lo cual promueve la iniciación de la fisura.

*Teoría del cemento amorfo*: sugiere que material amorfo se encuentra presente entre los cristales, aún en estado recocido. La diferencia de estructura entre el material amorfo y el cristalino implica una gran diferencia en sus propiedades físicas y químicas. Una de las características más importantes de la

---

fase amorfa, es su capacidad de fluir de manera viscosa, lo cual propicia la separación de granos adyacentes.

*Acción química:* La propagación de fisuras, según esta hipótesis, es el resultado de la degradación química del material intercrystalino.

Si bien en la actualidad el conocimiento de las características y de las causas de la corrosión bajo tensión ha avanzado muchísimo desde aquel entonces, descartándose las hipótesis planteadas por estos autores, el o los mecanismos operantes en el fenómeno son aún objetos de discusión.

### **1.1.2 Materiales susceptibles**

El fenómeno de corrosión bajo tensión ha sido ampliamente estudiado en aleaciones metálicas de uso ingenieril debido a que, dado que las fisuras crecen a niveles de tensiones bajas, es una de las causas de falla de componentes más peligrosa. Sin embargo, también se produce propagación de fisuras inducida por la exposición a medios determinados en otro tipo de materiales.

En materiales cerámicos, tanto amorfos como cristalinos, se observa el fenómeno de corrosión bajo tensión en presencia de agua, aún si está presente como humedad ambiente. Se considera por ello que ningún medio líquido resulta completamente inerte para este tipo de materiales [5,6]. La corrosión bajo tensión que sufren las rocas de la corteza terrestre por acción del agua de mar es un ejemplo de corrosión bajo tensión de cerámicos en presencia de agua que juega un rol importante en el complejo mecanismo que da lugar a los terremotos [7,8]. Diversos cerámicos con propiedades piezoeléctricas y ferroeléctricas son, además, susceptibles a la corrosión bajo tensión en medios orgánicos, tales como metanol y formaldehído, entre otros [9,10].

Aproximadamente el 15% de todas las fallas producidas en componentes plásticos en servicio se deben a un fenómeno denominado fisuración inducida por el medio (*environmental stress cracking*), que consiste en el inicio de fisuras, junto con la fragilización del material, debido a la acción simultánea de tensiones y al contacto con un medio específico [11].

También en los materiales compuestos ocurre corrosión bajo tensión. En este tipo de materiales el fenómeno puede iniciarse en la matriz, en el refuerzo, o en la interfase entre ambos [12-16].

---

Hasta hace no mucho tiempo se pensaba que los metales puros no sufrían de este tipo de ataque corrosivo [17], pero en la actualidad está comprobado que en determinados medios son susceptibles a la corrosión bajo tensión [18-21].

### **1.1.3 Propiedades metalúrgicas que influyen en el fenómeno de corrosión bajo tensión**

La *composición química* de la aleación es un parámetro de fundamental importancia en el fenómeno de corrosión bajo tensión. Por ejemplo, el contenido de níquel en aceros inoxidable modifica sustancialmente su susceptibilidad a la corrosión bajo tensión en soluciones de cloruros a altas temperaturas. Para contenidos de níquel entre 8 y 12% la susceptibilidad es máxima, mientras que disminuye notablemente por encima de 32% o por debajo del 5%.

En algunos sistemas es posible atribuir la corrosión bajo tensión a *impurezas* segregadas en los límites de grano. Las *inclusiones* no metálicas actúan como intensificadores de tensiones que pueden dar origen a corrosión bajo tensión. La distribución de estas partículas influye en la susceptibilidad al fenómeno de aleaciones de aluminio de alta resistencia laminadas.

Para aleaciones de igual composición con diferente *estructura cristalina*, el comportamiento frente a la corrosión bajo tensión en determinado medio suele ser diferente. Por ejemplo, los aceros inoxidable de matriz austenítica son, en general, menos susceptibles que los de matriz ferrítica. es por ello que la realización de un *tratamiento térmico* puede alterar la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión. Ejemplo de esto puede ser la sensibilización de aceros inoxidable austeníticos.

En una misma aleación, al disminuir el *tamaño de grano* disminuye la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión, mientras que, en general, se observa que el *trabajado en frío* la aumenta.

### **1.1.4 Variables electroquímicas**

Los sistemas en los cuales se observa el fenómeno de corrosión bajo tensión se encuentran generalmente al potencial de corrosión. Sin embargo, el potencial de corrosión puede variar con la concentración de aniones, protones u otras especies reducibles. La presencia de especies contaminantes en la solución puede producir

---

grandes variaciones de potencial, de manera que un sistema inmune se torne susceptible.

Otra manera de modificar el potencial de corrosión del metal es por aplicación de corrientes anódicas o catódicas. En general, se encuentra que la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión depende de las corrientes aplicadas.

Utilizando técnicas potencioestáticas se puede definir para muchos sistemas el rango de potenciales en el cual se presenta el fenómeno de corrosión bajo tensión [3]. Por ejemplo, en algunos sistemas el fenómeno ocurre sólo cuando el material se encuentra a un potencial superior al de picado. Este es el caso del circonio y una de sus aleaciones, el Zircaloy-4, en soluciones acuosas de halogenuros, en las cuales es necesario desestabilizar la capa de óxido pasivante para observar el fenómeno de corrosión bajo tensión [22]. En aceros en medio alcalino ocurre corrosión bajo tensión en los rangos de potencial para los cuales la película pasiva es inestable [23].

#### **1.1.5 Tensiones**

Las cargas mecánicas pueden ser impuestas desde el exterior o deberse a tensiones residuales generadas en una etapa previa del procesamiento del material. En todos los casos las tensiones que inducen corrosión bajo tensión son de tracción.

#### **1.1.6 Medios corrosivos**

Los medios en los cuales ocurre corrosión bajo tensión son específicos para cada aleación y a menudo resultado de la presencia de determinadas especies químicas en el ambiente. Cambios en la temperatura, el grado de aireación y/o la concentración de determinados iones pueden determinar que un medio inicialmente inocuo se convierta en uno en el cual cierto material falle debido a corrosión bajo tensión [1].

#### **1.1.7 Métodos de ensayo**

Dada la especificidad aleación/medio que caracteriza al fenómeno de corrosión bajo tensión, es necesario efectuar ensayos de laboratorio que permitan

---




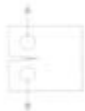
predecir el comportamiento de componentes en servicio, para realizar una correcta selección de materiales.

Existen numerosas técnicas experimentales, cuyo objetivo es determinar la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión, las cuales pueden ser divididas en cuatro grupos [3].

- Probetas planas bajo carga constante
- Probetas con deformación impuesta
- Probetas prefisuradas bajo carga constante
- Probetas deformadas dinámicamente por tracción

En la **tabla 1.1** se muestran las diferentes geometrías aplicadas a este tipo de ensayos, junto con sus principales usos y desventajas [24].

**Tabla 1.1:** Geometrías de probeta para ensayos de corrosión bajo tensión, usos y desventajas.

Tipo de ensayo	Usos	Desventajas
 <p>Probetas planas o maquinadas bajo carga constante.</p>	<p>Permite determinar la tensión mínima para que ocurra corrosión bajo tensión.</p>	<p>El tiempo de falla es una combinación del tiempo de iniciación y el de crecimiento de fisura.</p>
 <p>Deformación constante.</p>	<p>Se determina el tiempo para el cual aparecen las fisuras.</p>	<p>Las tensiones se relajan con el tiempo. Estado de tensiones complejo en la superficie.</p>
 <p>Velocidad de deformación constante.</p>	<p>Se determina la velocidad de propagación de fisuras, asumiendo que el tiempo de iniciación es cero.</p>	<p>El medio que rodea a la punta de la fisura es diferente del adyacente a la superficie de la probeta.</p>
 <p>Probetas prefisuradas bajo carga constante</p>	<p>Se determina el <math>K_{ISCC}</math> (valor umbral del factor de intensidad de tensiones)</p>	<p>El frente de la fisura es a menudo irregular.</p>

---

### 1.1.7.a *Probetas planas bajo carga constante*

En estos ensayos se aplica una tensión constante dentro del rango elástico del material y se determina el tiempo de fractura para diferentes niveles de carga, en determinado medio.

Cuando la tensión aplicada es uniaxial se encuentra una dependencia exponencial entre la tensión nominal aplicada  $\sigma_t$  y el tiempo a fractura  $t_f$ :

$$\sigma_t = A \log t_f + B \quad \text{Ecuación 1.1}$$

donde las constantes A y B dependen del material y de las condiciones experimentales (potencial, pH, etc.).

Este ensayo permite determinar una tensión mínima, por debajo de la cual no ocurre corrosión bajo tensión. Sin embargo, esto sólo es válido para el tiempo del ensayo. Esto constituye su mayor desventaja, ya que las fisuras podrían iniciarse para tiempos más largos de exposición, aún al mismo nivel de cargas, y no ser detectables.

### 1.1.7.b *Probetas con deformación impuesta*

El ensayo se realiza sobre probetas en forma de U, a las cuales se les impone la deformación con un tornillo. Generalmente se dimensiona la probeta de manera que la tensión aplicada esté en el rango elástico. Mediante observación con microscopio óptico se determina el tiempo para el cual aparecen fisuras.

Al igual que en el caso anterior, la ausencia de fisuras para el tiempo de ensayo no implica que éstas no aparezcan para intervalos de tiempo mayores. Resulta difícil determinar el grado de deformación impuesto y en consecuencia, la tensión aplicada. Además, dichas tensiones se relajan de manera indeterminada al propagarse la fisura.

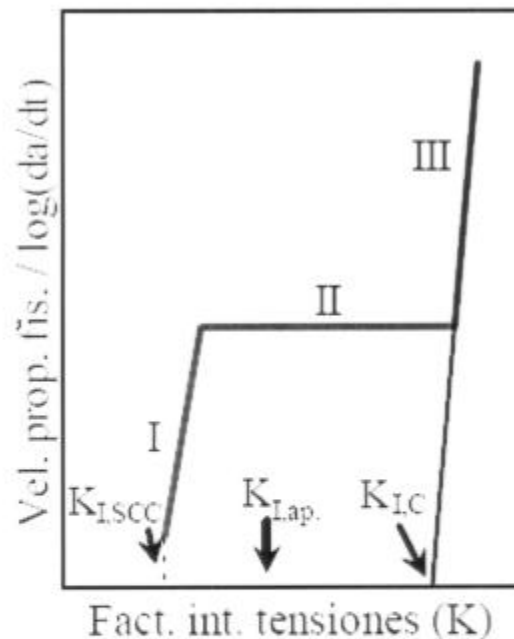
Por otra parte, el tiempo de fractura corresponde a la suma del tiempo de inducción y el de propagación de fisuras, no pudiéndose separar uno de otro.

### 1.1.7.c Probetas prefisuradas bajo carga constante

El objetivo de estos ensayos es determinar la velocidad de propagación de fisuras. Se utilizan probetas con entallas y una fisura iniciada por fatiga.

La magnitud que da cuenta del estado de tensiones en la punta de la fisura se cuantifica mediante el factor de intensidad de tensiones  $K_I$ . La modificación del  $K_I$  se logra variando la tensión nominal aplicada sobre la probeta o variando la longitud inicial de la prefisura. El valor de  $K_I$  crítico para la propagación de la fisura obtenido en presencia de un medio corrosivo ( $K_{I,SCC}$ ) es sustancialmente menor que el obtenido para el mismo material en medio inerte ( $K_{I,C}$ ).

En estos ensayos se grafica el valor de la velocidad de propagación de fisuras para diferentes valores de  $K_I$  (**figura 1.1**). La región I corresponde a una zona de bajas intensidades de tensiones, donde la velocidad de propagación de fisuras es fuertemente dependiente de  $K_I$ . En la región II la velocidad de propagación de fisuras se vuelve independiente del  $K_I$  aplicado. Finalmente, se encuentra la zona III, donde la velocidad de propagación de fisuras vuelve a ser dependiente del  $K_I$  aplicado [25]. Esta zona está cercana al valor de  $K_{I,C}$  del material. Por debajo de  $K_{I,SCC}$  no se observa propagación de fisuras.



**Figura 1.1:** velocidad de propagación de fisuras en función del factor de intensidad de tensiones.

---

La determinación del  $K_{ISCC}$  mediante este tipo de ensayos permite diseñar componentes de manera de no sobrepasar dicho umbral. Esto puede lograrse limitando el tamaño de los defectos iniciales en la pieza, que se detectan mediante técnicas de inspección no destructivas (por ejemplo, ultrasonido).

#### **1.1.7.d** *Probetas deformadas dinámicamente por tracción*

El método consiste en la deformación por tracción a velocidad constante del material a estudiar, el cual puede presentarse en forma de alambres, probetas planas o torneadas, en un medio corrosivo y bajo condiciones experimentales determinadas (pH, temperatura, potencial de electrodo, etc.).

Se trata de ensayos relativamente rápidos, en los que la probeta termina en todos los casos fracturándose ya sea de manera dúctil (en los casos en los que el material no es susceptible a la corrosión bajo tensión en ese medio), de forma frágil (cuando existe una alta susceptibilidad a la corrosión bajo tensión) o mixta, cuando el material es susceptible a la corrosión bajo tensión, pero rompe por sobrecarga.

Los valores de velocidad de deformación empleados están generalmente comprendidos entre  $10^{-7}$  y  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Los parámetros a medir en estos ensayos pueden ser el área porcentual de ruptura frágil, el tiempo de rotura, la deformación a la rotura o la velocidad de propagación de fisuras (longitud de la fisura más larga dividido por el tiempo de rotura).

En este tipo de ensayos se considera que no hay tiempo de inducción y que las fisuras comienzan a propagarse no bien comienza la tracción, ya que las deformaciones necesarias para romper los films protectores son muy bajas (~0,4%) [26].

Sin embargo, la técnica presenta algunas limitaciones. Valores de velocidad de propagación de fisuras bajos, pero importantes en la práctica (menores a  $10^{-10} \text{ m/s}$ ) pueden resultar en superficies de fractura completamente dúctiles. Por otra parte, en sistemas que pueden desarrollar velocidades de propagación de fisuras muy altas, estos ensayos pueden dar valores de dicha velocidad más bajos, por una limitación de la técnica. En este caso los ensayos con probetas de fractomecánica dan valores más adecuados [27].

---

### 1.1.8 Mecanismos de corrosión bajo tensión

A pesar de los numerosos trabajos científicos sobre el tema, que lleva ya más de 150 años en estudio, la corrosión bajo tensión de metales sigue siendo un problema no del todo comprendido. Las dificultades están dadas por la complejidad del fenómeno, que supone simultaneidad de esfuerzos de tracción y acción del medio corrosivo, así como por el desconocimiento de las condiciones imperantes en la punta de la fisura [28].

Un modelo que pretenda describir la corrosión bajo tensión deberá tener en cuenta la influencia de cada una de las siguientes variables sobre la iniciación y propagación de fisuras [29]:

- *Variables fisicoquímicas*, tales como el potencial aplicado, la naturaleza y concentración de especies químicas presentes en el medio y la temperatura.
- *Variables metalúrgicas*, como la composición de la aleación, tensión de fluencia y concentración y movilidad de vacancias.
- *Variables mecánicas*, que son la tensión aplicada, la concentración y movilidad de las dislocaciones y la intensidad de tensiones.

Conocidos los valores de estas variables, el modelo debería poder predecir el tiempo de fractura del componente como la suma del tiempo de inducción (definido como el tiempo que transcurre entre la aplicación de tensiones y exposición al medio, y la observación de la primera fisura) más el tiempo de propagación de la fisura.

A continuación se hará una breve reseña de los diferentes modelos propuestos para describir el fenómeno de corrosión bajo tensión.

#### 1.1.8.a Modelo de fragilización inducida por hidrógeno

Numerosos autores han sugerido que en ciertos sistemas material/medio el fenómeno de corrosión bajo tensión se produce como resultado del crecimiento de fisuras subcríticas inducidas por hidrógeno. La similitud en la apariencia de las

---

superficies de fractura resultado de corrosión bajo tensión y las encontradas en presencia de hidrógeno gaseoso es uno de los principales argumentos a favor de esta suposición.

La fragilización por hidrógeno se ha sugerido como responsable de corrosión bajo tensión en aceros de alta resistencia en medios acuosos, especialmente en presencia de  $H_2S$ .

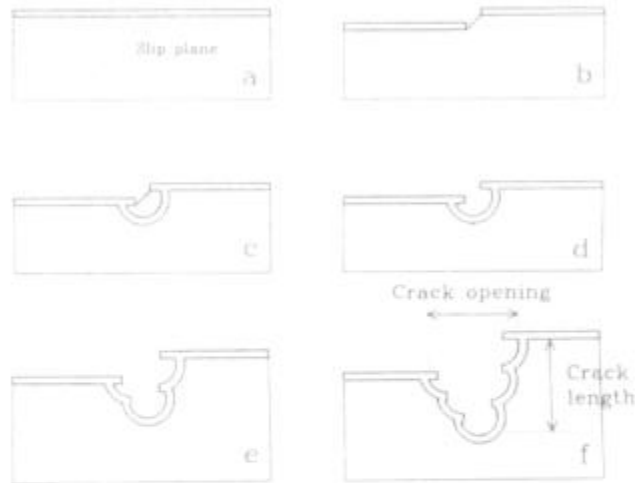
Se asume que el hidrógeno penetra en el material y actúa debilitando los enlaces interatómicos en una zona próxima al vértice de la fisura. Una vez adsorbido, se cree que el hidrógeno puede promover clivaje, separación intergranular o fractura plástica altamente localizada.

Sin embargo, no existe un planteo mecanístico del fenómeno que explique su cinética considerando el estado de tensiones, composición de la aleación, o la microestructura. Tampoco existe una descripción de cómo se produce el transporte de hidrógeno hacia el interior del metal una vez adsorbido sobre la superficie [30].

En aleaciones que forman hidruros, la formación de estos compuestos frágiles ha sido propuesta como parte del proceso que da origen a la corrosión bajo tensión [31]. Sin embargo, diversos autores han demostrado, a partir de la evidencia fractográfica, que los hidruros presentes en Zircaloy-4 no actúan como sitios de iniciación de fisuras [32] y que la propagación ocurre independientemente de los hidruros presentes [33].

#### **1.1.8.b** *Modelo de disolución de escalones de deslizamiento*

La hipótesis fundamental del modelo establece que, bajo condiciones de deformación localizada suficiente para producir la ruptura del film protector, ocurre la oxidación del metal desnudo y la fisura avanza debido a la disolución del metal. La **figura 1.2** muestra los eventos involucrados en este mecanismo. La ruptura del film que protege la superficie se produce debido a dislocaciones que emergen como consecuencia de las tensiones aplicadas, permitiendo la disolución localizada [23]. La propagación de la fisura corresponde a una serie de estos eventos de ruptura del film y repasivación.



**Figura 1.2:** Eventos involucrados en el mecanismo de corrosión bajo tensión por disolución de escalones de deslizamiento.

Para conservar la geometría de la fisura, la velocidad de la reacción anódica sobre las paredes adyacentes debe ser suficientemente baja respecto de la velocidad de crecimiento de la fisura.

La velocidad de propagación de la fisura dependerá de la cantidad de masa perdida durante cada evento de ruptura y de la frecuencia de estos eventos.

A continuación de la ruptura del film y la exposición del metal desnudo, la disolución del metal ocurrirá a una velocidad alta, pero luego disminuirá debido a la reconstrucción del film. Las velocidades de disolución y repasivación dependerán de la interacción entre el metal y el ambiente circundante a la punta de la fisura (pH, contenido de aleantes, potencial de picado, etc.).

A partir de la ley de Faraday, la velocidad de propagación de fisuras promedio estará dada por:

$$\frac{da}{dt} = \frac{M}{zF\rho} \frac{Q_f}{\epsilon_f} \dot{\epsilon}_{ct} \quad \text{Ecuación 1.2}$$

donde  $M$  y  $\rho$  son el peso atómico y la densidad del metal, respectivamente,  $F$  es la constante de Faraday,  $z$  es el número de electrones involucrados en la oxidación del metal,  $Q_f$  es la densidad de carga que circula durante el evento de ruptura del film,  $\epsilon_f$  la deformación necesaria para fracturar al óxido y  $\dot{\epsilon}_{ct}$  la velocidad de deformación en la punta de la fisura [34].

---

Según este modelo, para que se produzca el avance de la fisura es necesaria una velocidad de repasivación intermedia. Sin embargo, Carranza y Galvele [35] determinaron que una velocidad de repasivación lenta es una condición necesaria, aunque no suficiente, para producir la propagación de fisuras.

Además, experimentalmente se encuentra que el cociente entre la profundidad y el ancho de las fisuras es mayor que 100 [36], mientras que el modelo predice un valor de este cociente cercano a la unidad.

Finalmente, los valores de velocidad de propagación de fisuras predichos para algunos sistemas son varios órdenes de magnitud menores a los determinados experimentalmente [37].

Todos estos hechos hacen que la aceptación del presente modelo de corrosión bajo tensión sea controvertida.

#### 1.1.8.c Modelo de clivaje inducido por reacción anódica

Sieradzki y Newman [38] determinaron en su estudio de corrosión bajo tensión de  $\alpha$  – latones y cobre puro en solución de  $\text{NaNO}_2$  1M, utilizando emisión acústica, evidencia de que la propagación de fisuras en dichos materiales se produce de manera discontinua.

El modelo que desarrollaron para explicar este fenómeno plantea que las fisuras se inician sobre una delgada película frágil formada por reacción anódica entre el material y el medio. La película, que puede ser una capa de óxido o una película de aleada, se rompe por la presencia de tensiones y si la fisura en su avance llega a una determinada velocidad crítica, puede penetrar en el sustrato algunos micrones por clivaje hasta que es detenida. Luego la película frágil se vuelve a formar y el proceso se repite. De esta forma, el modelo solo explicaría la corrosión bajo tensión transgranular.

Entre las limitaciones del modelo, podemos citar que el mismo no establece una expresión cuantitativa entre las variables involucradas que permita predecir la velocidad de propagación de fisuras y admita su verificación experimental. El mecanismo no permite determinar *a priori* si un dado material en un medio determinado formará una película que pueda inducir clivaje. Además, existen ciertas evidencias experimentales en contra del presente modelo. Como ya se mencionó

---

anteriormente, según este mecanismo, es necesaria la presencia de una película de óxido o capa dealeada frágil. Sin embargo, en aleaciones de Ag-Pd y Ag-Au el fenómeno de corrosión bajo tensión se observa aún en el rango de potenciales donde no se forma película dealeada [39,40]. Algo similar ocurre en aleaciones de Au-Cu, en las cuales se ha encontrado corrosión bajo tensión aún cuando la concentración de cobre es tan baja que no permite el dealeado [21].

#### 1.1.8.d Modelo de movilidad superficial

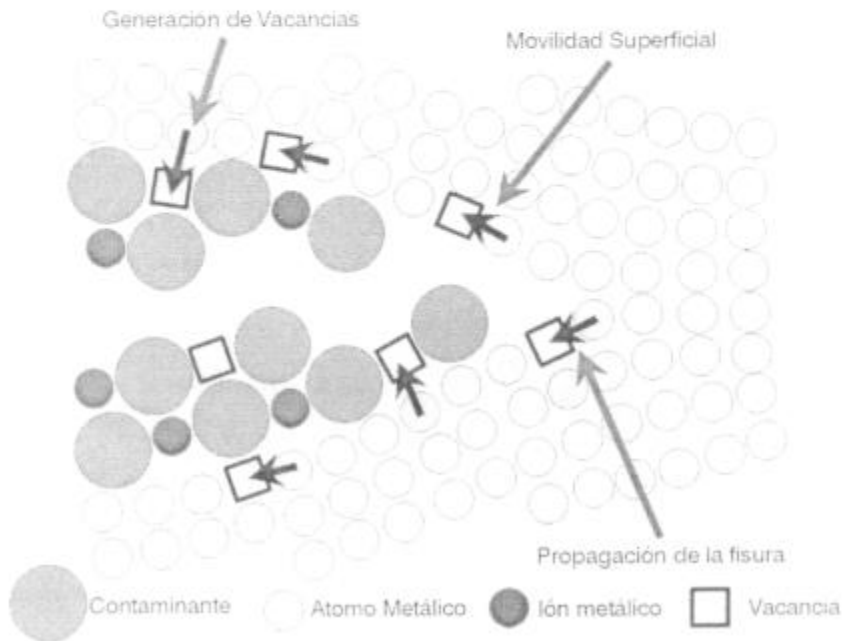
Este mecanismo, desarrollado por Galvele [41-43] permite describir fenómenos tales como la corrosión bajo tensión, la fragilización por hidrógeno y la fragilización por metal líquido en metales, debido a que todos ellos tendrían un mecanismo común a nivel atómico.

El mecanismo se basa en los siguientes postulados, respaldados por evidencia experimental:

- El medioambiente afecta al metal produciendo un cambio en su coeficiente de autodifusión. Se basa en la observación de que los medios en los cuales se reporta un aumento de la movilidad superficial son aquellos en los que se observa corrosión bajo tensión.
- La temperatura a la cual ocurre corrosión bajo tensión es menor que 0,5 de la temperatura absoluta de fusión para el metal o aleación considerado ( $T_m$ ). La consecuencia principal de esta suposición es que la difusión en volumen en el metal puede ser ignorada.
- En los procesos de corrosión bajo tensión sólo están involucradas tensiones en el rango elástico. Las superficies de fractura muestran, en general, un muy pequeño grado de deformación plástica. Por otro lado, la relación de aspecto de las fisuras es muy alta, lo cual sugiere que la deformación plástica es mínima.

La proposición básica del mecanismo es que la fisura se propaga como resultado de la captura de vacancias en el vértice de la fisura en tracción (**figura 1.3**). La punta de la fisura actúa como concentrador de tensiones de una red en tracción, cuyo efecto es incrementar localmente el valor de equilibrio de la concentración de vacancias. Se genera entonces un gradiente de concentración de

vacancias entre la zona tensionada, que tiene una concentración de vacancias inferior a la de equilibrio, y la zona no tensionada, donde la concentración de vacancias es la de equilibrio. Debido a esto, las vacancias migran hacia el fondo de la fisura y permite el avance a nivel atómico de la misma.



**Figura 1. 3:** Representación esquemática del modelo de movilidad superficial.

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:

$$V_p = \frac{D_s}{L} \left( \exp\left(\frac{\sigma a^3}{kT}\right) - 1 \right) \quad \text{Ecuación 1.3}$$

donde  $D_s$  es el coeficiente de autodifusión superficial,  $L$  es el camino de difusión de un átomo o vacancia ( $\approx 10^{-8}$  m),  $\sigma$  es la máxima tensión en el fondo de la fisura (se la aproxima por el límite de fluencia del material),  $a$  es el diámetro atómico,  $k$  la constante de Boltzman y  $T$  la temperatura absoluta.

En los casos en los cuales se forma un compuesto superficial sobre la aleación, se utiliza una ecuación empírica hallada por Gjostein para determinar el valor de  $D_s$ , que surge de la relación entre el coeficiente de autodifusión superficial y el cociente  $T_m/T$ , donde  $T_m$  es la temperatura de fusión del metal y  $T$  la temperatura de trabajo en Kelvin [44] (ecuación 1.4).

---

$$D_s = 740 \times 10^{-4} \exp\left(-\frac{30Tm}{RT}\right) + 0.014 \times 10^{-4} \exp\left(-\frac{13Tm}{RT}\right) \quad \text{Ecuación 1.4}$$

donde R es la constante de los gases ideales. En presencia de contaminantes se han encontrado fuertes desviaciones de este comportamiento, pero Rhead determinó que la **ecuación 1.4** sigue siendo válida si Tm se reemplaza por el punto de fusión del compuesto superficial [45].

La ventaja del modelo de movilidad superficial es que permite predecir en qué sistemas ocurrirá corrosión bajo tensión. Para un dado metal o aleación, con el valor del punto de fusión de los contaminantes que pueden formarse sobre su superficie en presencia de determinado medio y tomando como límite de seguridad una velocidad de propagación de fisuras de  $10^{-11}$  m/s, se podrá conocer cuáles son los compuestos peligrosos para la corrosión bajo tensión [42].

En sistemas donde no se forman compuestos superficiales por acción del medio, la densidad de corriente de intercambio juega un papel preponderante. En aleaciones metálicas 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. La densidad de corriente de intercambio ( $i_0$ ) en estos casos es la variable más importante. Galvele y Duffó desarrollaron una expresión que relaciona  $D_s$  con  $i_0$  [46]:

$$D_s = \frac{i_0 N_A A F n^2 a^4}{6F} \quad \text{Ecuación 1.5}$$

donde  $N_A$  es la constante de Avogadro;  $a$  el diámetro atómico;  $n$  el número de vacancias del conglomerado;  $F$  la constante de Faraday y  $AF$  la fracción atómica del metal menos noble en la aleación.

Las predicciones del modelo de movilidad superficial fueron verificadas en diversos sistemas, la mayor parte de los cuales fueron estudiados por integrantes de la división corrosión de CNEA.

---

Bianchi y Galvele estudiaron el comportamiento de cobre y plata puros en diversos sistemas gaseosos, encontrando susceptibilidad a la corrosión bajo tensión en aquellos medios en los cuales se había reportado alta movilidad superficial [19,47]. Asimismo, Duffó y Galvele estudiaron diferentes aleaciones de plata en una gran variedad de medios, y determinaron que dichas aleaciones resultan susceptibles a la corrosión bajo tensión sólo en los casos en los que se forman compuestos superficiales de bajo punto de fusión [37,39,40].

En sistemas en los cuales no se forma un compuesto superficial, tales como aleaciones Ag-Cd en soluciones de perclorato de plata y nitrato de plata, la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión se debe al alto intercambio metal-ión metálico que tiene lugar entre los átomos de plata y los iones plata en la solución. Este intercambio aumenta la movilidad superficial de la plata, favoreciendo el proceso de corrosión bajo tensión y los resultados se corresponden con la relación entre velocidad de propagación de fisuras y densidad de corriente hallada por Duffó y Galvele (ecuación 1.5) [48-50].

En aleaciones Ag-Au en soluciones de ácido perclórico, Maier et al. determinaron que, si bien el mecanismo de corrosión bajo tensión inducido por clivaje no permite explicar los resultados encontrados, el de movilidad superficial sí puede dar cuenta de los resultados obtenidos [51]. Galvele et al. determinaron que lo mismo ocurre en soluciones de cloruro de potasio [52]. Resultados similares se obtuvieron en monocristales [53].

Manfredi et al. utilizaron el mecanismo de movilidad superficial para explicar la transición de morfología de fisura intergranular a transgranular que sufre el acero AISI 304 en soluciones de cloruro de magnesio, en función del potencial aplicado. El modelo también permitió interpretar la susceptibilidad de  $\alpha$ -latones en soluciones de fosfato, trifosfato y pirofosfato, estudiada por Rebak y Galvele [53,55], así como en soluciones de nitrato cúprico [56].

Las predicciones del mecanismo de movilidad superficial en cuanto al efecto de la temperatura sobre las velocidades de propagación de fisuras fueron verificadas tanto para acero inoxidable AISI 304 en soluciones de cloruro de litio [57], como en aleaciones Ag-Au en cloruro de potasio [58]. Asimismo, en los trabajos de Serebrinsky et al. [59,60] queda de manifiesto cómo el mecanismo de movilidad superficial puede dar cuenta de la dependencia de la velocidad de propagación de fisuras con la velocidad de deformación en ensayos de tracción.

---

Recientemente, Farina et al. realizaron estudios de corrosión bajo tensión de Zircaloy en soluciones acuosas de halogenuros [22], y en soluciones de yodo en alcoholes [61,62], y sus resultados son consistentes con los esperados según el modelo de movilidad superficial. Estos mismos autores realizaron trabajos en aleaciones de oro y en metales puros, encontrando susceptibilidad a la corrosión bajo tensión en los medios predichos por el modelo de movilidad superficial [21,63].

## **1.2 Corrosión bajo tensión en medios líquidos no acuosos**

La información disponible sobre corrosión bajo tensión de aleaciones en medios no acuosos es escasa. Sin embargo, el desarrollo de las industrias químicas, principalmente las de procesamiento de derivados de hidrocarburos, implica un aumento de las situaciones en las cuales aleaciones metálicas son sometidas a este tipo de medios, con lo cual es necesario un mayor conocimiento del comportamiento de los materiales disponibles. La historia industrial reciente muestra numerosos casos de fallas debidas al uso de estructuras metálicas en contacto con líquidos no acuosos.

En los líquidos no acuosos la interfase metal/solución está caracterizada por la escasa o nula disponibilidad de agua como consecuencia de la baja concentración de la misma en la solución y la competencia entre la absorción del agua y las moléculas de solvente.

El agua, más que los oxoaniones como sulfatos, acetatos o moléculas de oxígeno disueltas, es la fuente de oxígeno y grupos hidroxilo más efectiva para la nucleación y crecimiento de los óxidos que forman films pasivos que protegen a muchas de las aleaciones de uso industrial. En los solventes no acuosos, que contienen solo trazas de agua, se produce un debilitamiento importante de tales films [64].

A continuación, se hará una breve reseña de los casos más relevantes de corrosión bajo tensión en metales y aleaciones en medios líquidos no acuosos.

---

### 1.2.1 Aceros

A pesar de que los aceros han sido extensamente utilizados para transporte y almacenamiento de amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) en la industria petroquímica, se han reportado numerosas fallas debidas a corrosión bajo tensión, todas ocurridas en aceros trabajados en frío o soldados [65]. Para que el fenómeno ocurra es necesaria la presencia simultánea de oxígeno y  $\text{CO}_2$  [66]. El efecto del agua como inhibidor se ha demostrado al estudiar la disminución del espesor del film pasivo al disminuir el contenido de agua [67]. Otra manera de inhibir la corrosión bajo tensión es mediante la cupla galvánica con el aluminio [68].

Para minimizar el riesgo de fisuración, se utilizan en contacto con amoníaco anhidro aceros de baja resistencia (menor a 480 MPa), los cuales deben recibir tratamiento térmico post soldadura. Se aconseja mantener en el amoníaco un contenido de al menos 0,2% de agua para inhibir la corrosión bajo tensión. También se recomienda mantener bajo el contenido de oxígeno y realizar inspecciones periódicas [69].

Motivados por evidencias previas de corrosión bajo tensión ocurridos en tanques de almacenamiento de metanol con agregado de pequeñas cantidades de ácido fórmico y agua, Matsukura y Sato [70] estudiaron la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión de aceros de bajo carbono y hierro electrolítico en presencia de metanol y otros solventes orgánicos, tales como etanol, dietil monometil eter y etilenglicol en presencia de ácidos (fórmico y acético) y agua, utilizando la técnica de tracción a velocidad lenta de deformación.

Los aceros estudiados resultaron susceptibles a la corrosión bajo tensión tanto en metanol como en los otros medios orgánicos estudiados, no pudiéndose relacionar la susceptibilidad del acero con su resistencia mecánica o contenido de carbono para materiales trabajados en frío y en caliente. Los ensayos realizados con hierro electrolítico en metanol mostraron la susceptibilidad de este material a la corrosión bajo tensión.

Posteriormente, Farina y Grassini [71] realizaron ensayos de tracción a velocidad lenta de deformación en aceros al carbono y de baja aleación, en amoníaco líquido y en alcoholes (metanol, etanol y 2-propanol), acetonitrilo y dimetilformamida, con agregados de  $\text{LiCl}$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , con el fin de relacionar el

---

comportamiento de los metales en función de las características físico químicas del solvente (en particular su constante dieléctrica y el momento dipolar). En amoníaco líquido, determinaron que con el agregado de 0,25% de agua en aceros al carbono y 0,5% en los de baja aleación, se inhibe el fenómeno. En los solventes orgánicos, encontraron susceptibilidad en metanol, dimetilformamida y en acetonitrilo, mientras que en 2-propanol y etanol los materiales resultaron inmunes.

Belucci et al. [64] realizaron ensayos de tracción a velocidad lenta de deformación, así como ensayos electroquímicos, para determinar la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión de acero inoxidable y acero de bajo carbono en metanol con agregado de  $H_2SO_4$  y cloruros. Encontraron que para que ocurra corrosión bajo tensión es necesaria la presencia tanto de cloruros como del ácido, en cantidades tales para que el material permanezca en estado pasivo, el cual se caracteriza por un potencial de electrodo de alrededor de 0,0 V (ECS). Si el material pasa a la región activa toda forma de corrosión localizada es prevenida.

El American Petroleum Institute, elaboró un documento en el cual se reseñan numerosos casos de falla de aceros por corrosión bajo tensión en presencia de etanol y metanol. Principalmente se trata de recipientes de almacenamiento o transporte de etanol utilizado como combustible. Algunas de las fallas se produjeron en menos de 1 año de exposición. Las características del fenómeno son similares a las observadas en metanol y en amoníaco líquido, actuando el agua como inhibidor del fenómeno. Kane et al. difundieron parte de los resultados obtenidos en esos trabajos en diversos artículos publicados [72,73], y está en elaboración un documento con recomendaciones para la inspección de los tanques actualmente en servicio y para la fabricación de nuevos recipientes [74].

### **1.2.2 Aleaciones base níquel**

Takizawa y Sequine reportaron la fisuración de la aleación B-2 (aleación de Ni-Mo) en un medio orgánico de composición desconocida con pequeños contenidos de ácido sulfúrico y agua. Se encontraron fisuras de tipo intergranular cerca de soldaduras en aleaciones cuyas composiciones tienden a formar la fase  $Ni_4Mo$  [75].

---

### 1.2.3 Aleaciones de Titanio

Se han encontrado casos de susceptibilidad en algunas aleaciones con alto contenido de aluminio expuestas a diferentes solventes clorados, tales como tetracloruro de carbono ( $\text{CCl}_4$ ), cloruro de metileno ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), yoduro de metileno ( $\text{CH}_2\text{I}_2$ ), tricloroetano ( $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ ) y tricloroetileno ( $\text{C}_2\text{HCl}_3$ ). También se reportaron algunos casos de susceptibilidad en freones [76]. Trasatti y Sivieri [77] estudiaron recientemente la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión de titanio comercialmente puro en éter etílico, ácido acético y anhídrido acético. Encontraron indicios de corrosión bajo tensión en los tres medios.

Sin embargo, los medios orgánicos más estudiados son los alcohólicos.

El primer estudio de la susceptibilidad del titanio y sus aleaciones en presencia de alcoholes lo realizaron Mori et al. en 1966 [78]. Mediante ensayos con probetas en U determinaron que el material permanecía inmune en metanol, etanol y 1-butanol puros. Sin embargo, con el agregado de 0,4% HCl encontraron fisuras en metanol, aunque no así en etanol y 1-butanol. También determinaron que el agregado de 1,5% de agua inhibe el fenómeno y que un aumento en la temperatura acelera el tiempo para el cual se observan las primeras fisuras.

En 1968 Sanderson y Scully [79] y Powell y Scully [80] reportaron casos de corrosión bajo tensión de titanio y sus aleaciones tanto en metanol puro como en soluciones metanólicas con agregado de HCl. Las fisuras encontradas fueron transgranulares, y el mecanismo atribuido al fenómeno es el de fragilización por hidrógeno. Mansfeld estudió el efecto inhibitor del agua en este sistema [81]. Levy y Seitz [82] en la misma solución, encontraron fisuras de tipo intergranular en una aleación de titanio con alto contenido de aluminio, y propusieron para el fenómeno el mecanismo de disolución anódica. Este mismo mecanismo es el que Sedriks sugirió para titanio puro en soluciones metanólicas de halógenos [83], quien atribuyó al metanol el rol de transportador de los halógenos (a diferencia de otros autores, que le dan a la presencia de metanol alguna relación con la falla intergranular [78]). En su trabajo, Sedriks encontró corrosión bajo tensión en soluciones de yodo en diferentes alcoholes primarios (con entre 1 y 5 átomos de carbono). El aumento en el tiempo a rotura del espécimen fue correlacionado con el aumento de la viscosidad de las soluciones alcohólicas.

---

En general, existe un consenso en cuanto a los mecanismos operantes en el fenómeno de corrosión bajo tensión de titanio y sus aleaciones, tanto en medios acuosos como en solventes orgánicos. En los casos en los cuales la fractura es de tipo intergranular, el mecanismo operante es el de disolución anódica, mientras que las fracturas de tipo transgranular son atribuidas a un mecanismo de fragilización por hidrógeno [84-86]. Hollis, sin embargo, atribuye la fisuración intergranular del titanio puro en soluciones de yodo en metanol al mecanismo de fragilización por hidrógeno [87].

#### 1.2.4 Aleaciones de zirconio

En general, el estudio de la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión de las aleaciones de zirconio se ha realizado en los mismos medios en los que fueron estudiadas las de titanio, debido a las similitudes entre ambos materiales, tanto en su estructura cristalina como en su capacidad de formar un film protector que los hace resistentes a la corrosión en gran variedad de medios. Las aleaciones de zirconio han resultado susceptibles en aquellos medios donde también lo son las aleaciones de titanio. Algunos de esos medios son: metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), cloroformo ( $\text{CHCl}_3$ ), tetracloruro de carbono ( $\text{CCl}_4$ ), soluciones alcohólicas de yodo y otros halógenos, bisulfuro de carbono ( $\text{CS}_2$ ), y freón a temperatura ambiente. En el caso de los solventes puros, se ha especulado que el fenómeno puede deberse a trazas de halógenos presentes.

Mori et al. [78] fueron los primeros en reportar la susceptibilidad del Zircaloy en soluciones de HCl en metanol. Elayaperumal et al [88] encontraron que la resistencia disminuye notablemente al traccionar el material soluciones de yodo en metanol, postulando que el mecanismo controlante del fenómeno es la disolución anódica. Cox no encontró evidencias de corrosión bajo tensión en solventes orgánicos puros, a excepción de metanol. En soluciones orgánicas de yodo, determinó que sólo aquellas en las cuales se forman complejos son capaces de iniciar fisuras [89,90].

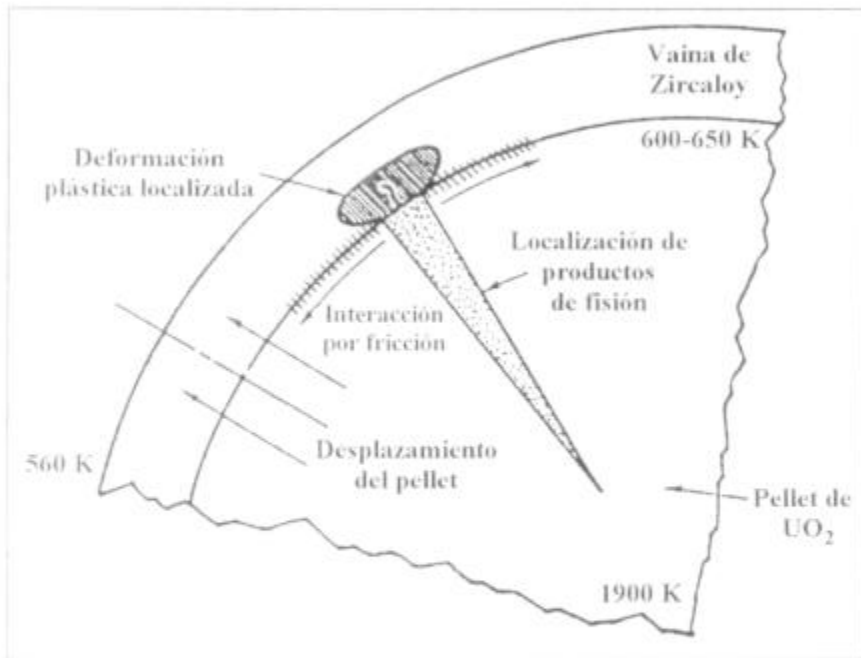
---

### 1.3 Fenómeno de pellet – cladding interaction

Uno de los modos más frecuentes de falla de los elementos combustibles de los reactores nucleares de potencia es debido a la fisuración que ocurre en las vainas de Zircaloy debido a un fenómeno denominado pellet – cladding – interaction (PCI), el cual resulta de una interacción mecánica entre el combustible y la vaina en un medio agresivo. Como consecuencia de la expansión térmica, se produce un contacto íntimo entre el pellet ( $\text{UO}_2$ ) y la vaina. La presencia de productos de fisión volátiles (yodo y cesio) en el espacio comprendido entre las pastillas y las vainas, contribuye a generar el ambiente agresivo en la interfase, que producirá la corrosión bajo tensión en la superficie interior de las vainas. En estas condiciones el choque térmico inducido sobre las vainas por la rampa de potencia establece un gradiente de tensiones sobre las mismas, y las tensiones generadas en la superficie de contacto pastilla – vaina (debido a la diferencia en los coeficientes de expansión térmica) producen el avance de fisuras sobre ésta última, hasta que eventualmente se produce la falla.

La primera falla de lo que luego se denominó PCI ocurrió en el reactor GETR (General Electric Test Reactor), en Vallecitos (EEUU) en 1963 [91]. Los estudios llevados a cabo en Vallecitos identificaron al yodo como causa potencial de la fisuración del combustible, comenzando así el estudio sistemático de la corrosión bajo tensión de Zircaloy-2 en presencia de yodo.

El esquema general del proceso de PCI se muestra en la **figura 1.4**. Durante la rampa de potencia, el  $\text{UO}_2$  se calienta rápidamente, deformando la vaina y produciendo corrosión bajo tensión con bajos índices de ductilidad.



**Figura 1.4:** Representación esquemática del fenómeno de PCI (*pellet – cladding - interaction*).

Siendo el PCI un proceso de corrosión bajo tensión, son necesarios ciertos factores para que la falla ocurra:

- Tensiones (o deformaciones) suficientes
- Tiempo suficiente
- Material susceptible
- Medio corrosivo adecuado

#### *Características fractográficas*

Existen cuatro zonas típicas que responden a cuatro modos distintos de propagación de fisuras por corrosión bajo tensión en el fenómeno de PCI [92]:

1. *Zona de iniciación de fisuras*, adyacente a la superficie interna del tubo. En general, se encuentra que las fisuras se originan en inhomogeneidades microestructurales tales como bodes de grano, o en sitios donde existen inhomogeneidades químicas como concentración anormal de elementos aleantes o impurezas.

- 
2. *Zona de propagación intergranular.* De acuerdo a las condiciones de ensayo puede abarcar parte o toda la fractura, o puede incluso no existir.
  3. *Zona de propagación transgranular.* Modo rápido de propagación, caracterizado por la presencia de formaciones particulares llamadas *river patterns* y *flutings*, que son características del proceso de corrosión bajo tensión de aleaciones de zirconio.
  4. *Zona de ruptura dúctil.* Parte final de la fractura, adyacente a la cara externa de los tubos, que guarda similitud con la morfología de fractura de probetas sometidas a ensayos de creep sin yodo.

Con el objeto de entender el fenómeno de PCI, se encuentra en la literatura que la corrosión bajo tensión del Zircaloy-4 en vapores de yodo ha sido ampliamente estudiada en laboratorio a 300°C, de manera de simular las condiciones en el reactor.

#### **1.4 Objetivos del presente trabajo**

Diversos autores han demostrado que el fenómeno de PCI puede ser simulado en laboratorio a bajas temperaturas utilizando soluciones de yodo en metanol [93,94]. Es por eso que el estudio de la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión de Zircaloy en soluciones alcohólicas de yodo cobra importancia tecnológica.

El objetivo del presente trabajo es determinar la influencia de diferentes variables sobre la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión de Zircaloy-4 en soluciones de yodo en alcoholes.

En trabajos previos del grupo se determinó la influencia del peso molecular del alcohol sobre la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión de zirconio, titanio y Zircaloy-4 en soluciones alcohólicas de yodo. Además, se determinó que el agua actúa como inhibidor del fenómeno, tal como había sido reportado por otros autores [95,98]. Continuando con esta línea de trabajo, se determinará la cantidad mínima

---

de agua necesaria para inhibir el fenómeno de corrosión bajo tensión en alcoholes primarios de diferente peso molecular.

También se estudiará el efecto del tipo de alcohol (primario, secundario o terciario) sobre la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión, ya que otros autores reportaron que en alcoholes secundarios y terciarios el fenómeno se encuentra inhibido [99].

Finalmente, se estudiará el efecto de la temperatura, con el fin de determinar la energía de activación del proceso global y establecer cuál es el paso controlante de la velocidad de propagación de fisuras.

---

## CAPÍTULO 2

### TÉCNICAS EXPERIMENTALES

En el presente trabajo se determinaron la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión, la propensión al ataque intergranular y el comportamiento electroquímico de la aleación Zircaloy-4 en soluciones alcohólicas de yodo, de la manera que se describe a continuación.

#### 2.1 Material

Se utilizó alambre de Zircaloy-4, provisto por la empresa Teledyne Wah Chang, de 1,2 mm de diámetro. La composición química del material se muestra en la **Tabla 2.1**.

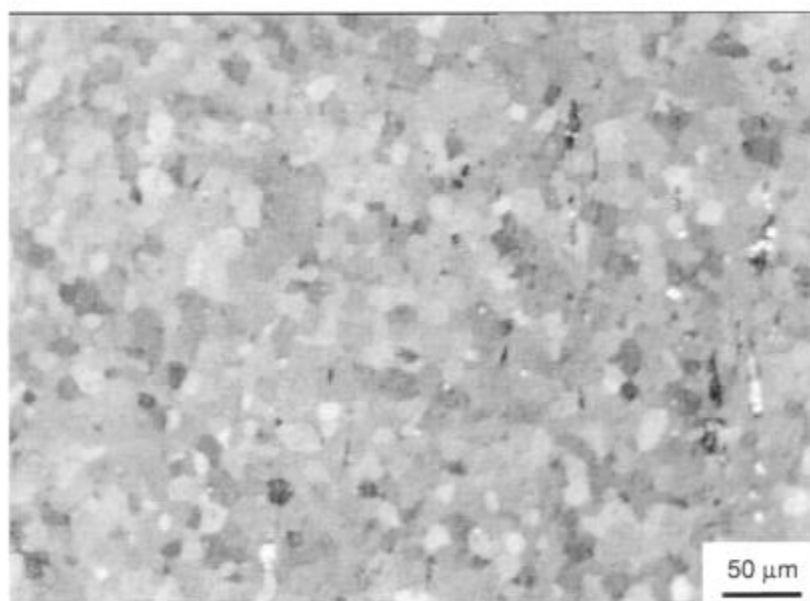
Se cortaron segmentos de 17 cm de longitud para realizar ensayos de tracción y de aproximadamente 2 cm para ensayos estáticos y el trazado de curvas de polarización.

Los especímenes fueron desengrasados con éter etílico a ebullición para luego someterlos a un recocido en fase  $\alpha$ , en atmósfera de argón (240 mm Hg), durante 2 h a 760°C, seguido de enfriamiento en horno durante 24 horas. La temperatura de recocido fue elegida de manera de no sobrepasar la temperatura de transformación  $\alpha \rightarrow \beta$  y el enfriamiento se hizo lento para garantizar el máximo tamaño de grano posible ( $\approx 10 \mu\text{m}$ ). En la **figura 2.1** se muestra la microestructura obtenida luego del tratamiento térmico.

El tratamiento térmico se efectuó en tubos de cuarzo, envolviendo las muestras en láminas de tantalio para evitar su contaminación con silicio. Previo a la realización de los ensayos, los alambres fueron nuevamente desengrasados con acetona.

**Tabla 2.1.** Composición química del material empleado en el presente trabajo. (D: detectado, ND: no detectado).

Elemento	% (m/m)
Fe	0,25 ± 0,01
Cr	0,13 ± 0,01
Al	0,055
Sn	1,74 ± 0,01
Si	< 0,002 D
B	< 0,002 D
Bi	< 0,002 D
Co	< 0,02 ND
Cu	≈ 0,05
Mg	< 0,0005 D
Ni	< 0,0005 ND
Mo	< 0,0005 ND
Ti	< 0,0005 ND
V	< 0,02 ND
O	0,13
H	0,0012 ± 0,0008
N	0,0027
Zr	Balance

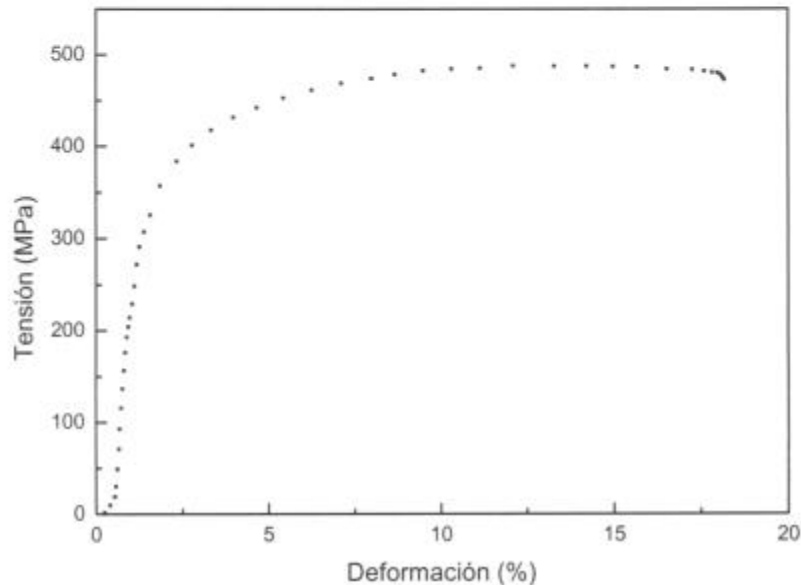


**Figura 2.1:** Microestructura del Zircaloy-4 recocido.

---

En la **figura 2.2** se muestra la curva tensión – deformación del Zircaloy-4 recocido. El ensayo se llevó a cabo en una máquina de ensayos mecánicos INSTRON modelo 1122, a una velocidad de deformación inicial de  $6,7 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ .

Del gráfico es posible obtener los valores de deformación porcentual a la rotura ( $\epsilon\% = 17,5 \pm 2,5$ ), tensión de fluencia ( $\sigma_{0,2} = 280 \pm 10 \text{ MPa}$ ), y tensión de ruptura ( $\sigma_{UTS} = 460 \pm 10 \text{ MPa}$ ).

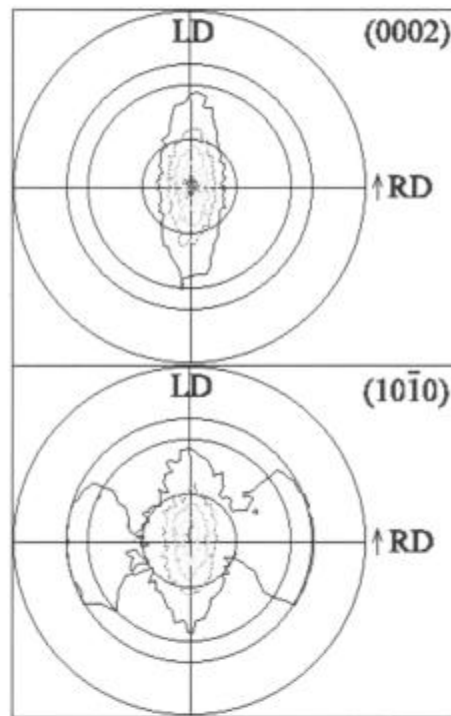


**Figura 2.2:** Curva tensión – deformación de Zircaloy-4 recocido. Velocidad de deformación inicial:  $6,7 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$

Se analizó la textura cristalográfica del Zircaloy-4 utilizando la técnica de difracción de rayos X. Las condiciones experimentales se muestran en la **Tabla 2.2**. En la **figura 2.3** se muestran las figuras de polos de las direcciones (0002) y  $(10\bar{1}0)$ . En ellas se observa que la mayoría de los polos basales se encuentran alineados en la dirección radial, con una débil tendencia a alinearse en una dirección que forma un ángulo de  $20 - 25^\circ$  con la dirección longitudinal del alambre.

**Tabla 2.2.** Condiciones experimentales del ensayo de difracción de rayos X para determinar la textura del Zircaloy-4 utilizado en este trabajo.

Elemento	% (m/m)
Radiación incidente	Cr $\lambda K_{\alpha} = 2,2897 \text{ \AA}$
Corriente	40 mA
Tensión	40 KV
Ángulos $\psi$	Entre $0^{\circ}$ y $80^{\circ}$ (cada $5^{\circ}$ )
Ángulos $\Phi$	Entre $0^{\circ}$ y $360^{\circ}$ (cada $5^{\circ}$ )
Tiempo de medición	1 seg por paso $5^{\circ}$



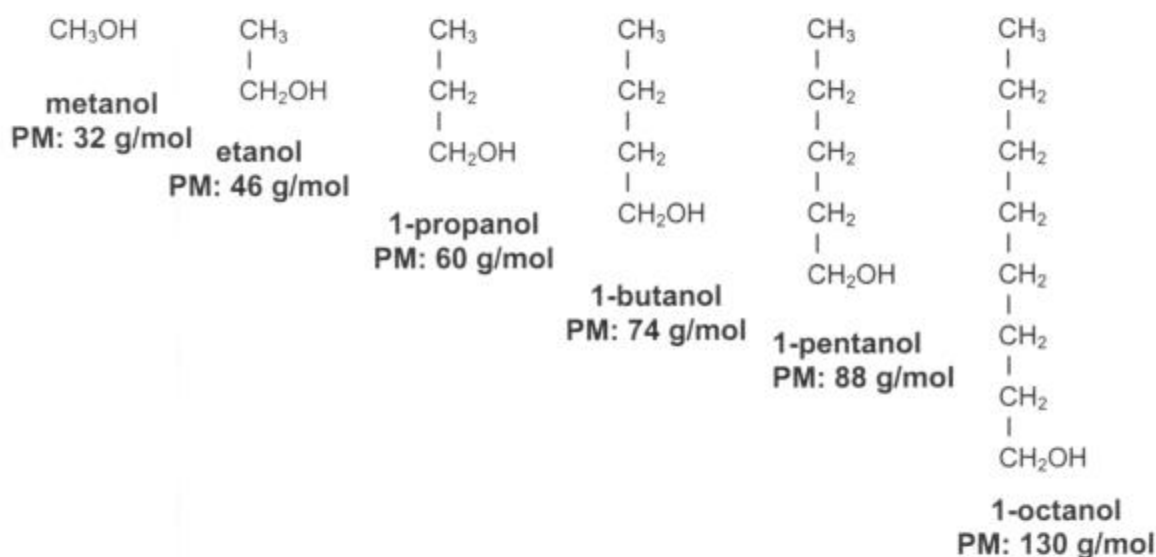
**Figura 2.3:** Figura de polos de las direcciones (0002) y  $(10\bar{1}0)$

## 2.2 Soluciones

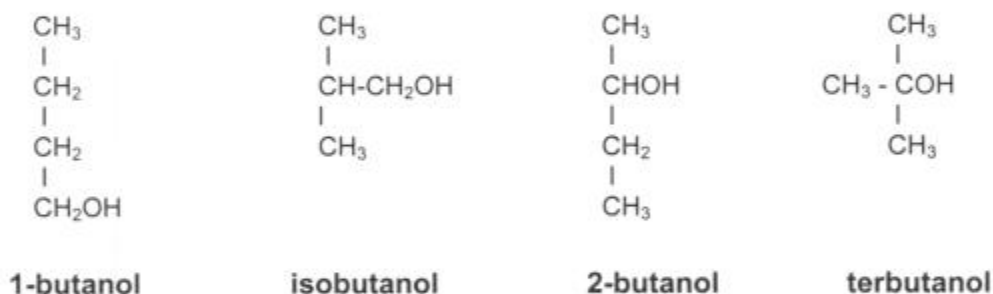
Las experiencias del presente trabajo se llevaron a cabo en soluciones de yodo en diversos alcoholes. En todos los casos la concentración de yodo en solución fue de 10 g/L. También se realizaron ensayos en los alcoholes puros sin el agregado de yodo.

Para el estudio de la influencia del peso molecular del n-alcohol sobre la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión se utilizaron los siguientes alcoholes primarios: metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol, 1-pentanol y 1-octanol (**figura 2.4**). Con ellos también se realizó el estudio del efecto del agua sobre los fenómenos a estudiar. Para ello, se prepararon soluciones con la misma concentración de yodo y contenidos de agua de hasta 40% en volumen. Para el estudio de la influencia del tipo de alcohol sobre la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión, se utilizaron alcoholes de igual peso molecular pero de diferente estructura (**figura 2.5**): 1-butanol (primario), isobutanol (primario), 2-butanol (secundario) y terbutanol (terciario).

Para la preparación de las soluciones se emplearon reactivos de pureza analítica, agua deionizada de conductividad 18MΩ.cm e yodo resublimado. El contenido de agua máximo de los alcoholes puros es menor que 0,2 % v/v.



**Figura 2.4:** Alcoholes normales utilizados en el estudio de la influencia del peso molecular sobre la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión del Zircaloy-4 en soluciones alcohólicas de yodo.

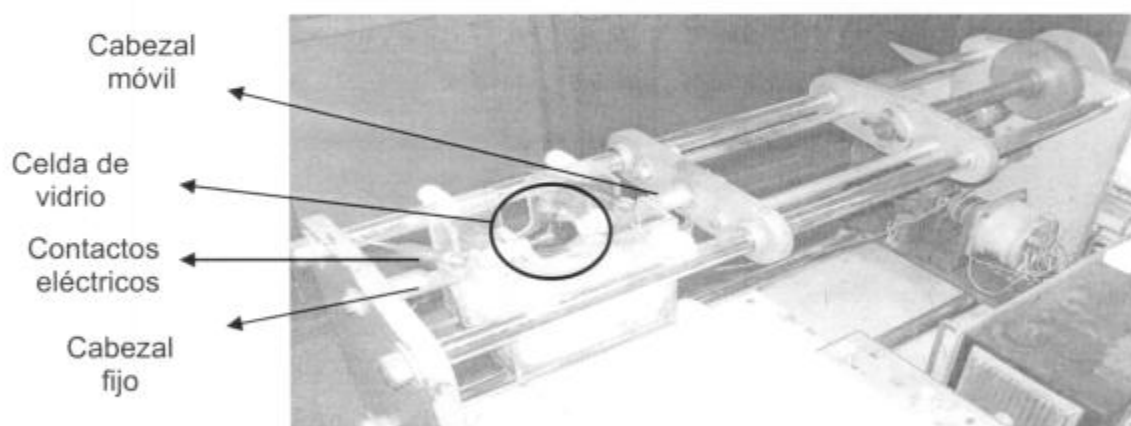


**Figura 2.5:** Diferentes tipos de butanol utilizados en el estudio de la influencia del tipo de alcohol sobre la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión del Zircaloy-4 en soluciones alcohólicas de yodo.

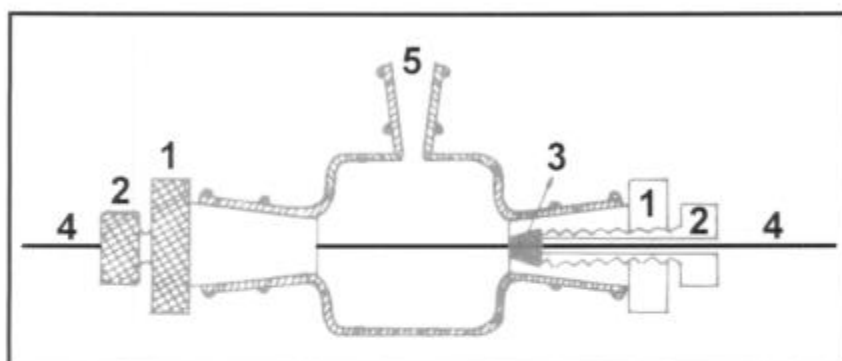
## 2.3 Ensayos de tracción

Se realizaron ensayos de tracción a velocidad de deformación constante en todas las soluciones mencionadas en el punto anterior. En estos ensayos se mide el tiempo de rotura (tiempo de duración del ensayo) y la longitud de las fisuras. Con estas variables se determinan la deformación porcentual a la rotura y la velocidad de propagación de fisuras.

El estudio de la influencia del contenido de agua sobre la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión se llevó a cabo en soluciones de yodo en los diferentes alcoholes primarios, a temperatura ambiente. Para ello se utilizó una máquina de tracción diseñada y construida en CNEA (**figura 2.6**). La misma consta de dos cabezales: uno de ellos fijo y el otro móvil, que se desplaza a velocidad constante, determinando una velocidad de deformación inicial de  $4,7 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ . Entre los cabezales se monta una celda de vidrio (**figura 2.7**) que consta de un cuerpo de  $30 \text{ cm}^3$  de capacidad a través del cual pasa la probeta, quedando así inmersa en el medio en estudio. La probeta se cierra lateralmente con tapones de Teflón por cuyos orificios emergen los extremos del alambre. Éstos se ajustan con tapones de goma de silicona, que se comprimen mediante tornillos de Lucite. Este diseño permite el desplazamiento de la probeta sin pérdidas de solución durante el ensayo. Para evitar que durante la tracción ingrese a la celda nueva superficie de alambre, la celda se acopló a la mordaza móvil de la máquina de tracción por medio de una polea. Para la determinación del tiempo a rotura de la probeta se utilizó un registrador Siemens Kompensograph X-T conectado a ambos extremos de la misma, de manera que al producirse la rotura la pérdida de continuidad eléctrica produzca una interrupción en el registro.



**Figura 2.6:** Máquina de tracción utilizada en el estudio de la influencia del contenido de agua sobre la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión.

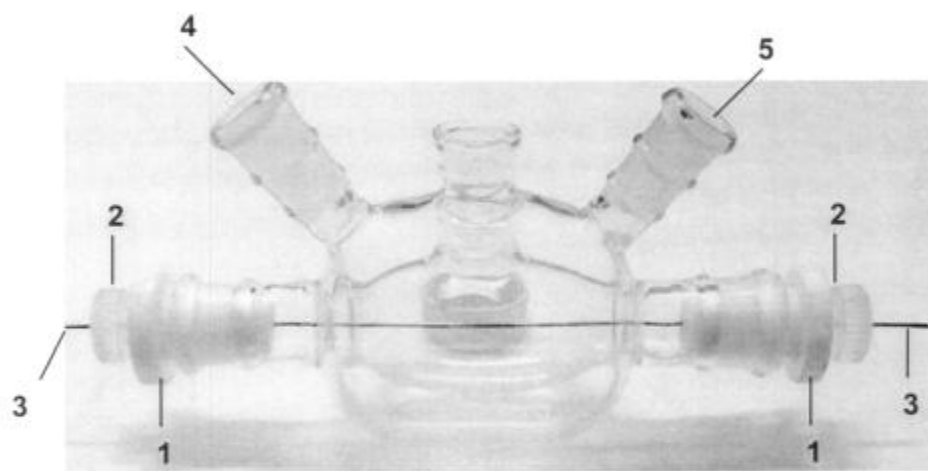


1. Tapón de teflón
2. Tornillo de acrílico
3. Tapón de goma
4. Probeta
5. Tapón de goma

**Figura 2.7:** Celda de vidrio utilizada en los ensayos de tracción a temperatura ambiente.

Para el estudio de la influencia de la temperatura sobre la corrosión bajo tensión se realizaron ensayos en solución de 10 g/L de yodo en 1-butanol, variando la temperatura entre 20 y 90°C. Estos ensayos se realizaron en una máquina de tracción Hounsfield Tensometer de características similares a la ya descrita. Uno de los cabezales se mueve a velocidad constante, que corresponde a una velocidad de deformación inicial de  $3,31 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ . La celda utilizada en este caso es similar a la descrita anteriormente, pero posee una camisa externa que permite la circulación de agua proveniente de un baño termostatizante (**figura 2.8**). El control de la temperatura se realizó con un termostato LAUDA M3. El tiempo a rotura se determinó de la misma manera que en los ensayos a temperatura ambiente.

En todos los casos los ensayos se llevaron a cabo al menos por duplicado.



1. Tapón de teflón
2. Tornillo de acrílico
3. Probeta
4. Entrada líquido termostatizante
5. Salida líquido termostatizante

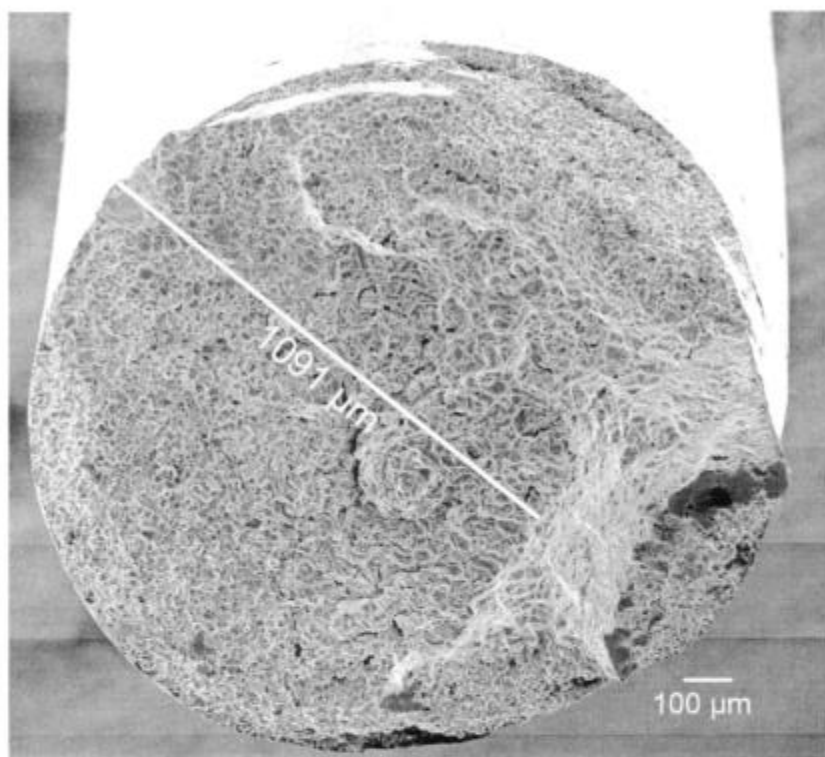
**Figura 2.8:** Celda de vidrio con camisa externa utilizada en los ensayos de tracción a temperatura controlada.

Una vez producida la rotura los alambres fueron observados, tanto su superficie lateral como la de fractura, con un microscopio electrónico de barrido

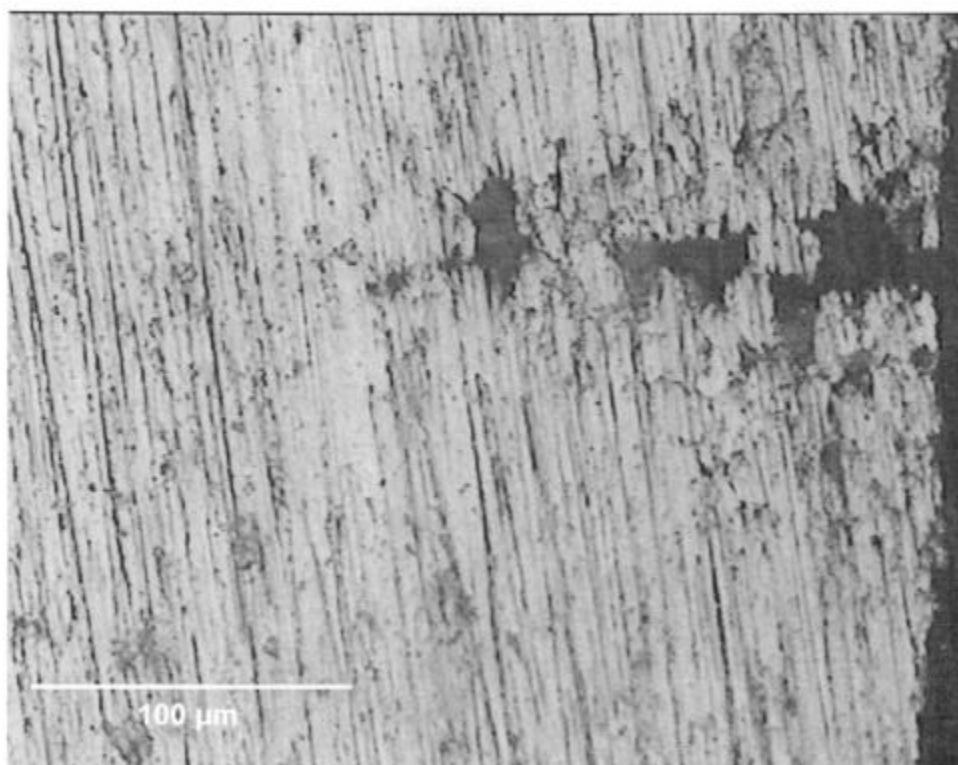
Philips SEM 500 (SEM). Posteriormente las probetas fueron montadas metalográficamente y pulidas hasta su máxima sección utilizando papel abrasivo hasta malla 600, tras lo cual se observó con microscopía óptica la distribución de fisuras y se midió la longitud de la fisura más larga. Con estos datos se determinó la velocidad de propagación de fisuras por dos métodos: 1) dividiendo la longitud de la fisura más larga por el tiempo de tracción hasta la rotura ( $V_{p\text{-corte}}$ ) y 2) dividiendo la longitud de la zona frágil observada sobre la superficie de fractura por el tiempo de rotura ( $V_{p\text{-fractura}}$ ).

La longitud de la zona frágil fue determinada sobre fotografías tomadas en el SEM, usando un software de procesamiento de imágenes de uso común para trabajos metalográficos (Matrox Inspector 2.1 ).

En la **figura 2.9** se observa a modo de ejemplo la superficie de fractura de un alambre de Zircaloy-4 tomada con SEM, donde se muestra la longitud de la zona de fractura frágil. En la **figura 2.10** se muestra el corte metalográfico de un alambre de Zircaloy-4 donde se observa una fisura.



**Figura 2.9:** Superficie de fractura de un alambre de Zircaloy-4 donde se muestra la longitud de fisura.



**Figura 2.10:** Corte metalográfico de un alambre de Zircaloy-4, donde se observa una fisura.

## 2.4 Ensayos estáticos

Los ensayos estáticos se realizaron en soluciones de 10 g/L de yodo en metanol y 1-propanol, con distintos contenidos de agua. Las probetas fueron sumergidas en las diferentes soluciones con tiempos de exposición variando entre 30 min. y 300 h. Las probetas extraídas luego del ensayo fueron lavadas con etanol en ultrasonido para eliminar el yodo presente sobre la superficie y luego incluidas metalográficamente y pulidas hasta su diámetro. Se midió sobre el corte la profundidad de avance de ataque intergranular a través de la observación en el microscopio óptico. Cada ensayo fue realizado al menos por triplicado.

## 2.5 Curvas de polarización

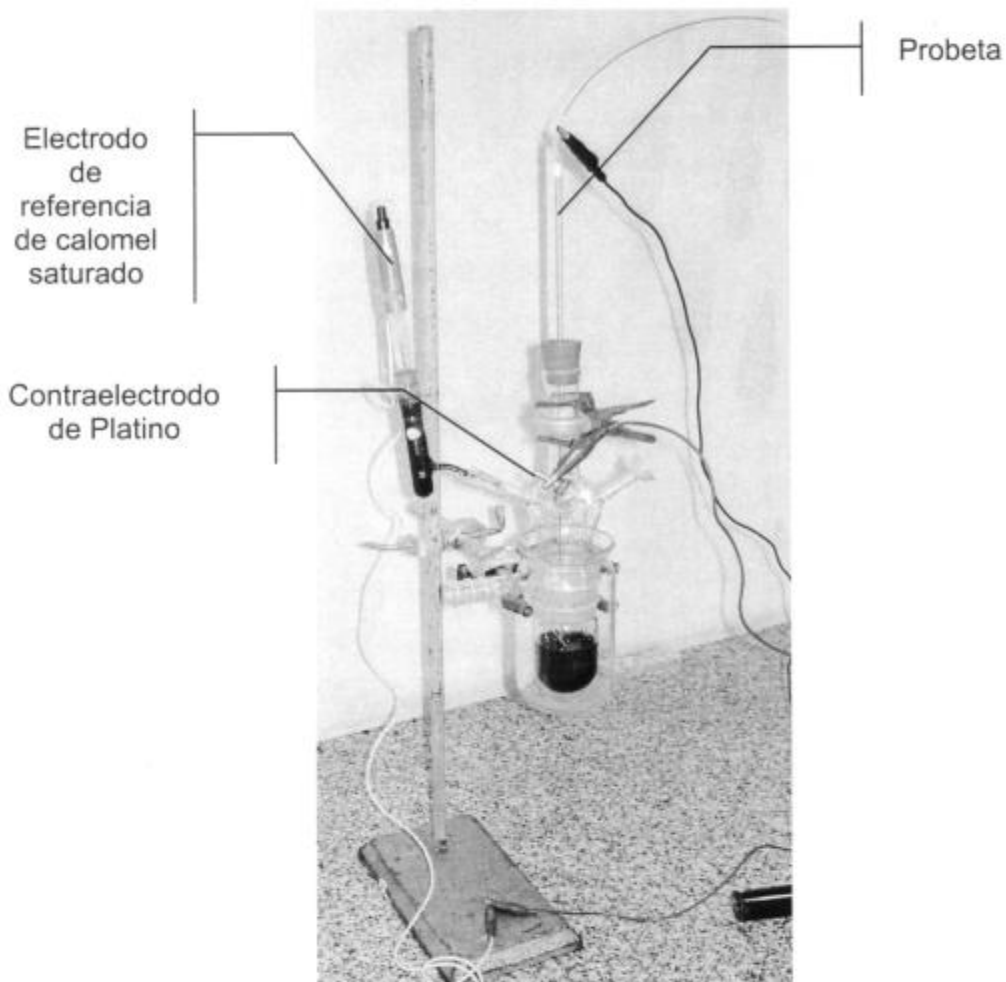
A efectos de determinar el comportamiento electroquímico del material se trazaron curvas de polarización potenciodinámicas en las mismas soluciones que las empleadas en los ensayos de tracción. Se utilizó un potencióstato EG&G PARC modelo 173, con un conversor de corriente logarítmico modelo 176, acoplado a un

---

---

generador de funciones EG&G PARC modelo 175 y un registrador gráfico Houston XY. Se utilizó una celda convencional de vidrio de tres electrodos, con contraelectrodo de platino y electrodo de referencia de calomel saturado (ECS). (figura 2.11). Para evitar el pasaje de solución de KCl al medio a través del Luggin, se utilizó un complemento especial que posee en su extremo inferior un vidrio fritado.

Una vez sumergida la probeta en la solución se midió el potencial de corrosión durante 15 minutos, que es el tiempo requerido para estabilizar el sistema. Posteriormente, se realizó un barrido anódico de potenciales a una velocidad de barrido de 0,5 mV/seg a partir del potencial de corrosión. Todas las curvas de polarización se realizaron al menos por duplicado.



**Figura 2.11:** Equipo utilizado para el trazado de las curvas de polarización.

---

## CAPÍTULO 3

### RESULTADOS EXPERIMENTALES

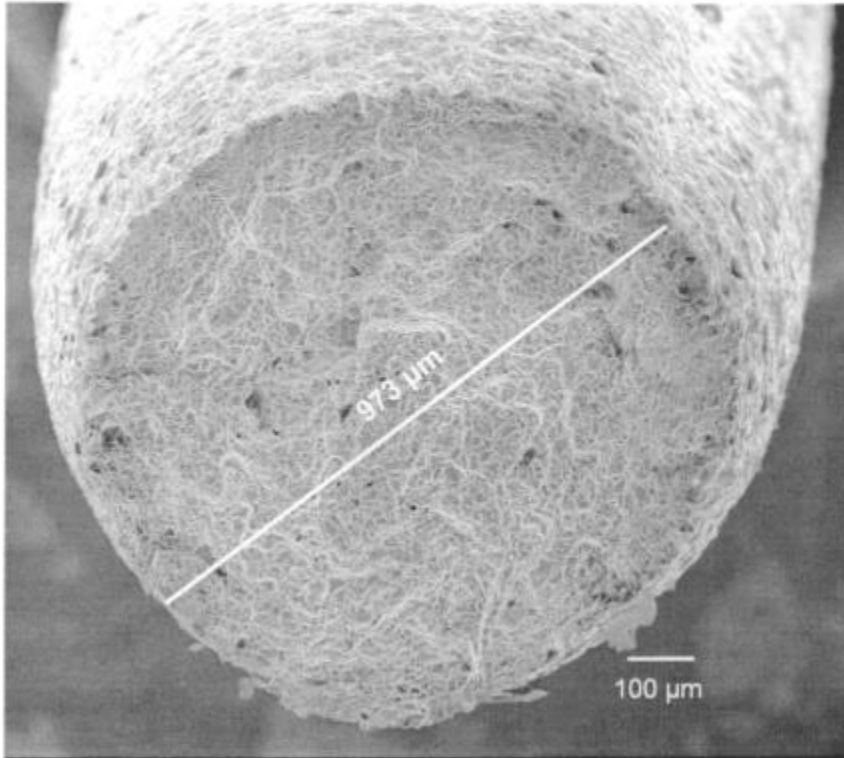
#### 3.1 Ensayos de tracción a velocidad lenta de deformación

##### 3.1.1 Ensayos al aire

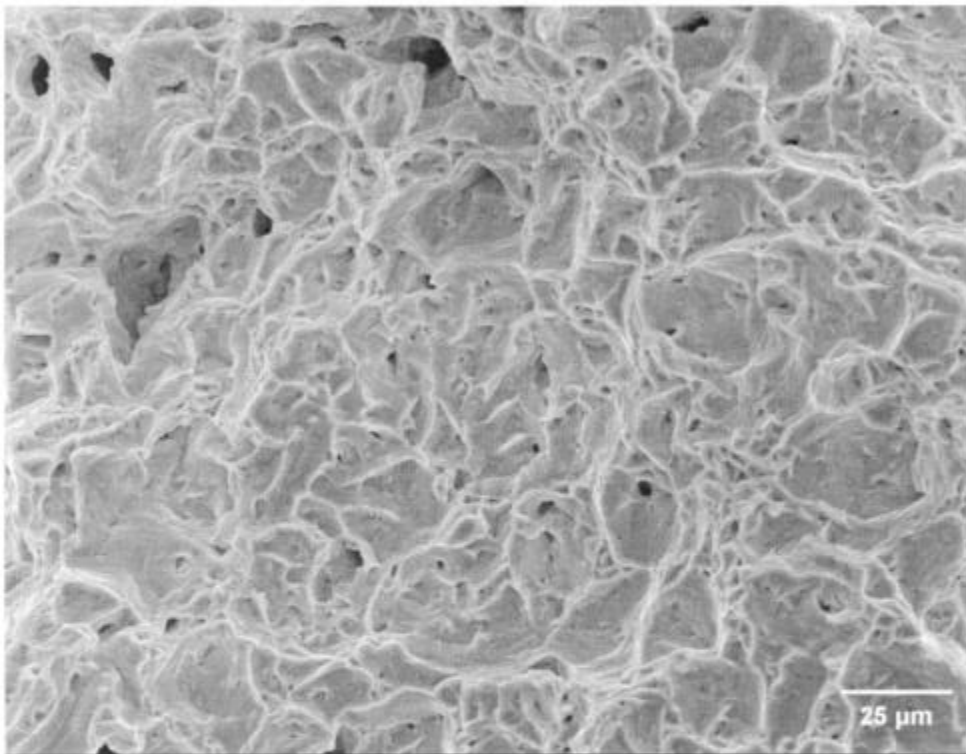
Los ensayos de tracción a velocidad lenta de deformación para determinar la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión son comparativos, y por ello requieren de la realización de ensayos en un medio de referencia, o blanco, en el cual se tenga la certeza de que no ocurre ningún fenómeno de corrosión. Es a partir de la comparación con los resultados en ese medio inerte que se determina la susceptibilidad del material en el medio que se pretende estudiar. En este trabajo, el medio de referencia utilizado fue el aire.

Por ello, se realizaron ensayos de tracción hasta la rotura de Zircaloy-4 en aire a la misma velocidad de deformación que sería luego utilizada en los ensayos en medios corrosivos ( $4,7 \times 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$ ). La duración de los ensayos al aire estuvo comprendida entre 460 y 500 minutos, lo que corresponde a una deformación a la rotura de entre 13 y 17 %.

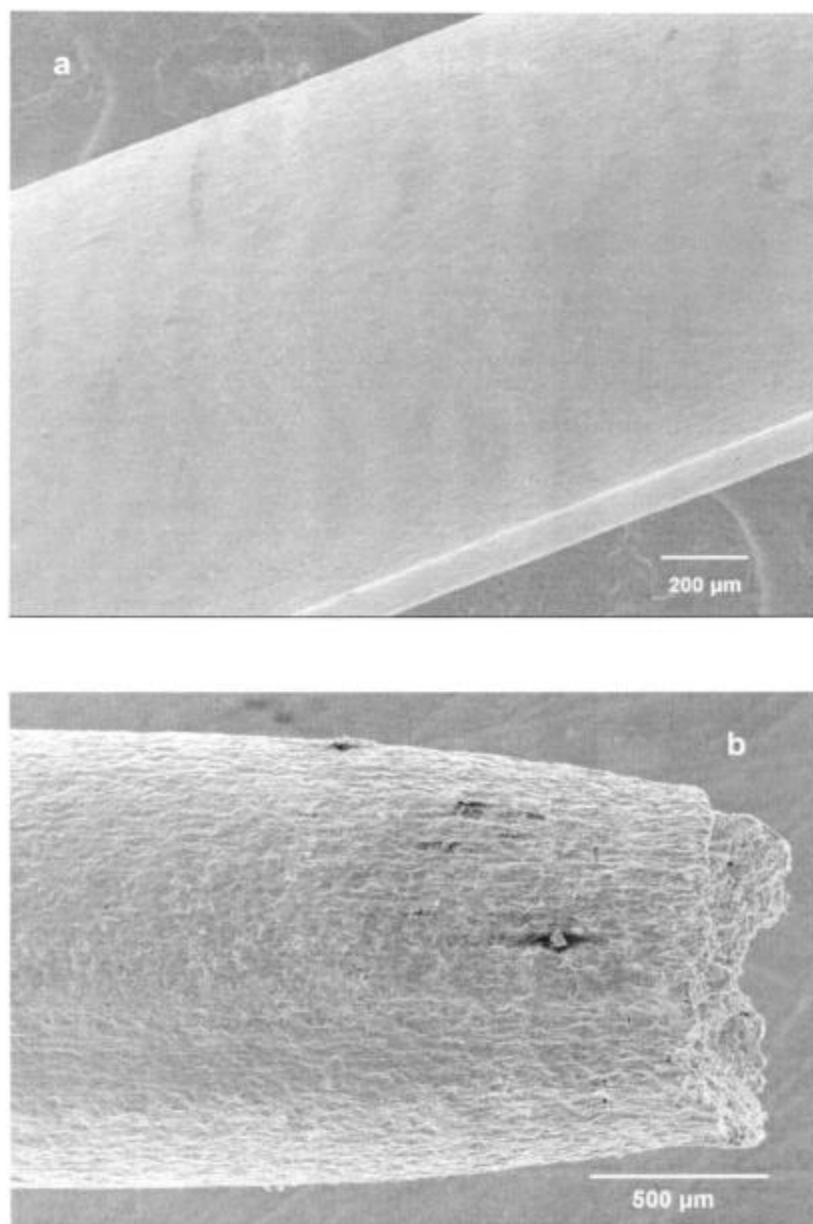
La **figura 3.1** muestra la superficie de fractura de un alambre de Zircaloy-4 traccionado al aire tal como se observa con el SEM. Se puede apreciar reducción de área (el diámetro original del alambre es de  $1200 \mu\text{m}$ ) y la presencia de dimples característicos de la rotura de tipo dúctil (**figura 3.2**). En la **figura 3.3.a** se muestra la apariencia del lateral del mismo alambre lejos de la zona donde se produjo la rotura, donde se puede apreciar la ausencia total de fisuras. Por su parte, en la **figura 3.3.b** se observa el detalle de la zona de fractura donde se puede observar la reducción de área. La presencia de estas características, tanto en la superficie de fractura como en el lateral del alambre, implican que el material no sufre corrosión bajo tensión en el medio estudiado.



**Figura 3.1.** Superficie de fractura de un alambre de Zircaloy-4 traccionado al aire. La reducción de área es una de las características de la fractura dúctil.



**Figura 3.2.** Detalle de superficie de fractura mostrada en la figura anterior, donde se pueden apreciar los dimples (microhuecos) característicos de la fractura dúctil.



**Figura 3.3.** Detalles de la superficie lateral de un alambre de Zircaloy-4 traccionado al aire **a)** lejos de la fractura **b)** zona de fractura, donde se observa la disminución de área característica de la rotura dúctil.

### 3.1.2 Ensayos en alcoholes puros

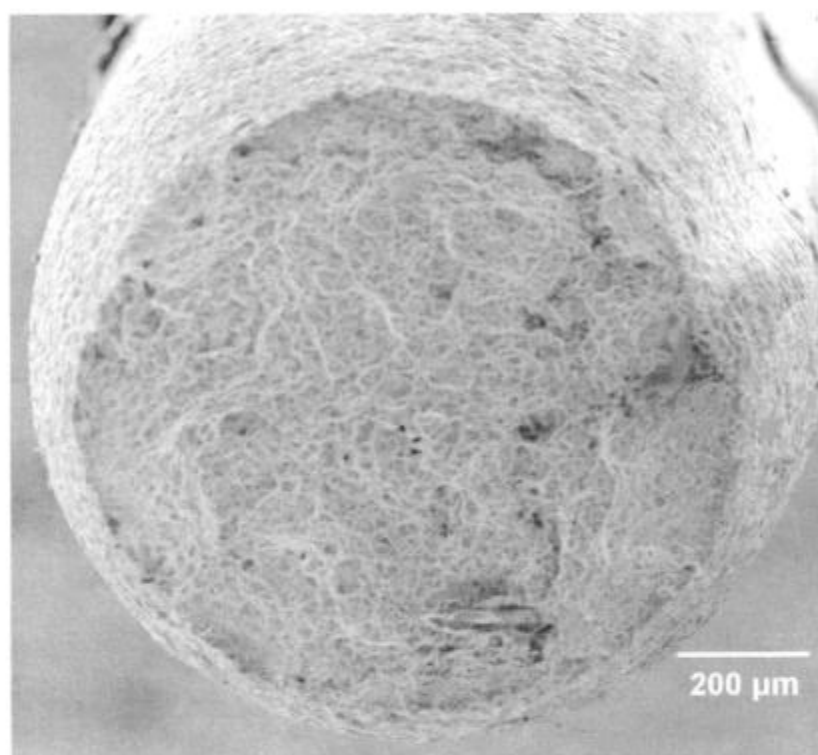
Se realizaron ensayos en cada uno de los alcoholes puros, para determinar si el material sufre corrosión bajo tensión en estos solventes en ausencia de yodo. En la **tabla 3.1** se muestran los resultados de deformación a la rotura obtenidos en todos los alcoholes estudiados. Se puede apreciar que estos valores están en el rango de los obtenidos en aire (entre 13 y 16,8%).

---

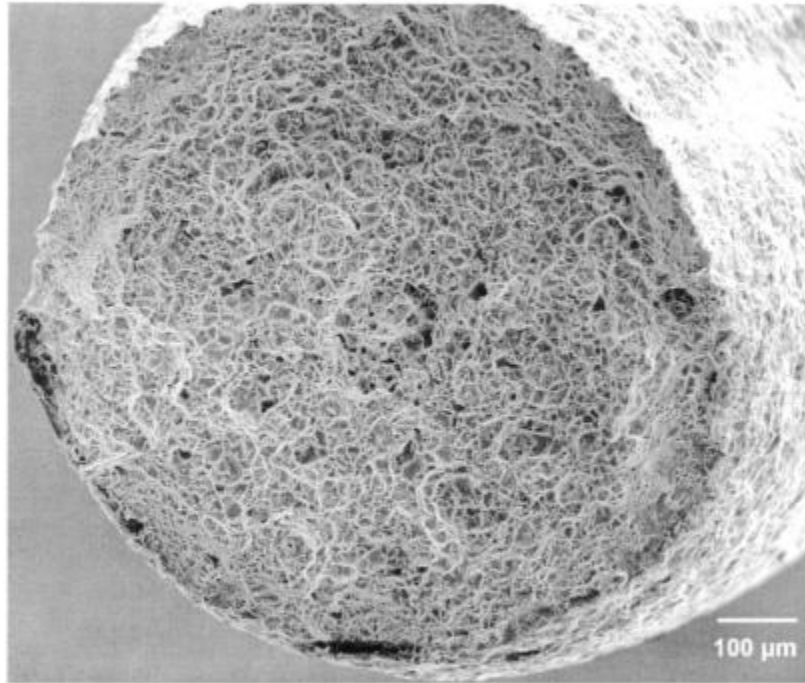
En las **figuras 3.4.a y b** se muestran, a modo de ejemplo, las superficies de fractura de alambres ensayados en algunos de los alcoholes estudiados (etanol y 1-butanol). Se observaron en todos los casos fracturas de tipo dúctil, iguales a las obtenidas en aire.

**Tabla 3.1.** Deformación a la rotura de Zircaloy-4 en los alcoholes puros.

Tipo de alcohol	Deformación a la rotura (%)
Metanol	16,0
Etanol	14,2
1-Propanol	15,9
1-Butanol	13,0
1-Pentanol	15,0
1-Octanol	16,8



**Figura 3.4.a** Superficie de fractura dúctil de Zircaloy-4 traccionado en etanol puro.



**Figura 3.4.b** Superficie de fractura dúctil de Zircaloy-4 traccionado en 1-butanol puro.

El rango de valores de deformación a la rotura obtenida en esta serie de ensayos, junto con la observación de superficies de fractura de morfología dúctil en todos los casos, pone de manifiesto la ausencia de corrosión bajo tensión en el Zircaloy-4 traccionado en alcoholes puros.

### **3.1.3 Ensayos en soluciones alcohólicas de yodo**

#### **3.1.3.a Efecto del peso molecular del *n*-alcohol**

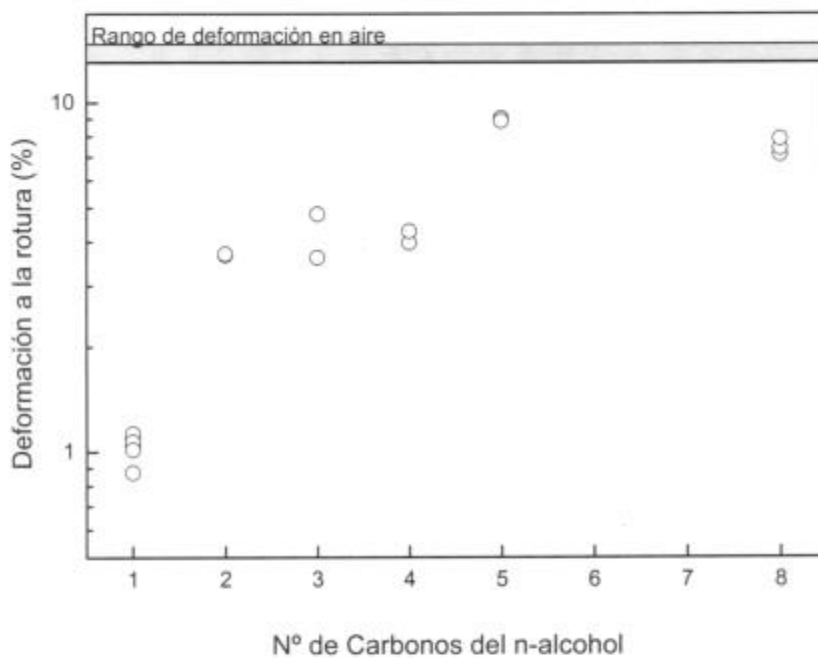
Se realizaron ensayos de tracción en soluciones de 10 g/L de yodo en los diferentes alcoholes, para verificar la influencia del peso molecular del *n*-alcohol sobre la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión de Zircaloy-4 en presencia de yodo [95].

En la **figura 3.5** se muestran los valores de deformación a la rotura obtenidos. En el mismo gráfico se incluye el rango de resultados obtenidos en los ensayos al aire, a modo de comparación. Se puede observar que los valores de deformación alcanzados en las soluciones de yodo resultaron en todos los casos

---

significativamente menores que aquellos obtenidos en los medios en los que el material no sufre corrosión bajo tensión.

La deformación a la rotura del Zircaloy-4 en las soluciones alcohólicas de yodo aumenta al aumentar el peso molecular del n-alcohol utilizado como solvente, variando entre 1 y 9%. Dicha variación no se produce de manera continua. Entre metanol y etanol se produce un aumento importante (de  $\approx 1$  a 4%); luego el valor de deformación se mantiene aproximadamente constante al utilizar 1-propanol y 1-butanol como solvente. Finalmente el valor de deformación alcanzado en 1-pentanol es de 9%, mientras que para 1-octanol disminuye levemente.

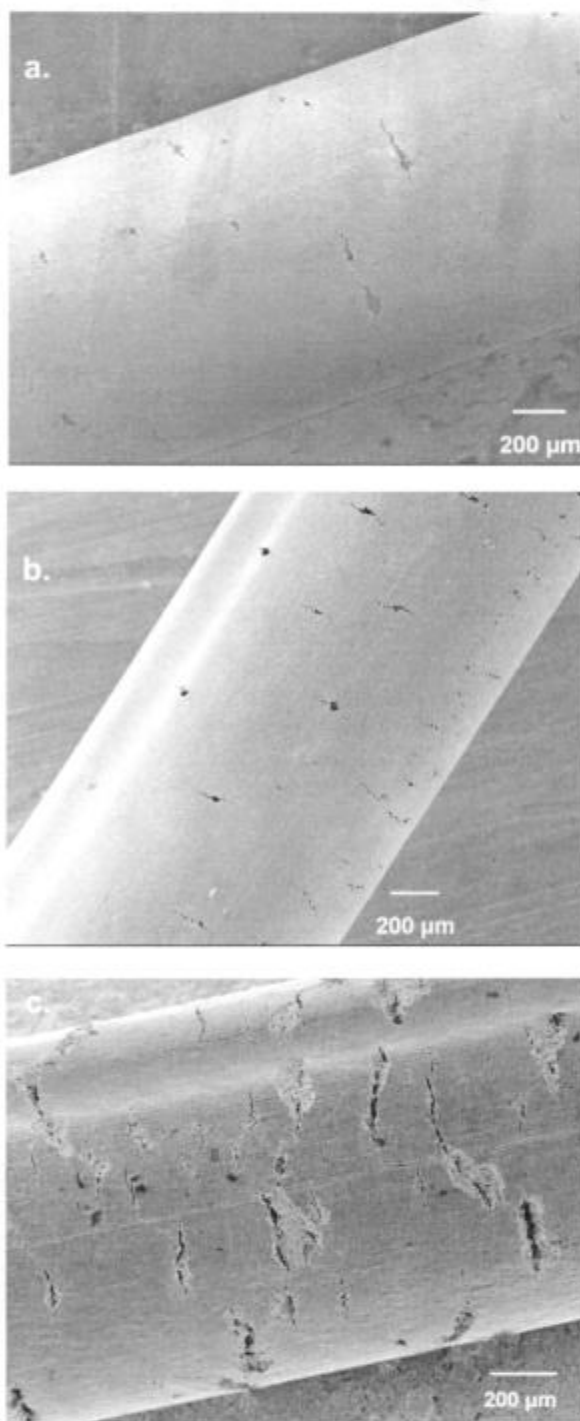


**Figura 3.5.** Deformación a la rotura en función de la cantidad de carbonos del n-alcohol. Se observa el aumento en la deformación a la rotura conforme aumenta el peso molecular del n-alcohol.

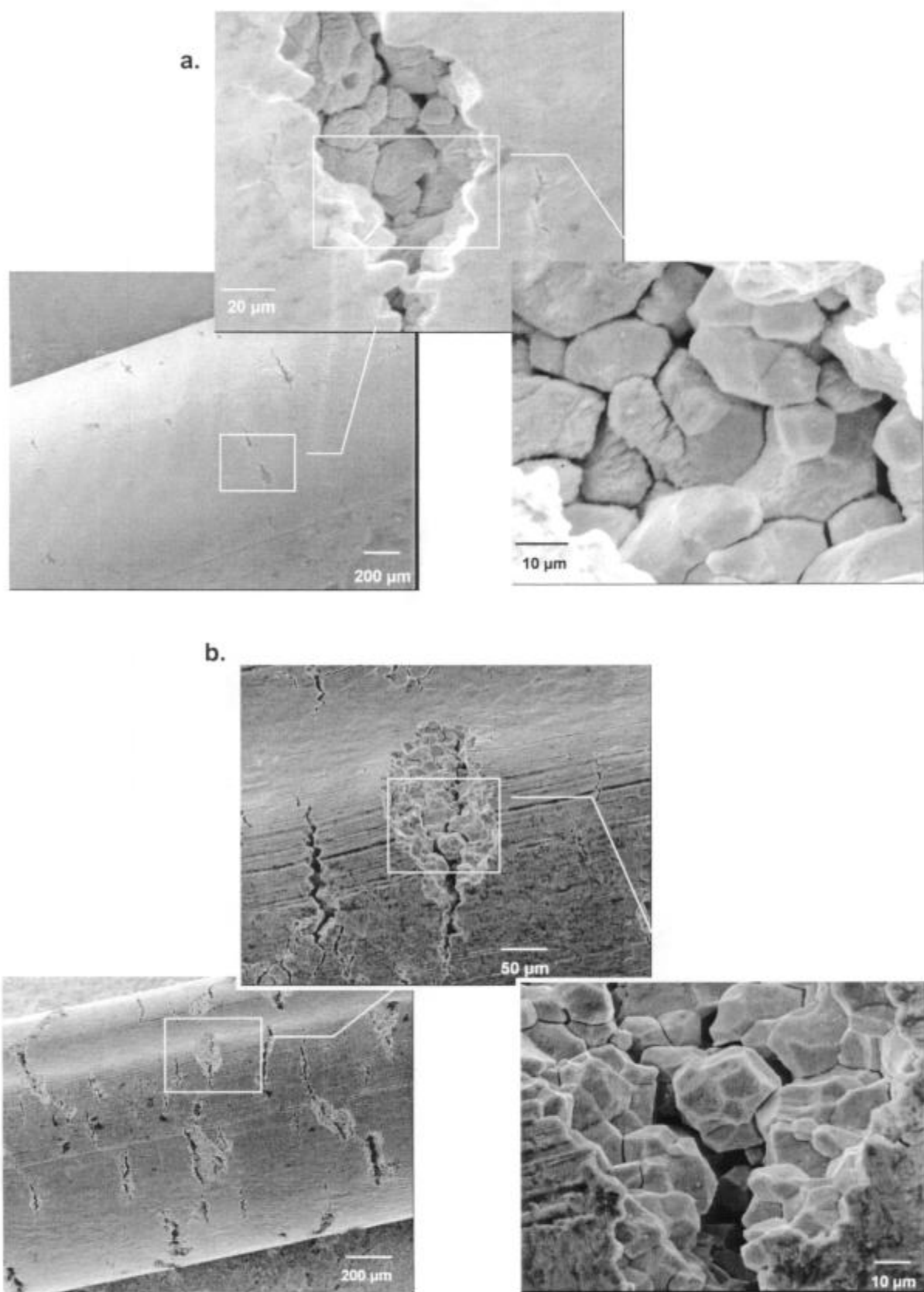
Los especímenes ensayados en las soluciones alcohólicas de yodo presentan diferencias, tanto en los laterales de los alambres como en sus superficies de fractura, con los traccionados en alcoholes puros o al aire. Esta diferencia de aspecto es evidencia de que en las soluciones alcohólicas de yodo ocurre corrosión bajo tensión.

En las **figuras 3.6** y **3.7** se muestran las superficies laterales de alambres de Zircaloy-4 traccionados en etanol y 1-octanol, según se observan mediante microscopía electrónica de barrido. En todos los especímenes ensayados se

encontraron fisuras de morfología intergranular, perpendiculares a la dirección de tracción. Dichas fisuras resultan más abiertas al aumentar el tiempo a rotura. En algunos casos es posible observar ataque en los granos (etanol, 1-propanol, 1-butanol), mientras que en otros la superficie de los granos se muestra libre de zonas atacadas.

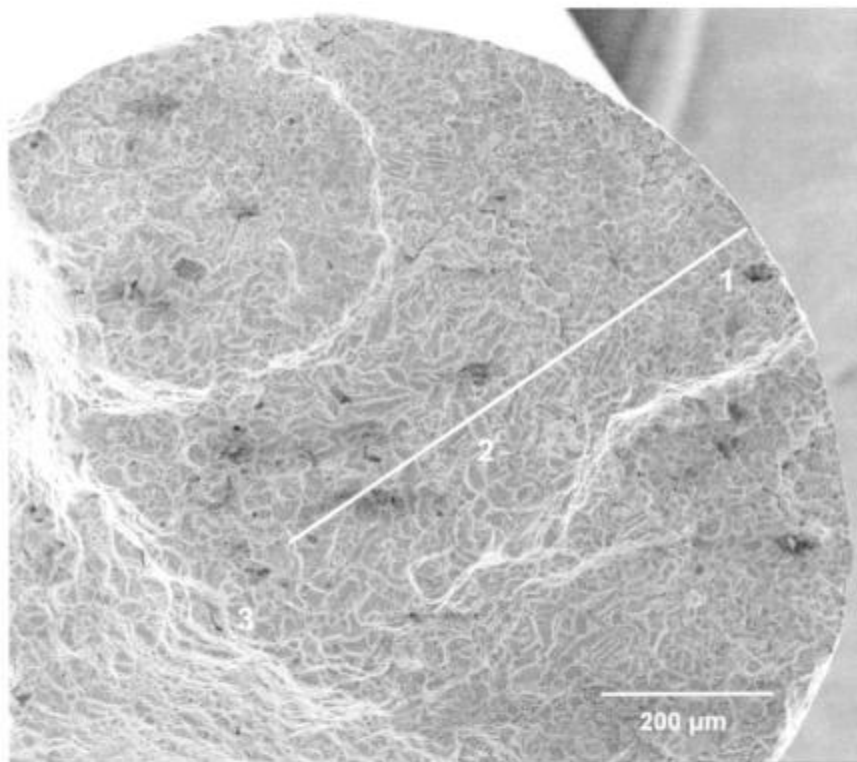


**Figura 3.6.** Laterales de alambres de Zircaloy-4 traccionados en **a.** etanol, **b.** 1-propanol y **c.** 1-octanol. Las fisuras son en todos los casos intergranulares. Al aumentar el peso molecular del n-alcohol (y el tiempo a rotura) las fisuras son más abiertas.

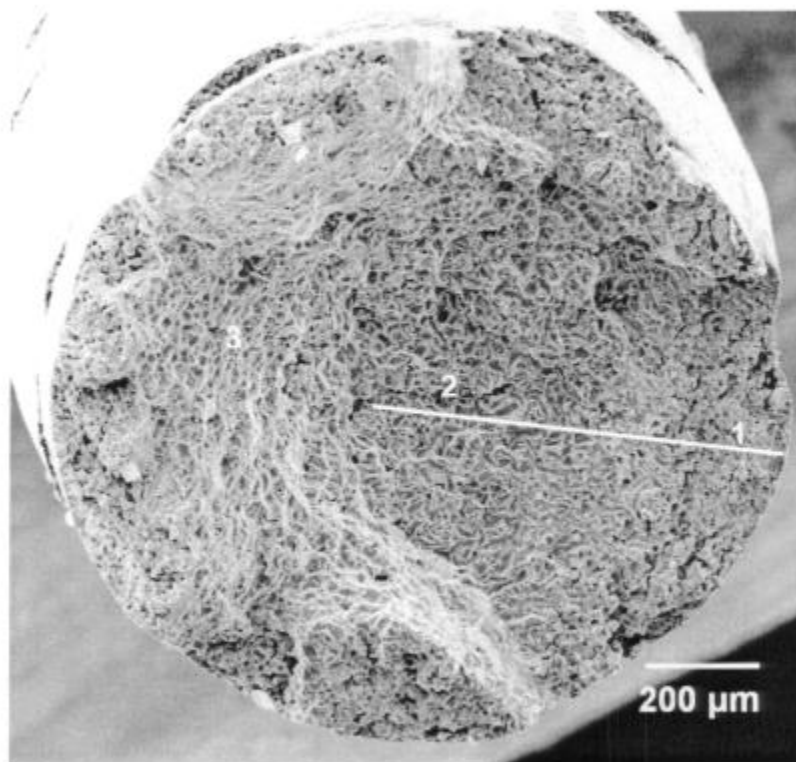


**Figura 3.7.** superficies laterales de alambres de Zircaloy-4 traccionados en: **a)** solución de 10 g/L de yodo en etanol y **b)** solución de 10 g/L de yodo en 1-octanol. Se muestra en detalle una fisura intergranular.

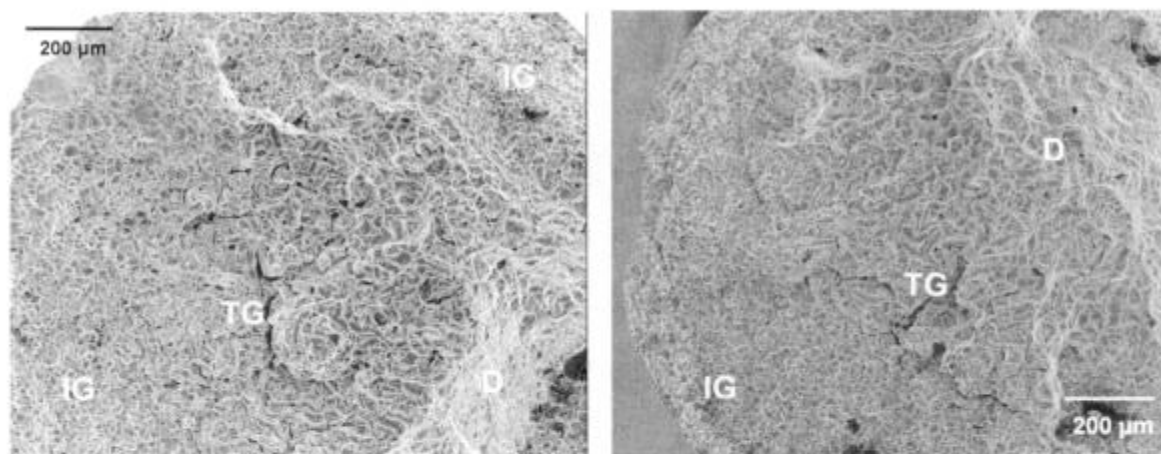
En las **figuras 3.8 a 3.10** se observan superficies de fractura típicas de alambres de Zircaloy-4 luego de sufrir corrosión bajo tensión. Desde la superficie hacia el centro del alambre, se observan tres zonas. La primera, de morfología intergranular, da paso luego a una zona de propagación transgranular, donde la morfología de fractura es similar a la del clivaje. Finalmente, se observa una región dúctil, que es donde se produce la rotura del espécimen por sobrecarga del ligamento remanente. El límite entre las zonas transgranular y dúctil es difícil de determinar, ya que el cambio en la morfología ocurre de manera progresiva (**figura 3.11**).



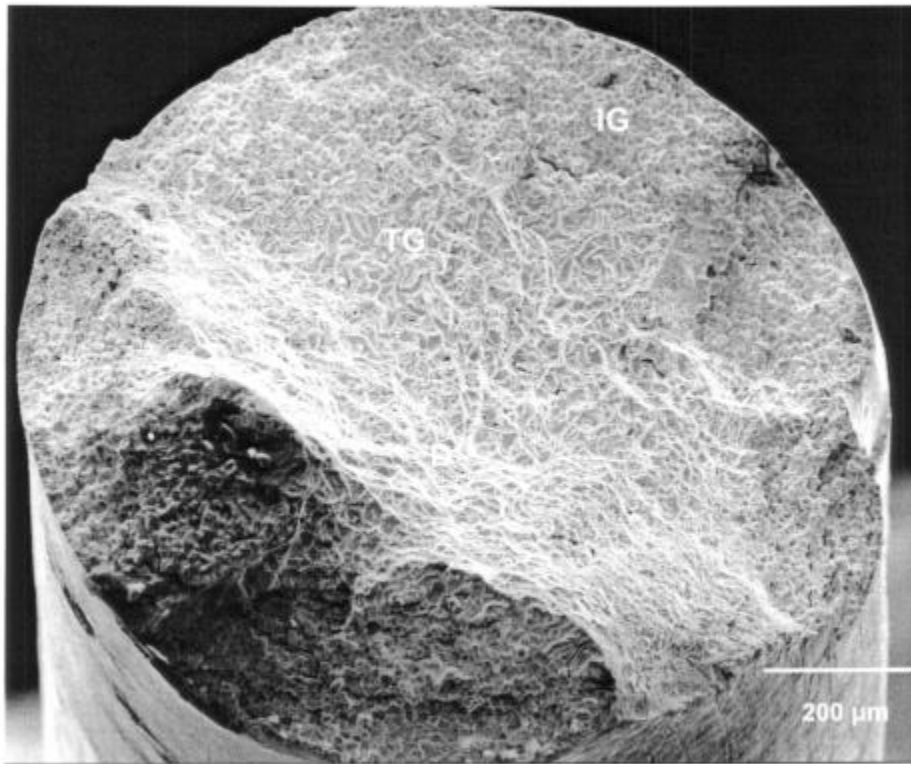
**Figura 3.8.** Superficie de fractura de alambre de Zircaloy-4 traccionados en solución de 10 g/l de yodo en etanol. Se observan las tres zonas características. **1.** Intergranular, **2.** Transgranular, **3.** Dúctil. La línea muestra la longitud de la zona frágil (intergranular + transgranular).



**Figura 3.9.** Superficie de fractura de alambre de Zircaloy-4 traccionados en solución de 10 g/l de yodo en 1-propanol. Se observan tres zonas características. 1. Intergranular, 2. Transgranular, 3. Dúctil. La línea muestra la longitud de la zona frágil (intergranular + transgranular).



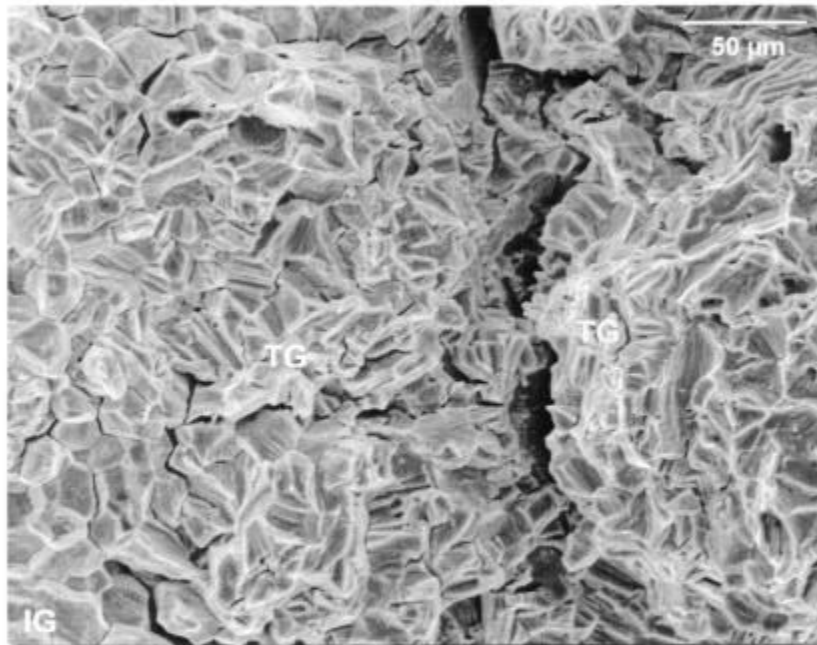
**Figura 3.10.** Detalles de superficies de fractura de alambres traccionados en solución de metanol + 10 g/l de yodo. Se observan las tres morfologías de fractura características: Intergranular (IG), Transgranular (TG) y Dúctil (D).



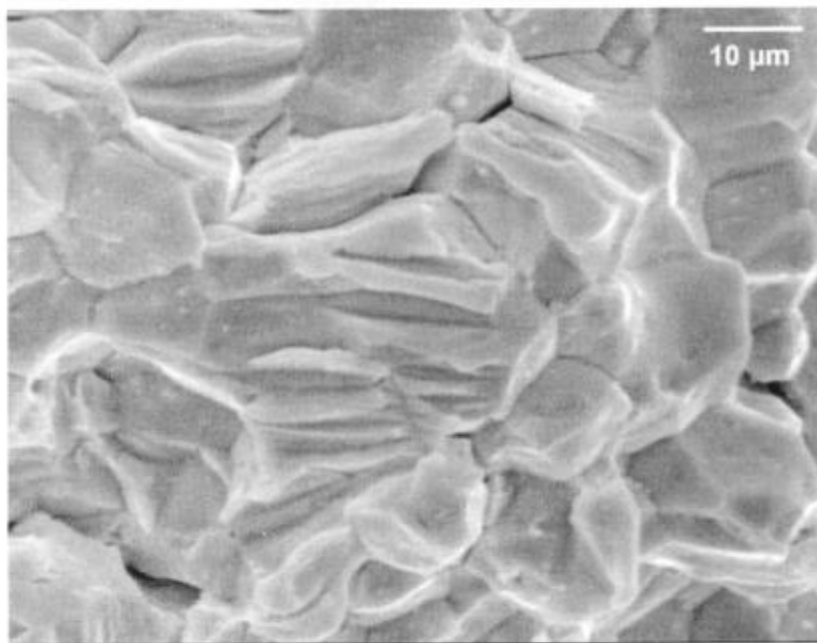
**Figura 3.11.** Superficie de fractura de Zircaloy-4 traccionado en solución de 10 g/L de yodo en 1-butanol. Se puede apreciar la transición progresiva que ocurre entre las zonas transgranular y dúctil.

Una característica importante de la zona transgranular son los *flutings*, o estriaciones, que resultan típicos de la propagación transgranular de fisuras en metales hexagonales [96,97]. Inicialmente se pensaba que este tipo de morfología era el resultado de clivaje a lo largo de planos particulares de las redes hexagonales involucradas [76], pero luego se determinó que su naturaleza es esencialmente dúctil, siendo el resultado del *necking* (acuellamiento) de huecos tubulares, y no del clivaje. Esta morfología de fractura es causada por la escasez de sistemas de deslizamiento activos en la red hexagonal, y se produce por coalescencia de huecos tubulares nucleados por la interacción entre bandas de deslizamiento, o por la intersección de bandas de deslizamiento con bordes de grano delante de la punta de la fisura.

En el presente trabajo se observaron flutings en la zona transgranular (figuras 3.12 y 3.13), aunque debido al tamaño de grano pequeño del material utilizado ( $\sim 10 \mu\text{m}$ ), los flutings son muy pequeños y aparecen deformados en comparación con los reportados en la bibliografía [96,97].

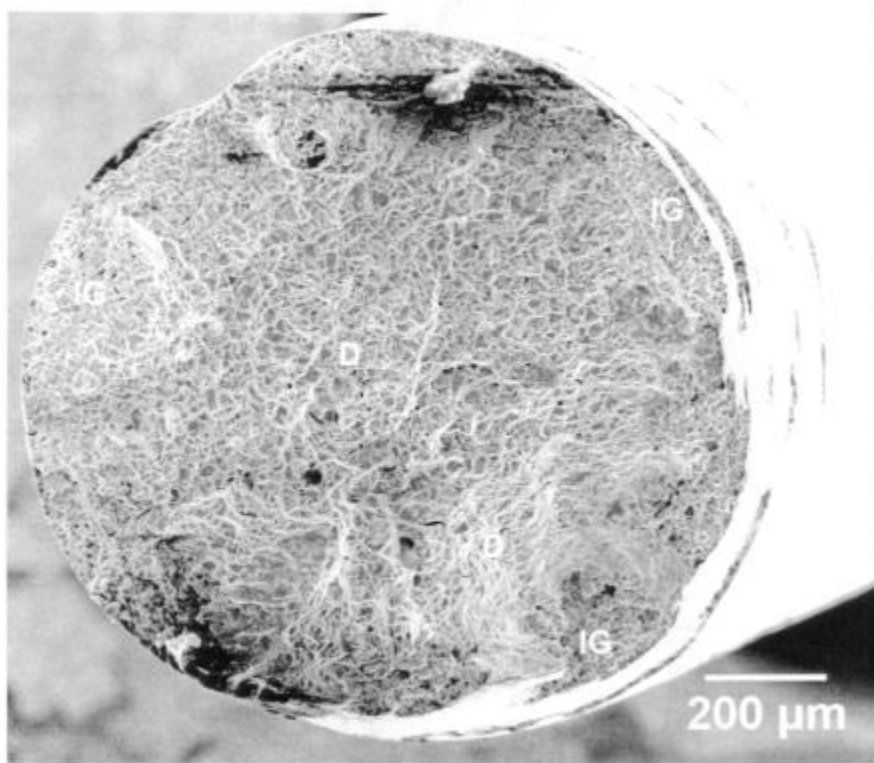


**Figura 3.12.** Detalle de la zona de fractura transgranular de una probeta de Zircaloy-4 traccionada en metanol. Se observan flutings.

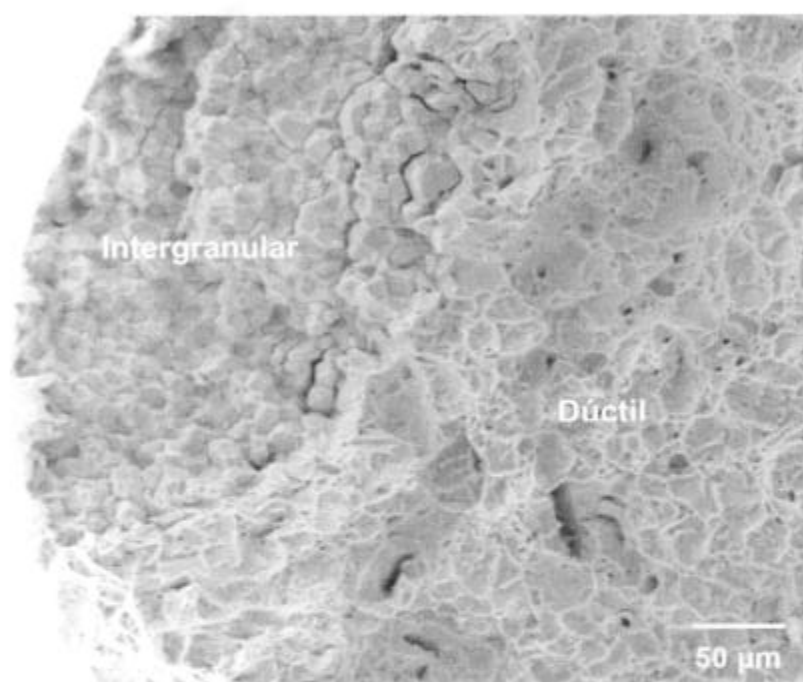


**Figura 3.13.** Flutings característicos de la fractura transgranular. Alambre de Zircaloy-4 traccionado en metanol con 1% de agua.

La zona transgranular no aparece en las soluciones de 1-Octanol, propagándose la fisura de manera intergranular hasta la rotura, dúctil (**figuras 3.14 y 3.15**).

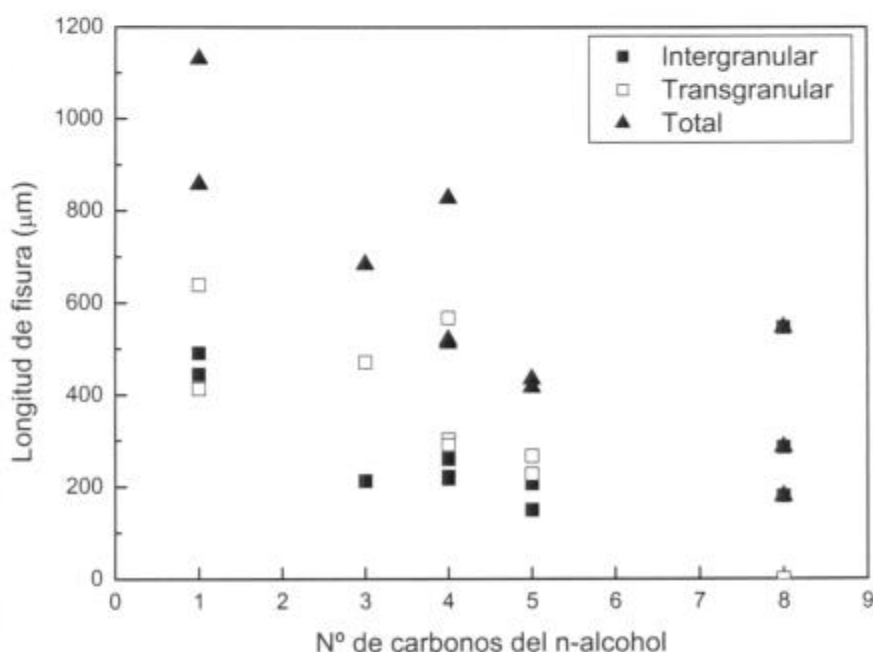


**Figura 3.14.** Superficie de fractura de Zircaloy-4 traccionado en solución de 10 g/L de yodo en 1-octanol. No se observa zona de propagación de fisura transgranular.



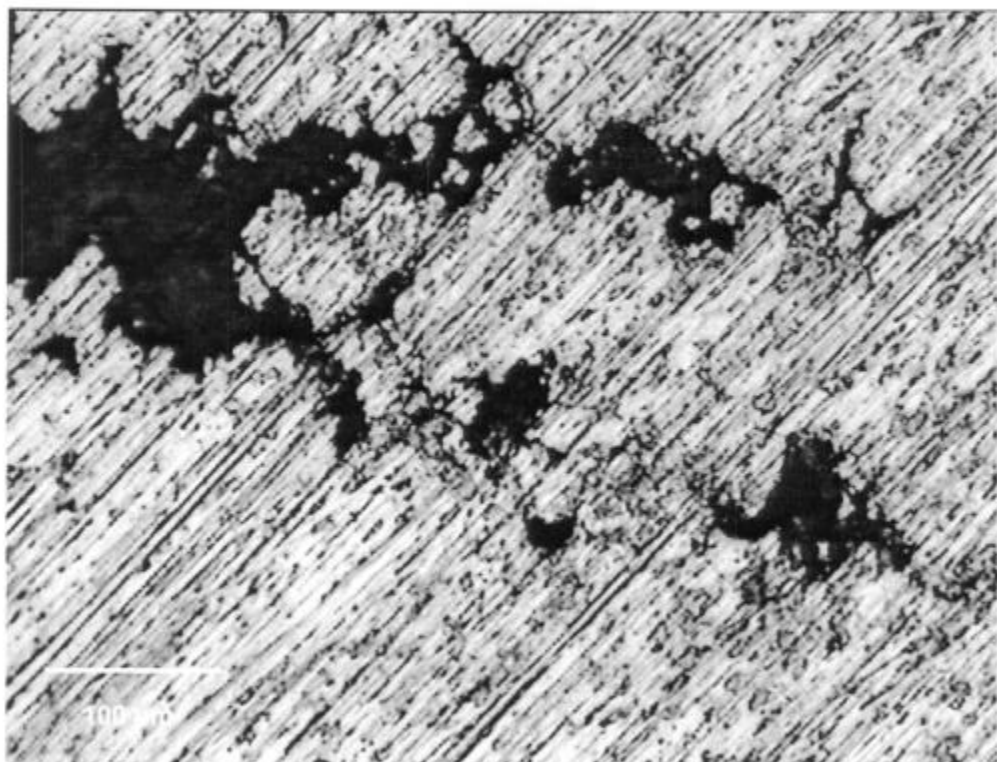
**Figura 3.15.** Detalle de la superficie de fractura de Zircaloy-4 traccionado en 1-octanol.

En la **figura 3.16** se presentan la longitud de las zonas intergranular y transgranular, junto con la longitud total de fisura, en función de la cantidad de carbonos del n-alcohol. Se observa que al aumentar el peso molecular del alcohol, la longitud total de fisuras disminuye, lo cual implica una menor proporción de zona de propagación de fisura frágil respecto de la zona dúctil. En todos los sistemas en los cuales está presente la zona transgranular, su longitud es mayor que la de la zona intergranular. Ambas regiones disminuyen al aumentar el peso molecular del n-alcohol.



**Figura 3.16.** Longitud de fisura intergranular, transgranular y total, en función de la cantidad de carbonos del n-alcohol.

Luego de ser observadas con SEM, se prepararon las probetas para su estudio por microscopía óptica. Sobre el corte metalográfico de las probetas pulidas hasta el diámetro, se determinó la longitud de la fisura más larga encontrada. En todos los casos las fisuras observadas fueron de tipo intergranular. Esto sugiere que la propagación transgranular ocurre de manera rápida, sobre la fisura que da lugar a la rotura durante la tracción. En la **figura 3.17** se muestra el corte metalográfico de un alambre de Zircaloy-4 donde se observa una fisura intergranular.

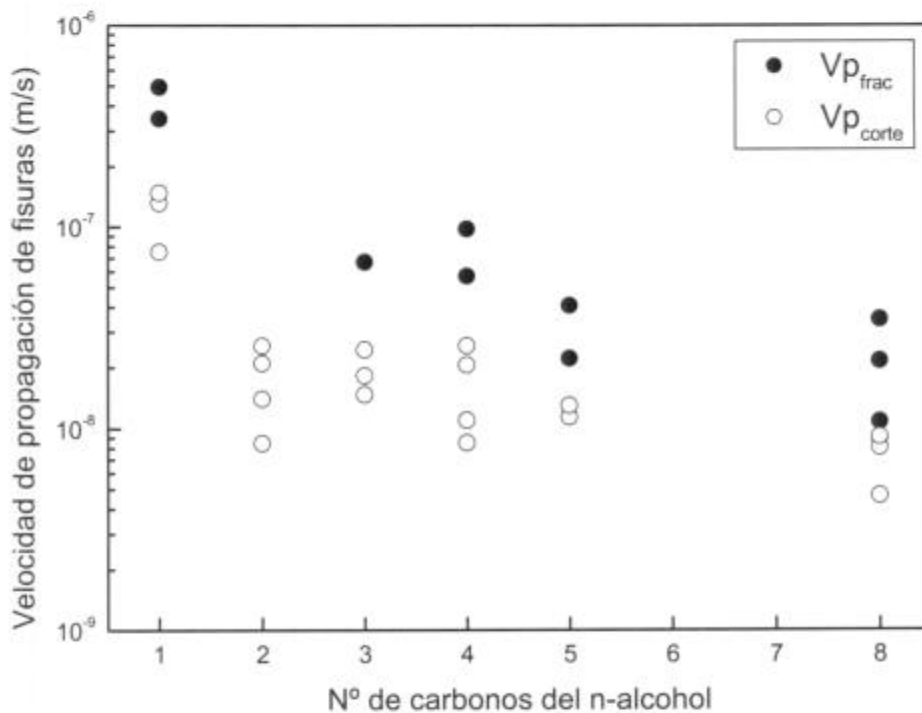


**Figura 3.17.** Corte metalográfico donde se observa una fisura intergranular. Imagen tomada a través del microscopio óptico.

A partir de la longitud de fisura medida tanto en la superficie de fractura como en el corte metalográfico del alambre, se determinaron las velocidades de propagación de fisuras  $V_{p_{corte}}$  y  $V_{p_{fractura}}$ , tal como fue explicado en el Capítulo 2. En la **figura 3.18** se muestran los resultados de ambas medidas en función de la cantidad de átomos de carbono del n-alcohol. Si bien los resultados corresponden a la observación por microscopía óptica y electrónica de barrido de las mismas muestras, la cantidad de datos experimentales obtenidos con uno y otro método de medición es diferente, ya que en el caso de  $V_{p_{fractura}}$  una condición necesaria para que la determinación sea válida es que la rotura del ensayo se produzca en el seno de la solución. Si el espécimen rompe durante el ensayo dentro de alguno de los tapones con los cuales es sellada la celda, existe la posibilidad de que ocurra otro fenómeno de corrosión localizada: la corrosión en rendijas. Es por ello que en los casos en que la rotura ocurre dentro de los tapones, la determinación de la longitud de la zona frágil no es tomada en cuenta para determinar la velocidad de propagación de fisuras  $V_{p_{fractura}}$ . Esto no ocurre en la determinación de  $V_{p_{corte}}$ , ya que la fisura que se mide sobre el corte metalográfico se encuentra en el seno de la

solución durante el ensayo, y por lo tanto corresponde al fenómeno que se quiere estudiar.

Se encontró que la velocidad de propagación de fisuras disminuye al aumentar el peso molecular del n-alcohol, siendo la diferencia entre los resultados obtenidos en la solución de metanol y la de 1-octanol de casi dos órdenes de magnitud. Se observa una disminución importante al pasar de metanol (el medio más agresivo) a etanol. Luego los valores decaen más suavemente al aumentar el peso molecular del n-alcohol.



**Figura 3.18.** Velocidad de propagación de fisuras en función de la cantidad de carbonos del n-alcohol.

### 3.1.3. b Efecto del contenido de agua en solución

Para determinar la influencia del contenido de agua sobre la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión del Zircaloy-4 en las soluciones alcohólicas de yodo se realizaron ensayos de tracción en soluciones de concentración 10 g/L de yodo en los n-alcoholes estudiados en la sección anterior, con agregados de entre 1 y 40 % en volumen de agua.

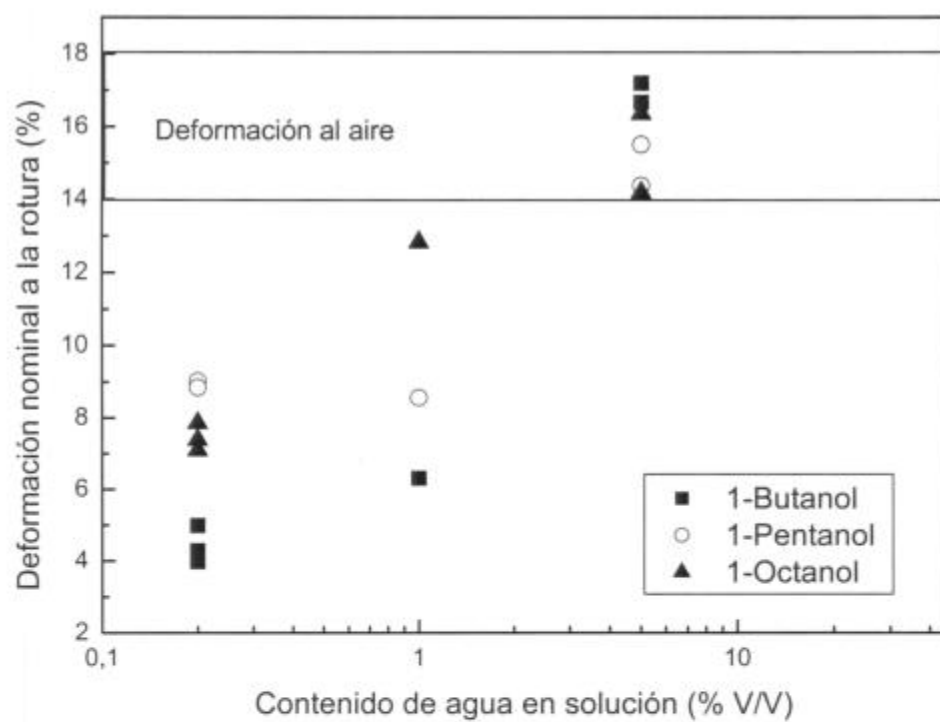
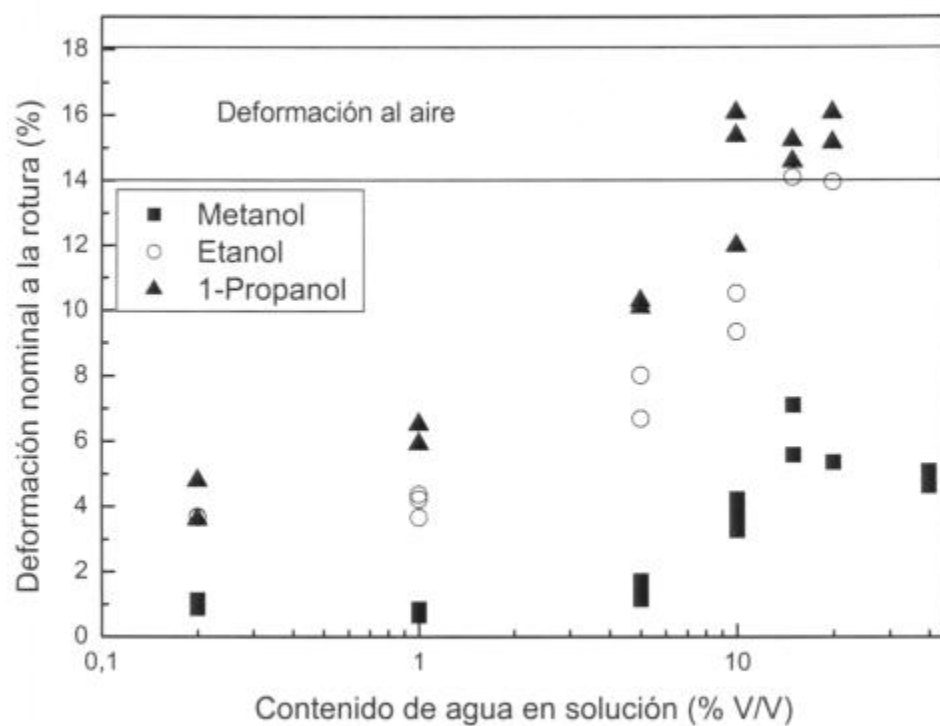
---

En la **figura 3.19** se muestra la deformación nominal a la rotura en todas las soluciones estudiadas, comparada con la alcanzada por el material en aire y en los alcoholes puros. Se encontró que para un dado solvente, la deformación a la rotura aumenta al aumentar el contenido de agua en solución. Cuando el contenido de agua es tal que la deformación a la rotura alcanza valores iguales a los observados al aire, se considera que ese es el mínimo contenido de agua necesario para inhibir el fenómeno de corrosión bajo tensión.

Las soluciones metanólicas son las que presentan menor deformación a la rotura en todo el rango de contenidos de agua estudiados, lo cual es una indicación de que el metanol es el medio más agresivo. En el sistema metanol – yodo – agua no fue posible determinar el contenido de agua mínimo necesario para inhibir el fenómeno de corrosión bajo tensión, ya que para contenidos de agua mayores o iguales al 40% se produce una separación de fases, donde ocurre precipitación de yodo. Se produce entonces una disminución en la deformación a la rotura respecto de la encontrada para la solución con 20% de agua, lo cual es atribuible al ataque localizado del yodo precipitado sobre la probeta en tracción.

Al aumentar el peso molecular del alcohol la cantidad de agua necesaria para inhibir el fenómeno de corrosión bajo tensión disminuye. En las soluciones de etanol no hay evidencia de corrosión bajo tensión para contenidos de agua mayores al 15%. En las soluciones de 1-propanol dicha condición se alcanza con el agregado de 10% de agua, y para las de 1-butanol, 1-pentanol y 1-octanol, el material no sufre corrosión bajo tensión en soluciones con contenidos de agua superiores al 5%.

Para contenido de agua constante, la deformación a la rotura aumenta al aumentar el peso molecular del n-alcohol, al igual que lo observado en las soluciones de yodo en los diferentes n-alcoholes.

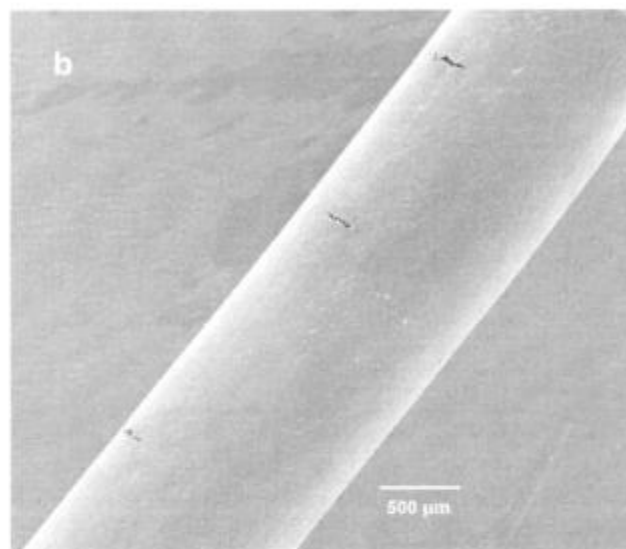
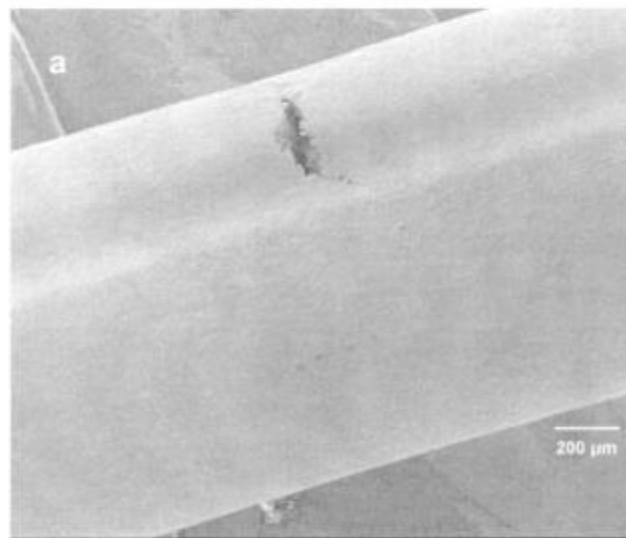


**Figura 3.19.** Deformación nominal a la rotura en función del contenido de agua para los diferentes n-alcoholes estudiados. **a.** metanol, etanol y 1-propanol. **b.** 1-butanol, 1-pentanol y 1-octanol.

---

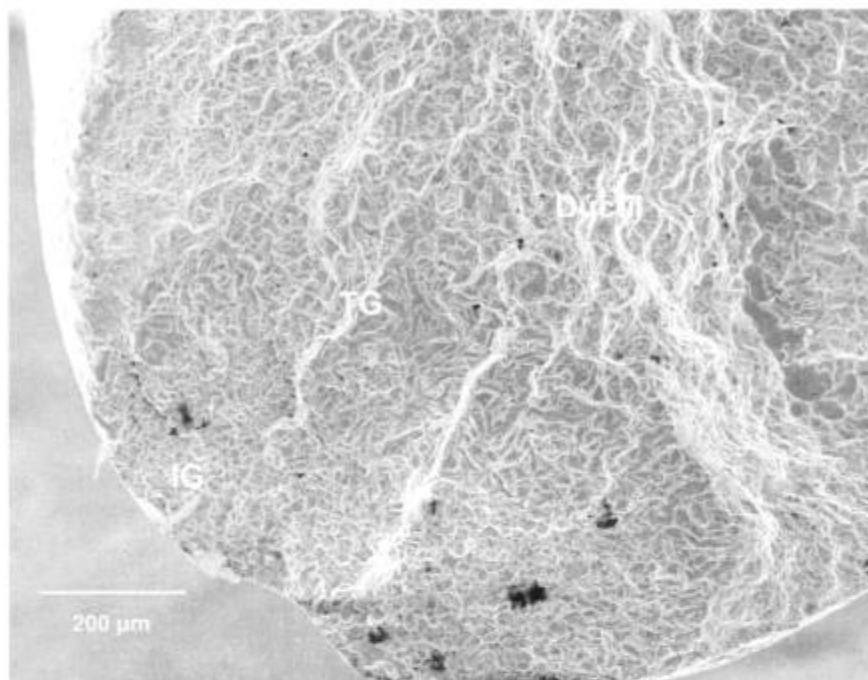
En la **figura 3.20** se muestran superficies laterales de alambres de Zircaloy-4 traccionadas en diferentes soluciones acuosas. Las fisuras encontradas son en todos los casos de tipo intergranular, y su aspecto no difiere del encontrado en las soluciones alcohólicas de yodo. Sin embargo, la cantidad de fisuras observadas disminuye al aumentar el contenido de agua.

En cuanto a las superficies de fractura (**figuras 3.21 y 3.22**), aparecen las tres zonas características: intergranular, transgranular y dúctil, excepto para las soluciones de 1-octanol, donde no se observa la zona transgranular.

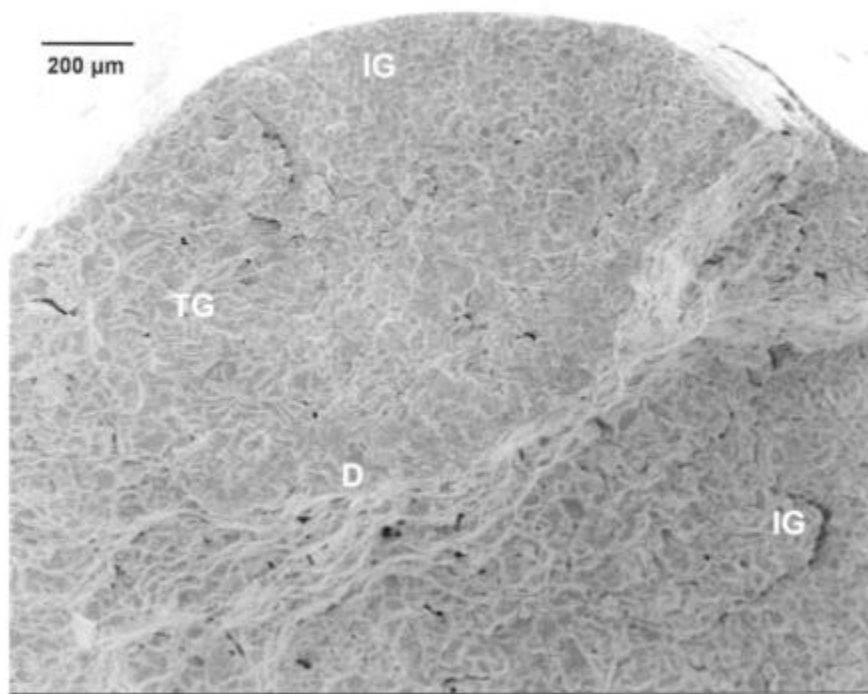




**Figura 3.20:** Superficies laterales de alambres de Zircaloy-4 traccionados en diferentes soluciones (todas de concentración 10 g/L de yodo): **a)** etanol + 10% agua; **b)** 1- propanol + 1% agua; **c)** 1-octanol + 1% agua. En todos los casos las fisuras son de tipo intergranular.



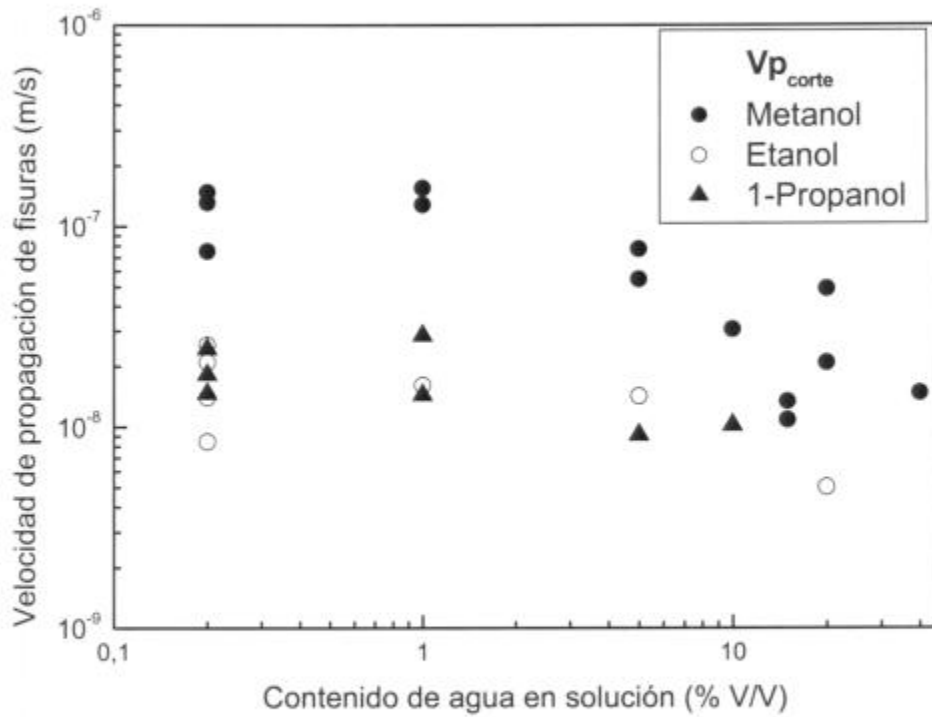
**Figura 3.21:** Superficie de fractura de Zircaloy-4 traccionado en soluciones 1-butanol + 1% agua. En ambos casos se muestran detalles donde se observan las 3 zonas de fractura (intergranular, transgranular y dúctil).



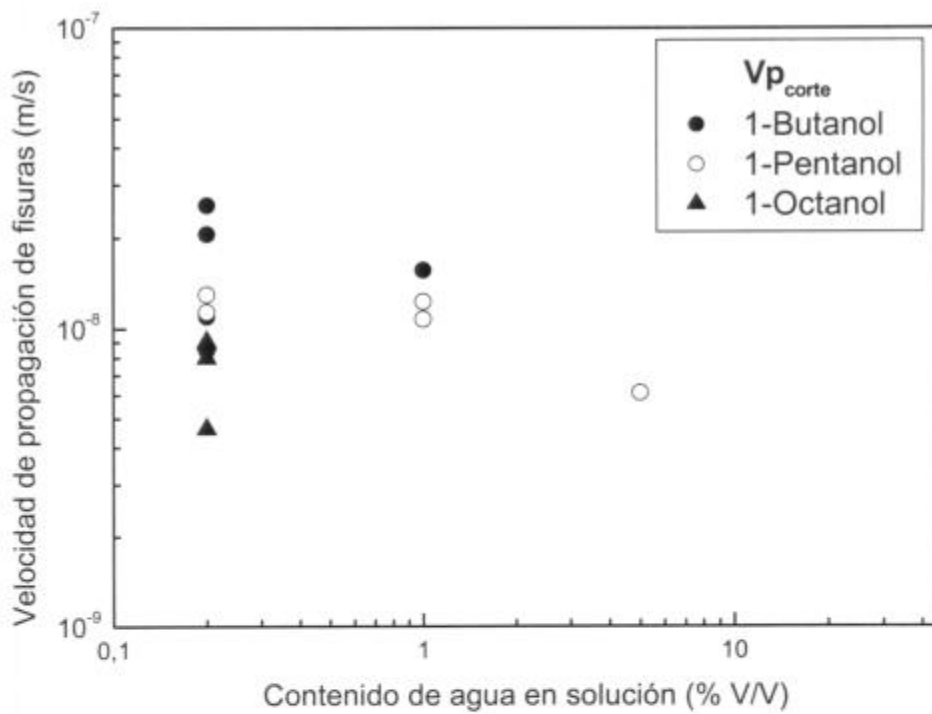
**Figura 3.22:** Superficie de fractura de Zircaloy-4 traccionado en soluciones metanol + 40% agua. En ambos casos se muestran detalles donde se observan las 3 zonas de fractura (intergranular, transgranular y dúctil).

En las **figura 3.23 a 3.26** se muestran las velocidades de propagación de fisuras determinadas por los dos métodos antes descritos. Para todos los alcoholes, la velocidad de propagación de fisuras disminuye al aumentar el contenido de agua en solución, en concordancia con una menor susceptibilidad al fenómeno, tal como fue determinado a partir de la medición de la deformación a la rotura. Para iguales contenidos de agua, la velocidad de propagación de fisuras es considerablemente mayor en las soluciones metanólicas que en las de los otros alcoholes en todo el rango de contenidos de agua estudiados. Las velocidades de propagación en etanol, 1-propanol y 1-butanol son similares, mientras en 1-pentanol y 1-octanol resultan algo menores.

Los valores de velocidad de propagación de fisuras medidos a partir de la longitud frágil en la superficie de fractura resultan en todos los casos algo mayores (aunque en el mismo orden de magnitud) que los medidos a partir de la longitud sobre el corte metalográfico.



**Figura 3.23:**  $V_{p_{corte}}$  de Zircaloy-4 en función del contenido de agua en soluciones de metanol, etanol y 1-propanol.



**Figura 3.24:**  $V_{p_{corte}}$  de Zircaloy-4 en función del contenido de agua en soluciones de 1-butanol, 1-pentanol y 1-octanol.

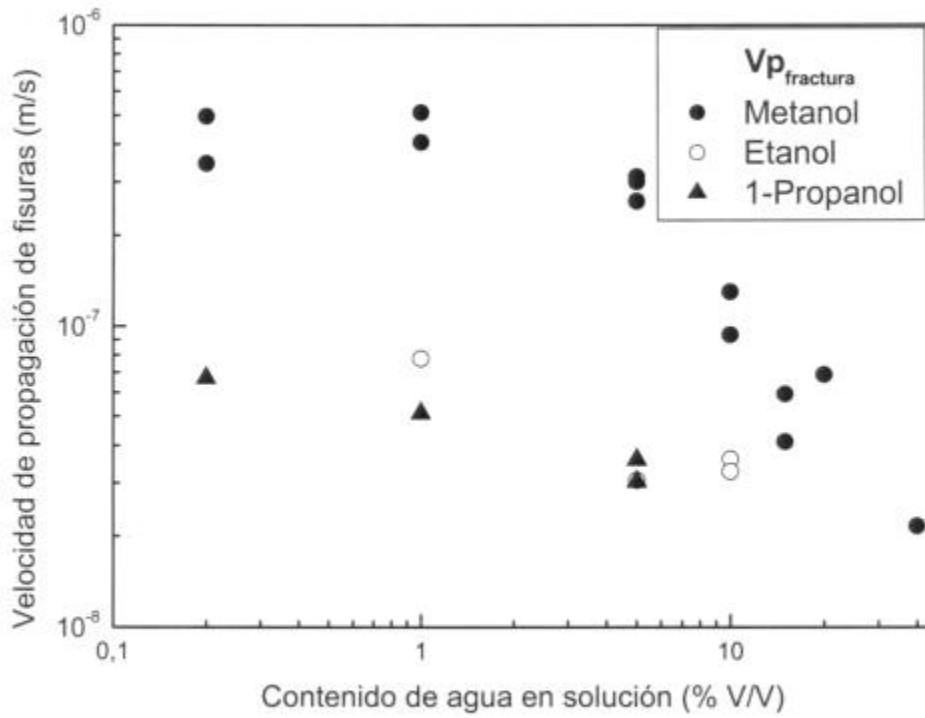


Figura 3.25:  $V_{p_{fractura}}$  de Zircaloy-4 en función del contenido de agua en soluciones de metanol, etanol y 1-propanol.

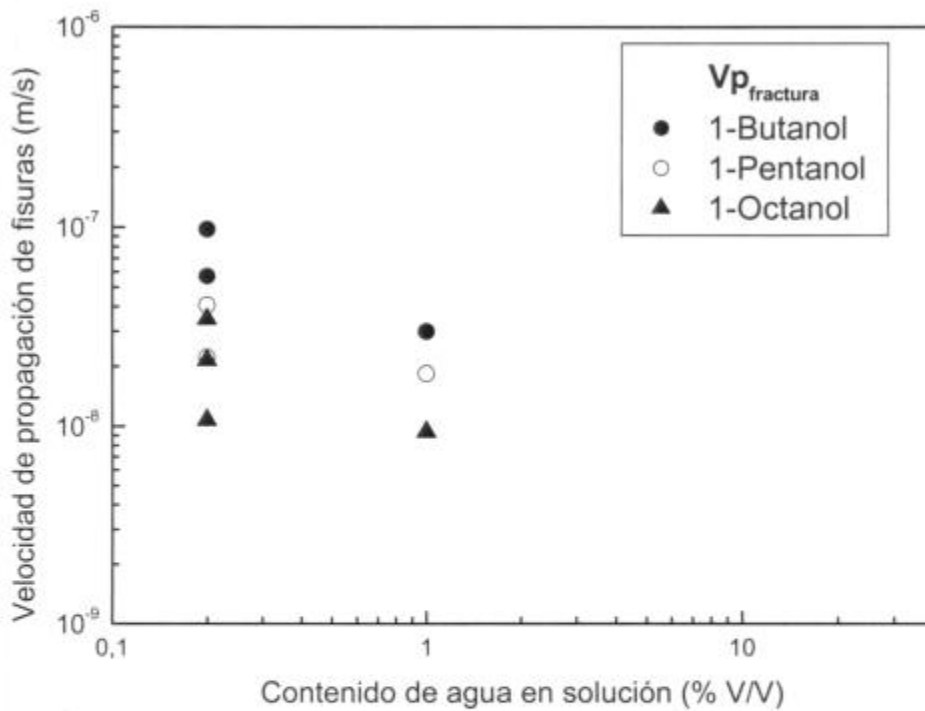
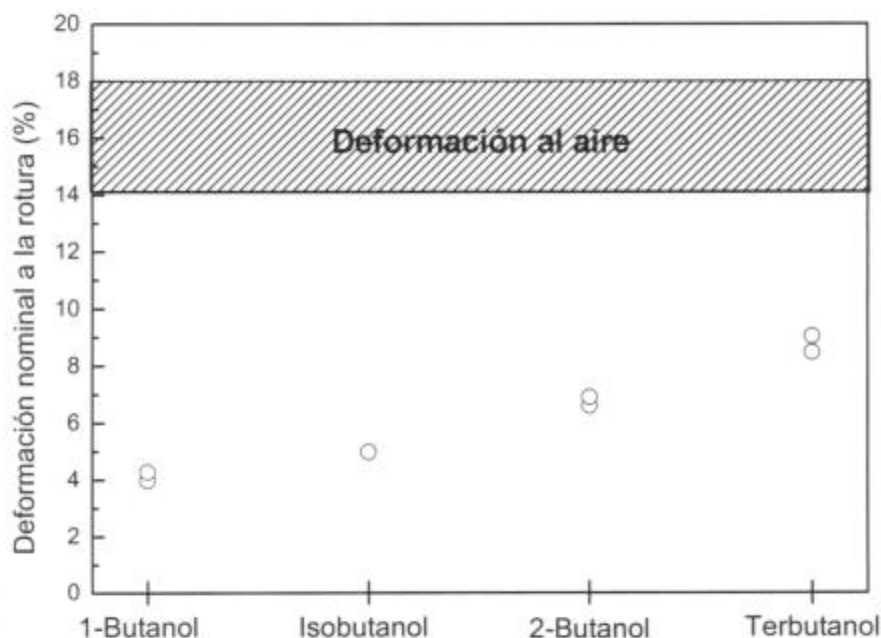


Figura 3.26:  $V_{p_{fractura}}$  de Zircaloy-4 en función del contenido de agua en soluciones de 1-butanol, 1-pentanol y 1-octanol.

### 3.1.3.c. Efecto de la estructura del *n*-alcohol

A efectos de analizar la influencia del tipo de alcohol sobre la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión, se realizaron ensayos de tracción de Zircaloy-4 a velocidad de deformación lenta en soluciones de yodo (10 g/L) en 1-butanol, isobutanol, 2-butanol y terbutanol, siendo los dos primeros alcoholes primarios, el 2-butanol secundario y el terbutanol, terciario.

En las **figuras 3.27** se muestran los resultados de deformación a la rotura para los diferentes alcoholes. Se observa que la deformación a la rotura aumenta al aumentar el grado del alcohol. En todos los casos los valores de deformación a la rotura son menores que los encontrados al aire.

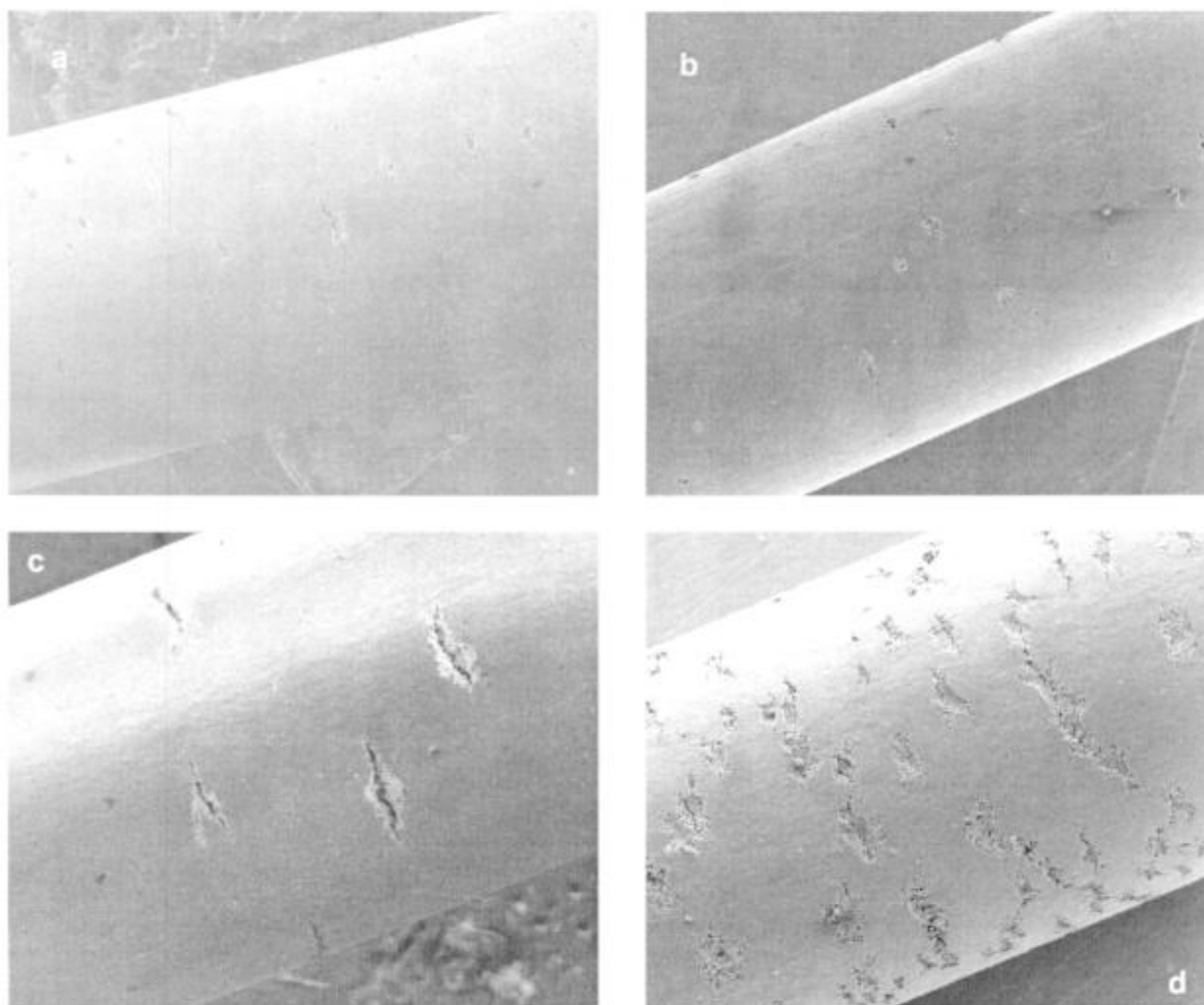


**Figura 3.27:** Deformación a la rotura de Zircaloy-4 en soluciones de 10 g/L de yodo en los diferentes butanoles. En todos los casos los valores son menores que los del material traccionado al aire.

El material resultó susceptible a la corrosión bajo tensión en todas las soluciones estudiadas. La morfología, tanto de la superficie de fractura como de los laterales de los alambres, al ser observados con SEM resultaron similares, con las características encontradas en el resto de los sistemas estudiados. Esto es: fisuras intergranulares en las superficies laterales de los alambres y morfología de fractura con 3 zonas: intergranular, transgranular y dúctil.

---

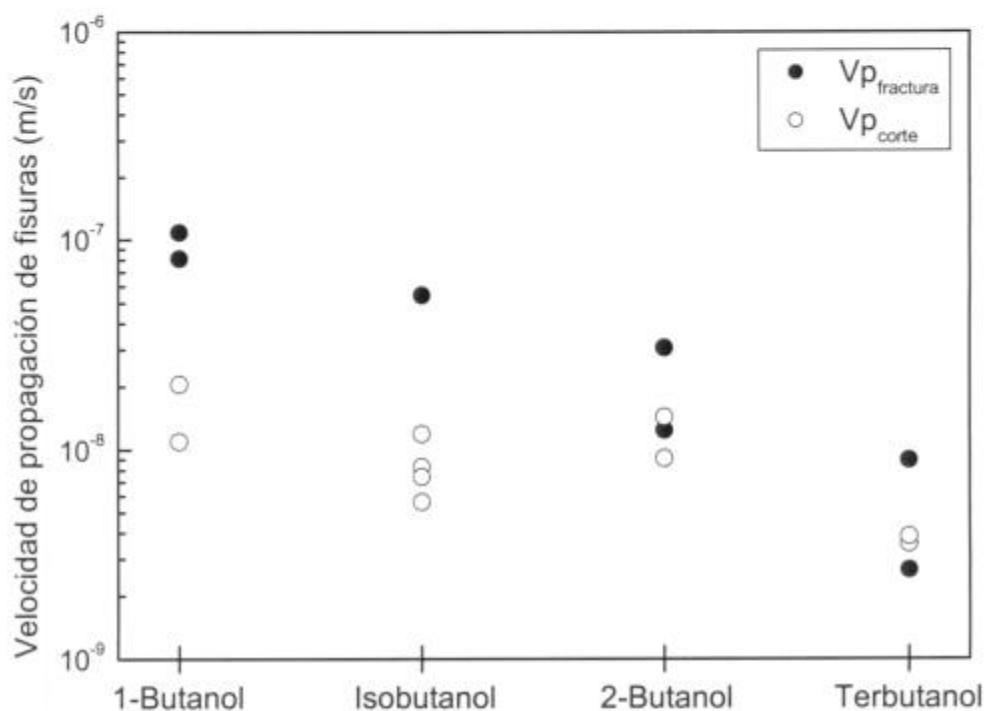
En la **figura 3.28** se observan los laterales de probetas traccionadas en solución de yodo en los diferentes tipos de butanol estudiados. Se observa que en los alcoholes primarios (1-butanol e isobutanol) las características de las fisuras son similares. El Zircaloy-4 traccionado en 2-butanol presenta menos zonas de ataque, de morfología más redondeada, mientras que en terbutanol se observan numerosas zonas de ataque intergranular en toda la probeta, que parecen poco profundas pero extendidas sobre la superficie. Este último tipo de ataque presenta características similares a las observadas en 1-octanol (con tiempos de rotura también similares).



**Figura 3.28:** Superficies laterales de alambres de Zircaloy-4 traccionados en soluciones de 10 g/L de yodo en **a.** 1- Butanol, **b.** Isobutanol, **c.** 2-Butanol y **d.** Terbutanol

Respecto de las superficies de fractura, éstas presentan un aumento del área dúctil al aumentar el grado del alcohol. En los alambres traccionados en terbutanol no se observa zona transgranular.

En la **figura 3.29** se muestran los resultados de velocidad de propagación de fisuras en las diferentes soluciones alcohólicas de yodo. Se observa que la velocidad de propagación de fisuras permanece aproximadamente constante en los alcoholes primarios y en el secundario, con una pequeña disminución al pasar al alcohol terciario.



**Figura 3.29:** Velocidad de propagación de fisuras para los diferentes tipos de butanol: primario (1-butanol y isobutanol), secundario (2-butanol) y terciario (terbutanol)

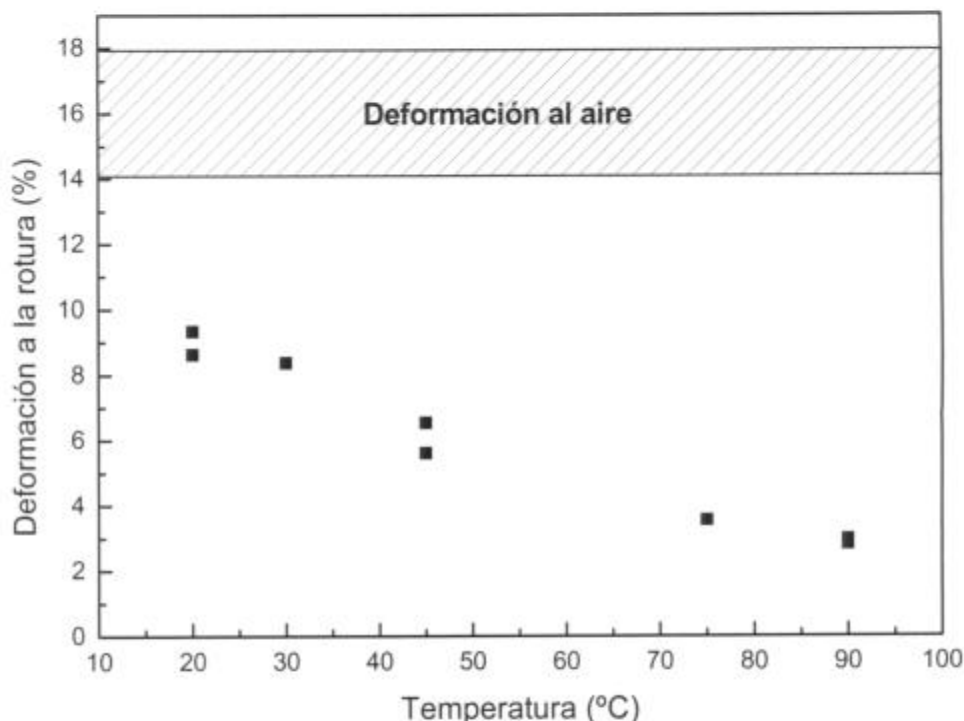
### 3.1.3.d. Efecto de la temperatura

Para estudiar el efecto de la temperatura sobre la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión del Zircaloy-4 en soluciones alcohólicas de yodo, debió seleccionarse un alcohol que posea un alto punto de ebullición (porque este valor determinará la máxima temperatura a ensayar), que a temperatura ambiente genere tiempos de fractura lo suficientemente altos como para que frente a la posibilidad de que este valor disminuya con la temperatura, puedan determinarse los tiempos de fractura con poco error, y que produzca sobre el material la fractura típica que presente los tres tipos de morfología de propagación de fisuras (intergranular, transgranular y dúctil). Debido a ello se seleccionó el 1-butanol, ya que posee alto

---

punto de ebullición (117,7°C), tiempos de fractura del Zircaloy-4 altos a temperatura ambiente en soluciones con 10 g/L de yodo (del orden de 300 minutos) y posibilidad de encontrar los tres tipos de morfología sobre la superficie de fractura.

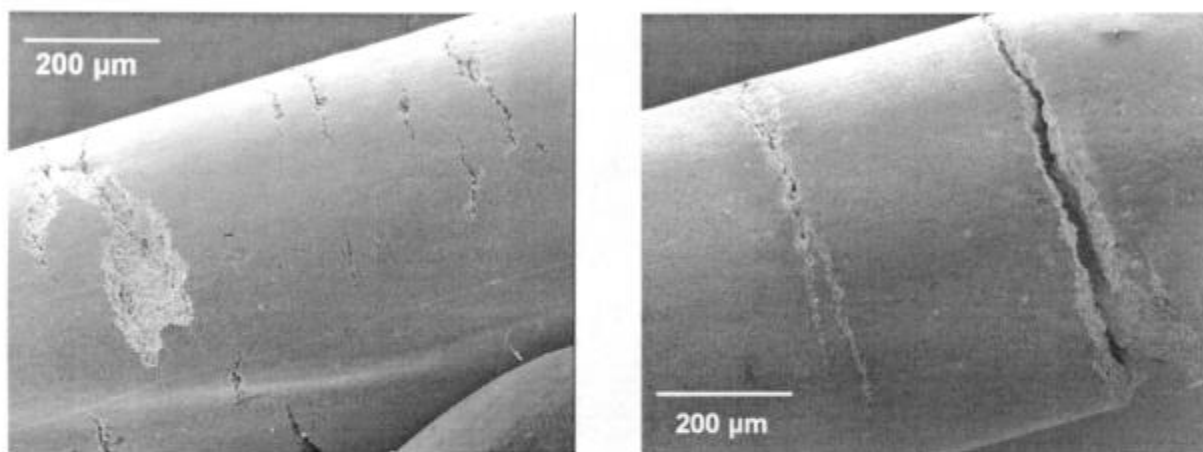
En la **figura 3.30** se muestran los resultados de deformación a la rotura para todo el rango de temperatura estudiado (entre 20 y 90°C). Se observa una disminución continua del valor de deformación a la rotura al aumentar la temperatura.



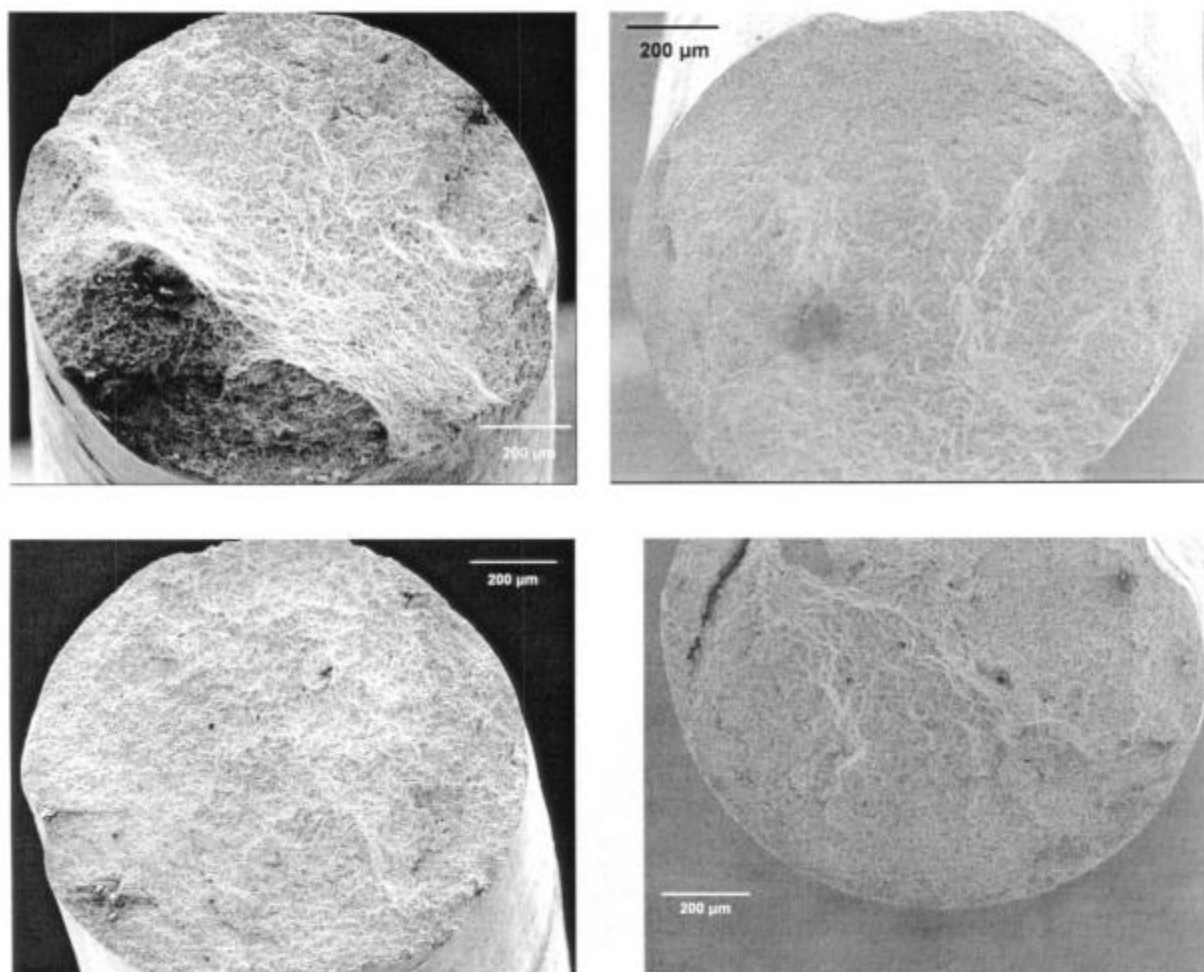
**Figura 3.30:** Deformación a la rotura de Zircaloy-4 en solución de 10 g/L de yodo en 1-butanol, en función de la temperatura.

Al observar las probetas en SEM se encontraron evidencias de corrosión bajo tensión en todos los casos. Todas las fisuras observadas en la superficie lateral son de tipo intergranular. Como ejemplo, en la **figura 3.31** se muestra la superficie lateral de una probeta de Zircaloy-4 traccionada en 1-butanol a 30°C y 75°C.

Respecto de las superficies de fractura, todas las probetas presentan las tres zonas características del fenómeno de corrosión bajo tensión del Zircaloy-4 en este tipo de medios: 1) intergranular, 2) transgranular, 3) dúctil (**figura 3.32**).



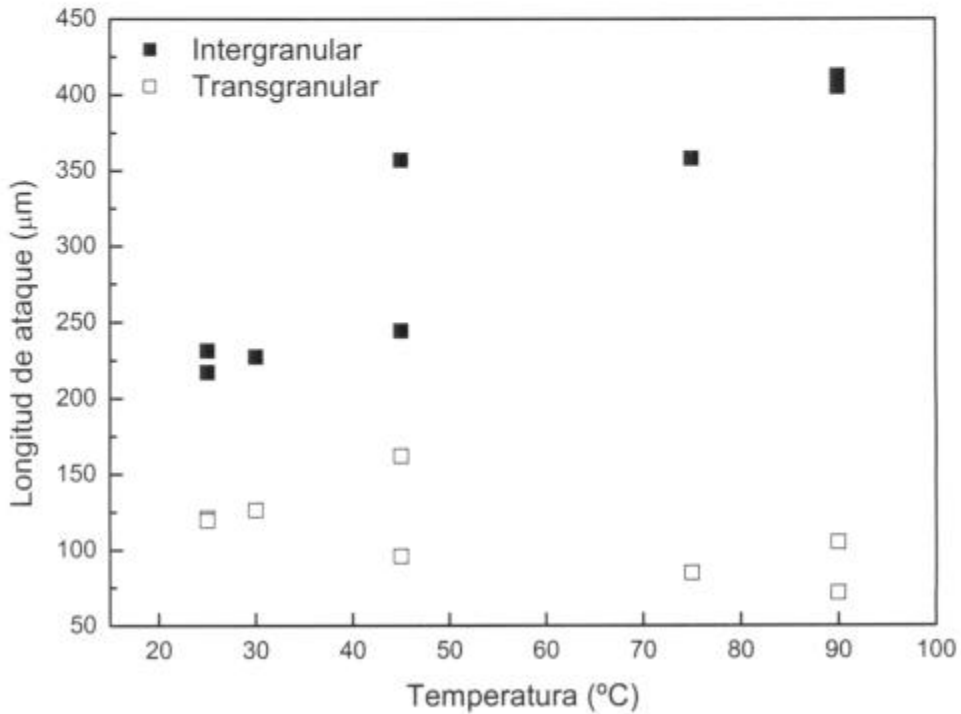
**Figura 3.31:** Superficie lateral de un alambre de Zircaloy-4 traccionado en 1-butanol a a) 30°C, y b) 75°C, donde se observan fisuras intergranulares.



**Figura 3.32:** Superficies de fractura de Zircaloy-4 traccionado en solución de 10 g/L de yodo en 1-butanol a: a) Temperatura ambiente, b) 45°C, c) 75° C y d) 90°C. En todos los casos se observan las tres zonas de fractura: intergranular, transgranular y dúctil.

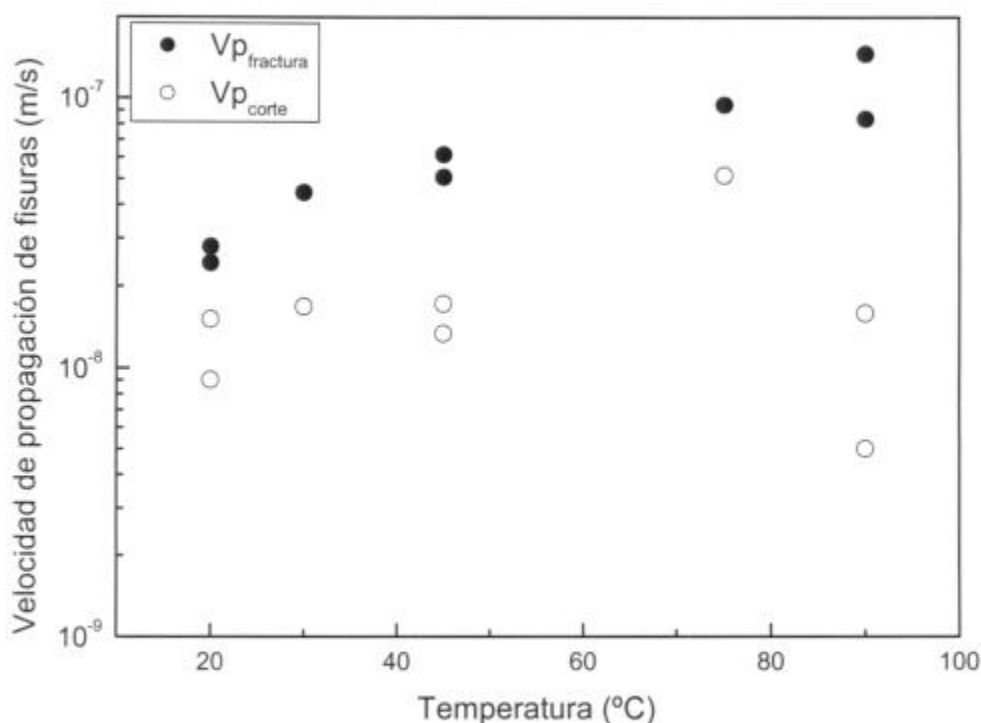
---

La longitud de la zona intergranular aumenta al aumentar la temperatura, mientras que la de la zona transgranular permanece aproximadamente constante, como queda en evidencia en la **figura 3.33**.



**Figura 3.33:** Longitud de la zona intergranular y transgranular de fisuras, respecto de la temperatura de ensayo.

En la **figura 3.34** se muestran los resultados de la velocidad de propagación de fisuras en función de la temperatura de ensayo. Se observa que la velocidad de propagación aumenta casi un orden de magnitud al aumentar la temperatura de ensayo de 20 a 90°C.



**Figura 3.34:** Velocidad de propagación de fisuras ( $V_{p_{frac}}$  y  $V_{p_{corte}}$ ) en función de la temperatura.

### 3.2 Ensayos estáticos

Dado que todas las fisuras observadas sobre los laterales de las probetas traccionadas fueron de tipo intergranular, se planteó como objetivo determinar si este tipo de ataque se produce también en ausencia de tensiones. Es por eso que se realizó un estudio sistemático del ataque intergranular en ausencia de tensiones en las mismas soluciones de yodo en metanol y 1-propanol en las que se realizaron ensayos de tracción con diferentes contenidos de agua.

Las probetas fueron sumergidas en las diferentes soluciones, con tiempos de exposición variando entre 30 min y 300 h. Las probetas atacadas fueron enjuagadas con etanol en ultrasonido para eliminar el yodo presente sobre la superficie, y observadas mediante SEM. Luego fueron incluidas metalográficamente y pulidas hasta el diámetro. Se encontró ataque intergranular en todas las soluciones en las que los ensayos de tracción evidenciaron corrosión bajo tensión.

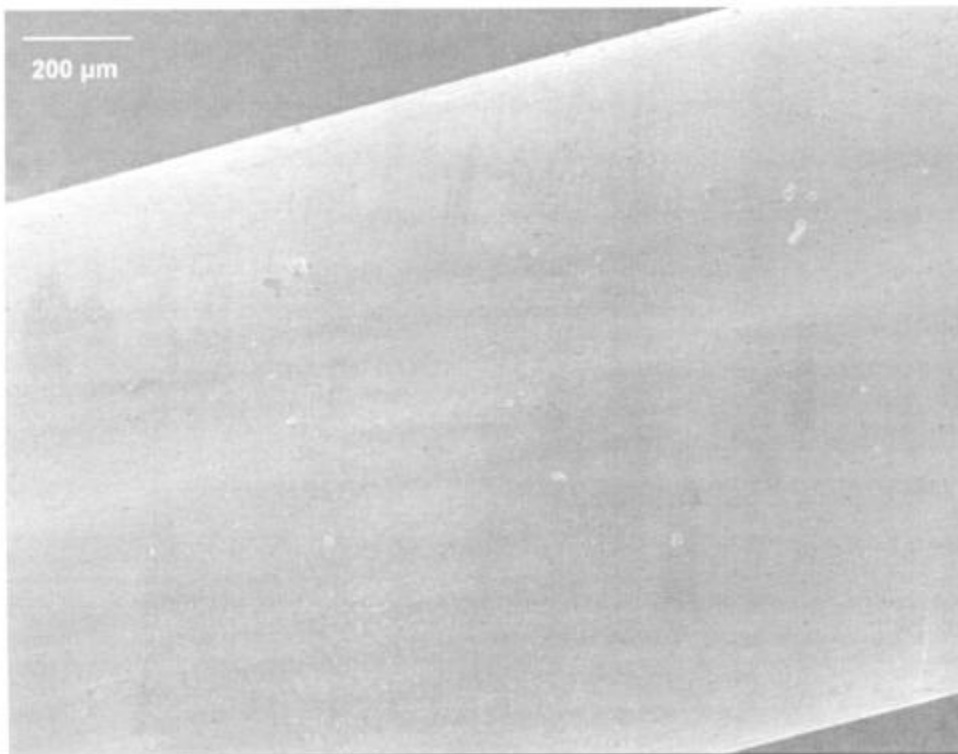
Mediante la observación por SEM a bajos aumentos (<100 x), no es posible determinar la presencia de ataque intergranular, excepto en algunos casos, ya que

---

sólo se observan pequeños pits, que, al aumentar la magnificación ( $> 800x$ ), se ve que corresponden a zonas de ataque intergranular, muchas veces extendido a apenas uno o dos granos. En la zona adyacente a estos pequeños sitios atacados se observan los límites de grano bien diferenciados, ya que aparecen más oscuros como consecuencia del ataque intergranular (**figura 3.35**).

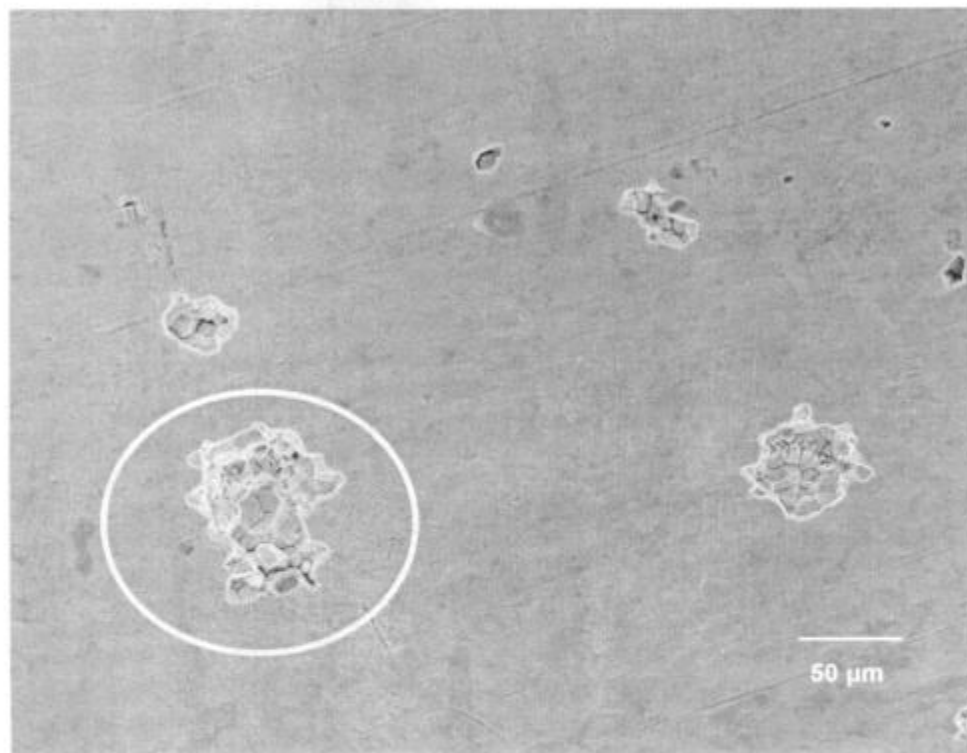
En los pocos casos en los que los sitios atacados son observables a bajos aumentos, su forma es semiesférica y la morfología de ataque encontrada es de tipo intergranular. En estos casos se pueden distinguir granos atacados en la superficie, y otros sin atacar en las capas más profundas (**figuras 3.36 y 3.37**).

Al aplicar pequeñas tensiones luego de la exposición a las soluciones de yodo a los alambres atacados (por ejemplo, durante el manipuleo en el montaje de las probetas para la observación por SEM), éstos se "desgrananan" fácilmente. En la **figura 3.38** se muestra el detalle de un alambre en el cual ha ocurrido este desgranamiento, quedando en evidencia la naturaleza intergranular del ataque corrosivo. Es notable el hecho de que previo a la aplicación de estas pequeñas tensiones, no era observable en la probeta indicio alguno de ataque corrosivo, siendo que el grado de avance del fenómeno, como se puede observar en las figuras, es tan avanzado (el diámetro remanente es de apenas unos  $500 \mu\text{m}$ ).

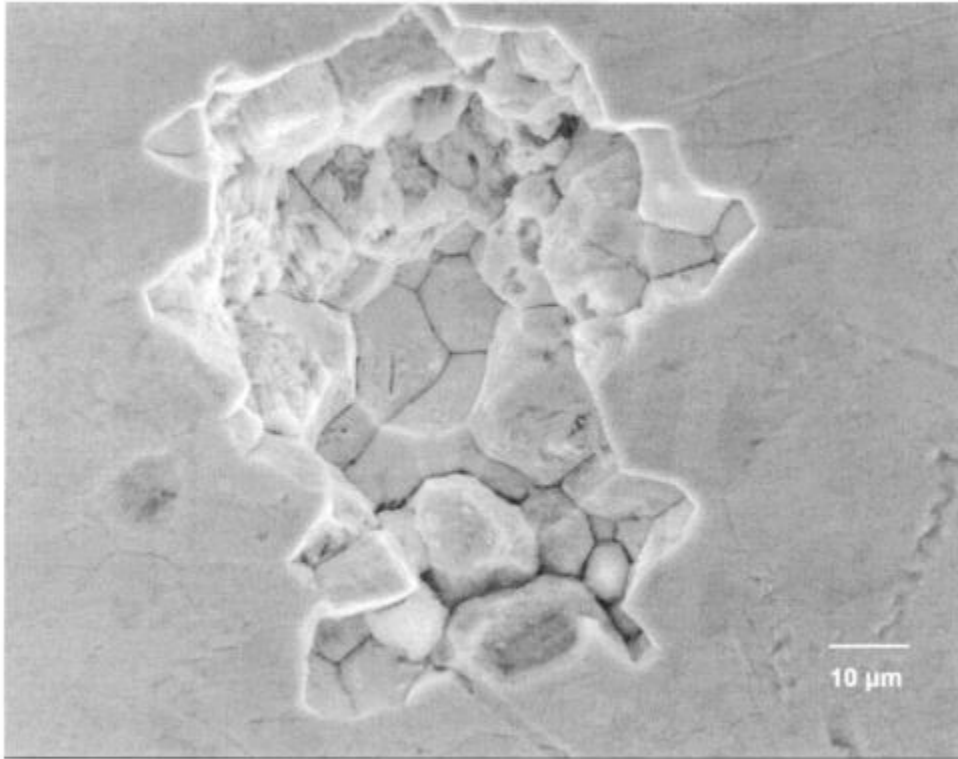




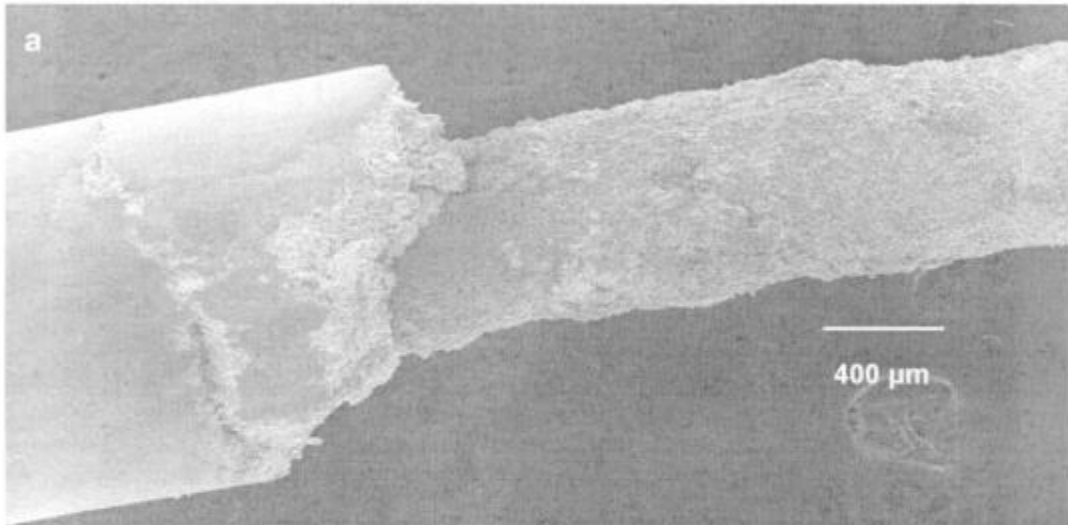
**Figura 3.35:** Superficie lateral de Zircaloy-4 luego de ser sumergido en solución de 10 g/L de yodo en metanol durante 8 h. En **a)** apenas se distinguen pequeños pits (puntos oscuros). **b)** es un detalle de algunos de esos pits, que resultan ser zonas con ataque intergranular. También se distinguen los bordes de grano.



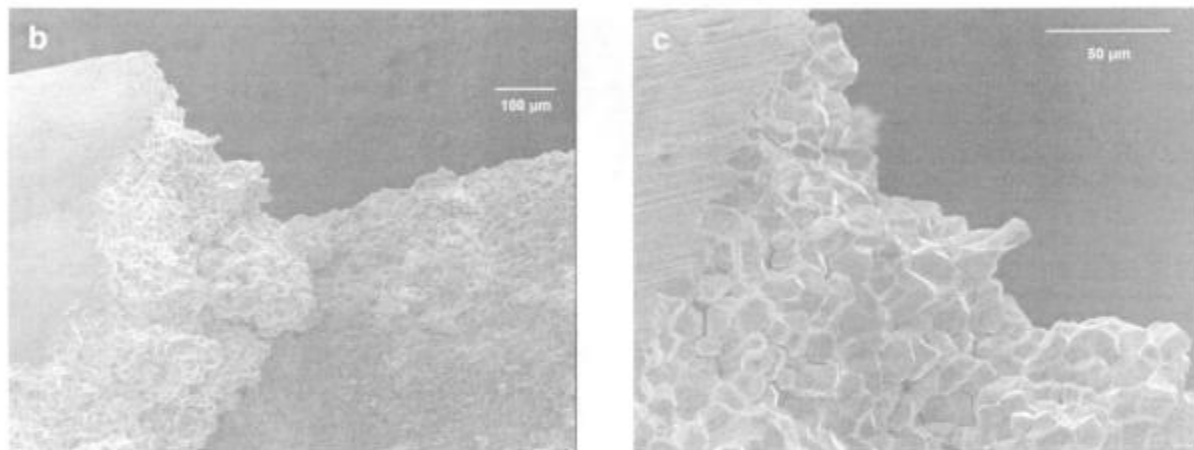
**Figura 3.36:** Detalle de zonas atacadas en una probeta de Zircaloy-4 luego de ser sumergido en solución de 10 g/L de yodo en metanol durante 3 h. El ataque en todos los casos es intergranular, y la geometría de los sitios es semiesférica.



**Figura 3.37:** Detalle de uno de los sitios atacados que se observan en la figura anterior. Se pueden distinguir granos que sufrieron ataque, cerca de la superficie, y en el interior, granos sin atacar.

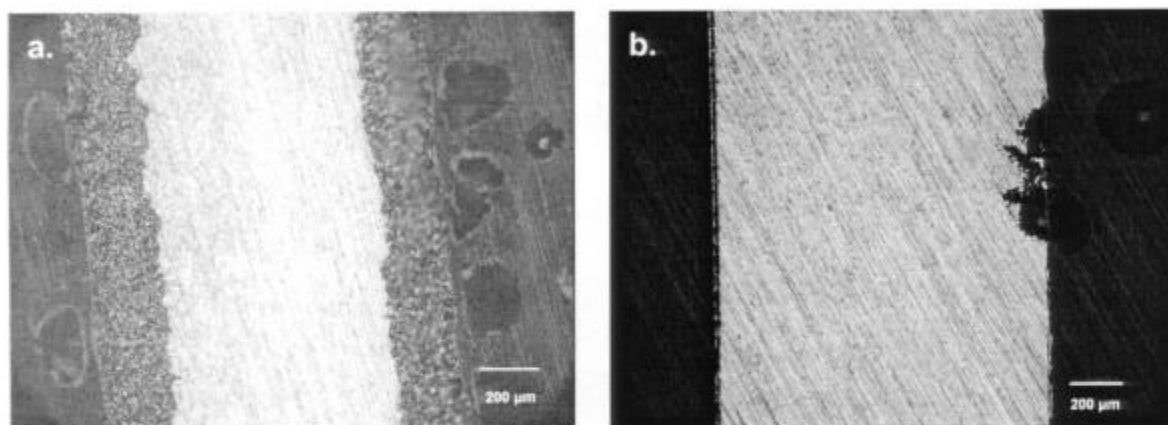


**Figura 3.38 a.** Probeta de Zircaloy-4 luego de ser sumergidas 8 h. en solución de 10 g/L de yodo en metanol. Una pequeña tensión aplicada provocó el “desgranamiento”, que dejó en evidencia el intenso ataque intergranular.



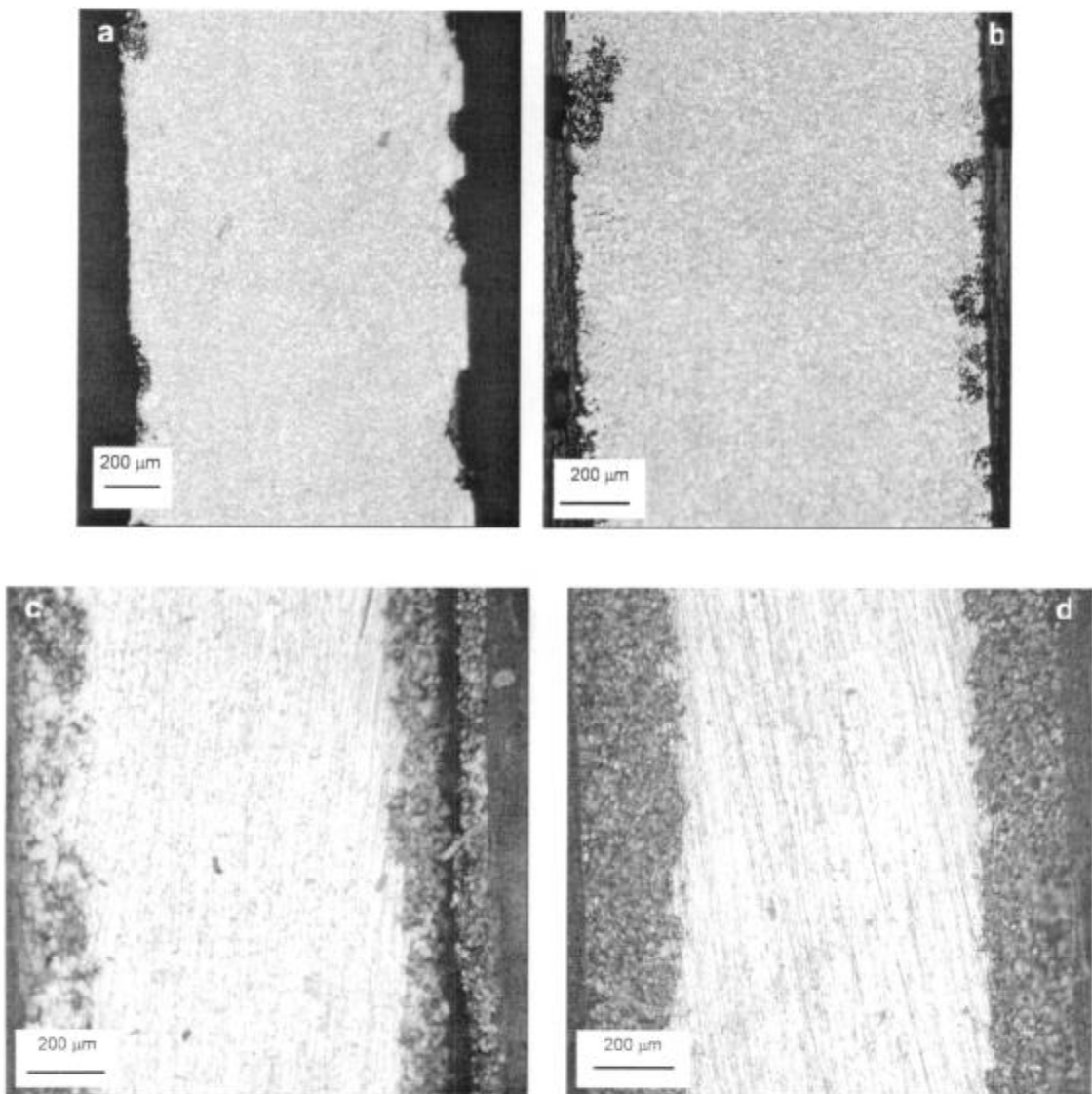
**Figura 3.38 b y c:** Detalles de la probeta de la figura anterior, donde queda en evidencia la naturaleza intergranular del fenómeno de corrosión en ausencia de tensiones.

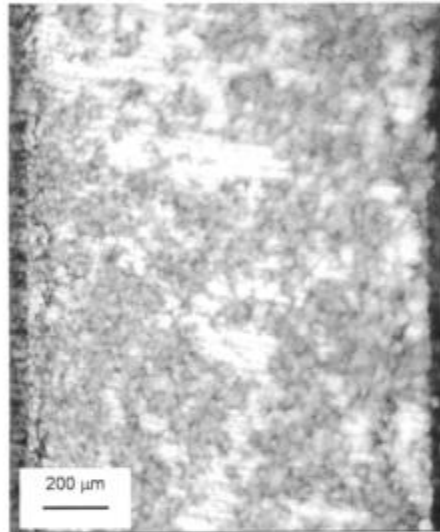
Las probetas fueron incluidas metalográficamente y observadas en corte mediante microscopía óptica. Para las soluciones más agresivas (aquellas con menor contenido de agua), el ataque intergranular se presenta como un frente de avance continuo aproximadamente uniforme a lo largo de la probeta (**figura 3.39 a**). Para el resto de las soluciones, las zonas atacadas poseen geometría semiesférica y tamaño variable, aumentando esta variabilidad con el contenido de agua (**figura 3.39 b**). Con el aumento del contenido de agua, también disminuye el número de sitios atacados, lo cual sugiere una menor cantidad de sitios de iniciación del ataque intergranular.



**Figura 3.39:** Corte metalográfico de Zircaloy-4 expuestos durante 5 h. a soluciones de 10g/l de yodo en **a)** Metanol y **b)** Metanol + 5 % de agua. Se observa diferencia en la forma de los sitios atacados. En el primer caso se trata de un frente continuo en toda la probeta, mientras que en el segundo se observan sitios aislados, de forma semiesférica.

A modo de ejemplo, se muestra la secuencia de ataque intergranular vs. tiempo para probetas sumergidas en solución de 10 g/L de yodo en metanol (**Figura 3.40**). En ella se puede observar cómo al aumentar el tiempo de exposición a la solución el ataque intergranular avanza como un frente continuo, hasta que luego de permanecer sumergidas durante 8 hs, el ataque intergranular cubre todo el diámetro de la probeta. Para las soluciones con mayor contenido de agua, la secuencia de profundidad de avance de ataque intergranular en función del tiempo comienza a ser más difícil de determinar, debido al aumento en la dispersión a la profundidad de los diferentes sitios atacados que se encuentran en una misma probeta.

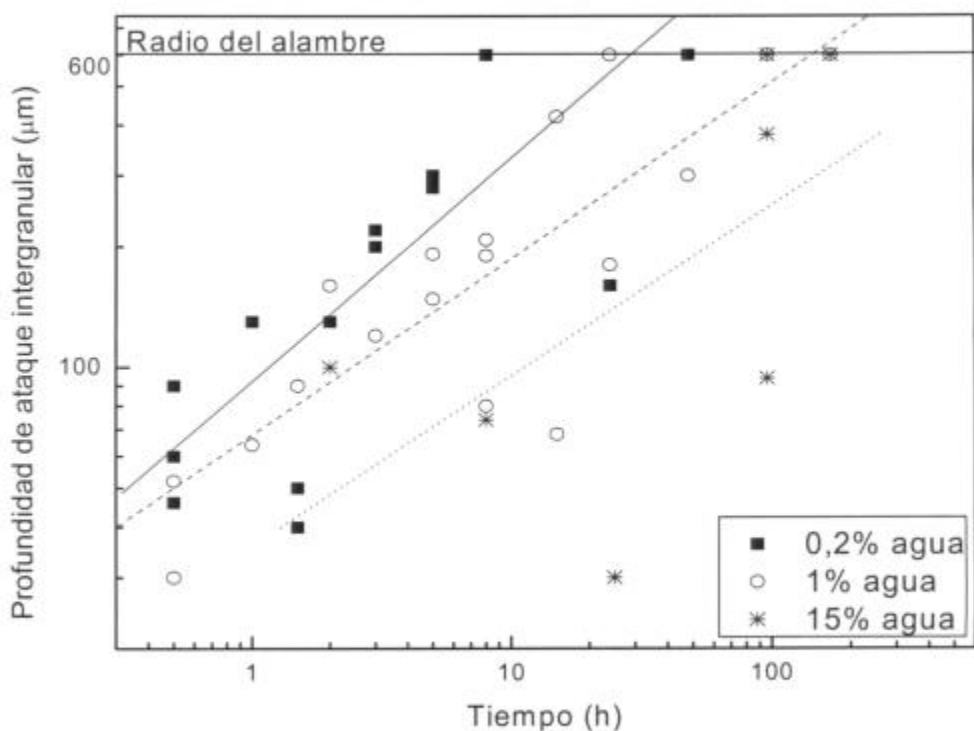




**Figura 3.40:** Corte metalográfico de alambres de Zircaloy-4 expuestos a solución de 10 g/L de yodo en metanol durante **a)** 30 min., **b)** 2h, **c)** 3h, **d)** 5h, **e)** 8h.

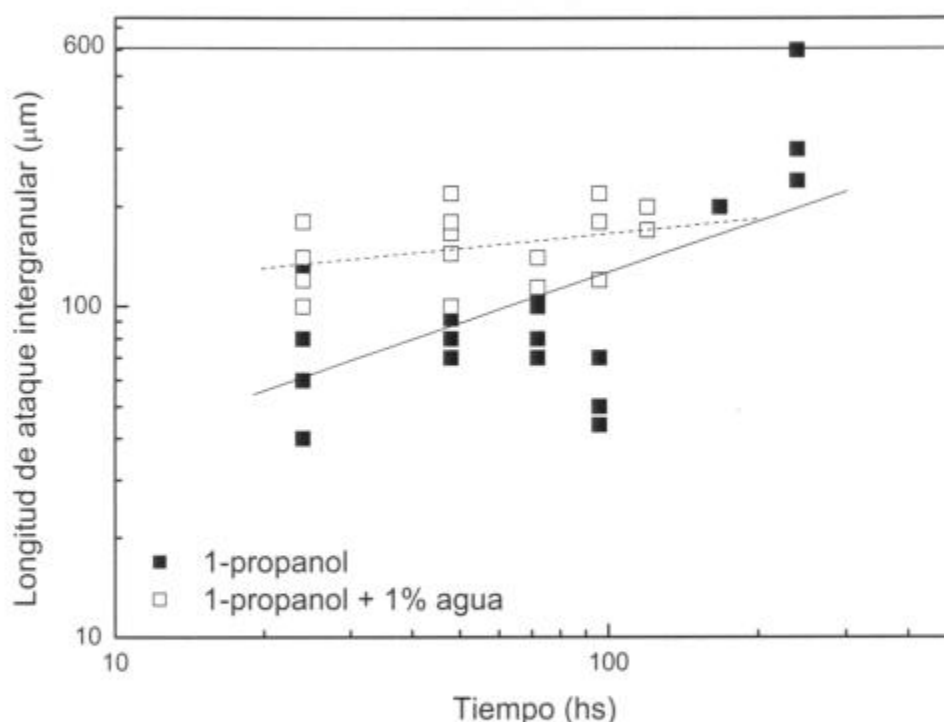
Con el objeto de cuantificar la susceptibilidad al ataque intergranular, luego de incluir y pulir las muestras, se midió sobre el corte la profundidad de avance de ataque intergranular en función del tiempo de exposición. La alta dispersión de los resultados, sobre todo en las soluciones con contenidos de agua elevados, requirió que fueran necesarios varios ensayos por condición.

La **figura 3.41** muestra la profundidad de ataque intergranular en función del tiempo para Zircaloy-4 en soluciones metanólicas de yodo. En todos los casos se encontró que el Zircaloy-4 sufre ataque intergranular. En la figura 5 sólo se muestran, por simplicidad, los resultados obtenidos en las soluciones con contenidos de agua iguales a 0,2; 1 y 15 %, siendo el comportamiento en las restantes soluciones similar.



**Figura 3.41:** Profundidad de ataque intergranular en función del tiempo para Zircaloy-4 en soluciones de yodo en metanol con diferentes contenidos de agua.

En la **figura 3.42** se muestran los resultados obtenidos para soluciones de 1-propanol. En este solvente el comportamiento observado es similar a los anteriores, pero el tiempo para el cual se observa el primer sitio atacado es mayor y la velocidad de avance del ataque intergranular menor que en soluciones metanólicas con igual contenido de agua. Asimismo, la dispersión de tamaño de los sitios atacados es mayor para un tiempo dado, mientras que la morfología es en todos los casos semiesférica incluso para los menores contenidos de agua. Para contenidos de agua mayores a 10% no se observó evidencia de ataque intergranular luego de 300 horas de exposición.



**Figura 3.42:** Profundidad de ataque intergranular en función del tiempo para Zircaloy-4 en soluciones de yodo en 1-propanol con diferentes contenidos de agua.

### 3.3 Curvas de polarización

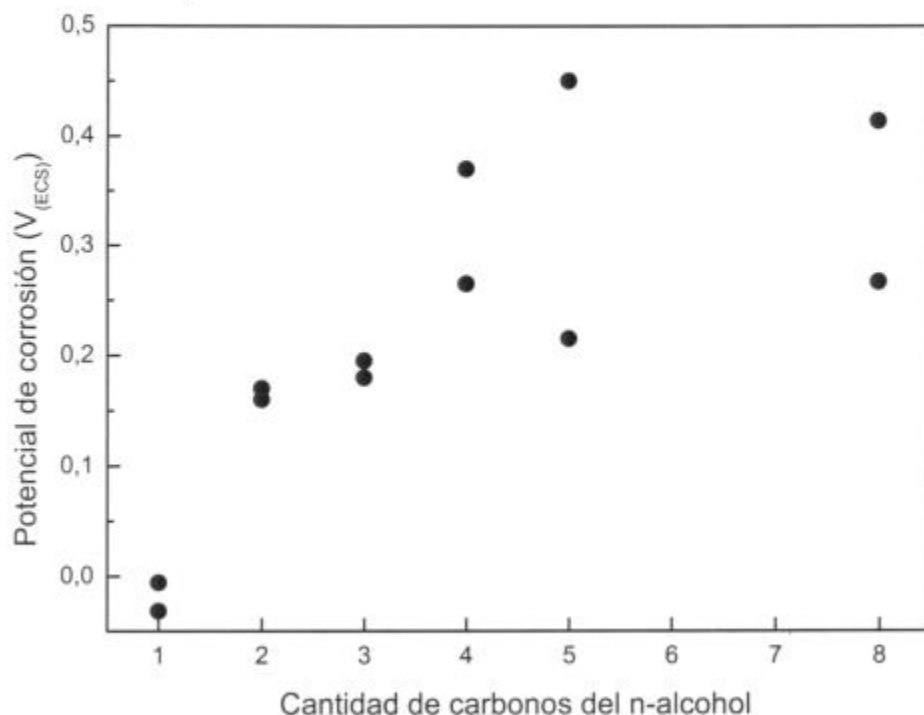
Con el objetivo de determinar el comportamiento electroquímico de los sistemas estudiados, se trazaron curvas de polarización potenciodinámicas en las mismas soluciones que las empleadas en los ensayos de tracción.

#### 3.3.1 Efecto del peso molecular

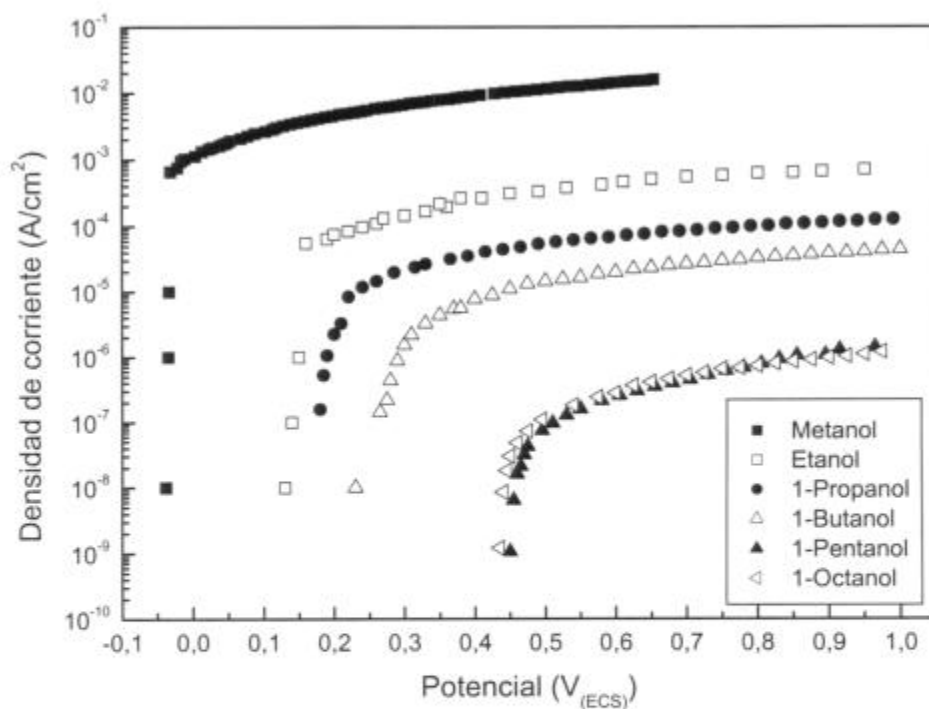
Se realizaron curvas de polarización de Zircaloy-4 en solución de 10 g/L de yodo en metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol, 1-pentanol y 1-octanol. La **figura 3.43** muestra los valores obtenidos para el potencial de corrosión en función de la cantidad de carbonos del n-alcohol. Al aumentar el peso molecular del n-alcohol, el potencial de corrosión aumenta y lo mismo ocurre con la dispersión de los resultados.

En la **figura 3.44** se muestran algunas de las curvas de polarización obtenidas. Se observa cómo al aumentar el peso molecular del alcohol disminuye la

densidad de corriente, variando entre la solución de metanol y la de 1-octanol en casi 5 órdenes de magnitud.



**Figura 3.42:** Potencial de corrosión en función de la cantidad de átomos de carbono del n-alcohol.

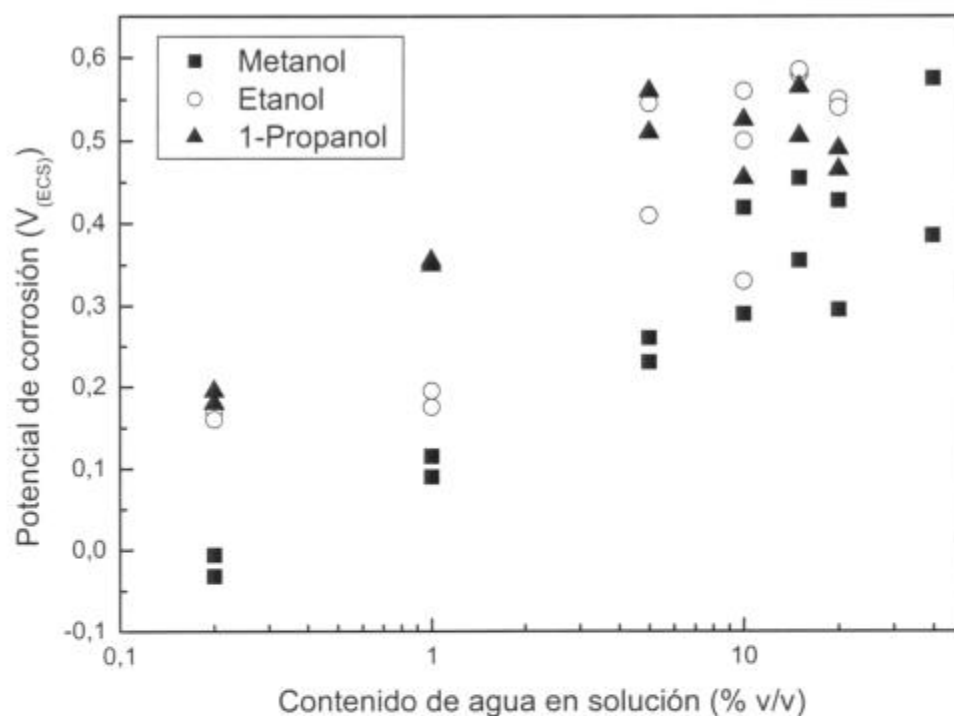


**Figura 3.43:** Curvas de polarización potenciodinámicas de Zircaloy-4 en soluciones de yodo en los diferentes n-alcoholes estudiados.

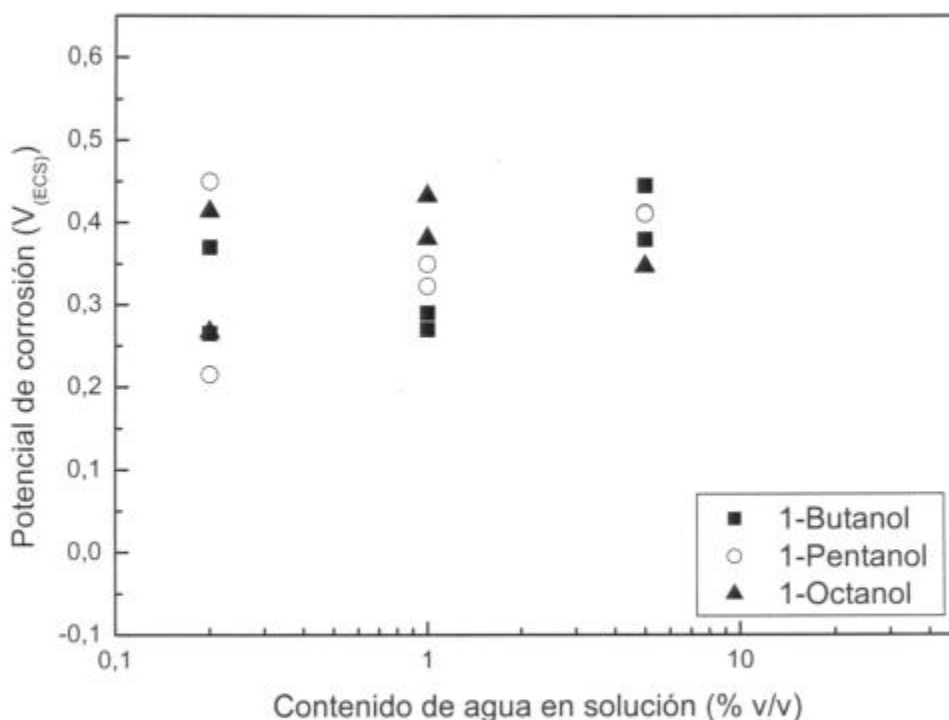
### 3.3.2 Efecto del contenido de agua

Para determinar la influencia del contenido de agua en solución sobre el comportamiento electroquímico del Zircaloy-4 se trazaron curvas de polarización en las mismas soluciones en las que se hicieron ensayos de tracción.

En las **figuras 3.44 y 3.45** se muestran los potenciales de corrosión en todos los sistemas estudiados en función del contenido de agua en solución. En todos los casos se observa un aumento en el potencial de corrosión al aumentar el contenido de agua. El efecto del contenido de agua sobre el potencial de corrosión es mayor en las soluciones de metanol, donde la diferencia entre la solución anhidra y la de 40% de agua es de 0,4 Volts. Es de destacar que, al aumentar el contenido de agua aumenta la dispersión en los resultados. Para las soluciones de 1-butanol, 1-pentanol y 1-octanol, el potencial de corrosión es casi constante en el rango de contenidos de agua en el que se observa susceptibilidad del material a la corrosión bajo tensión.

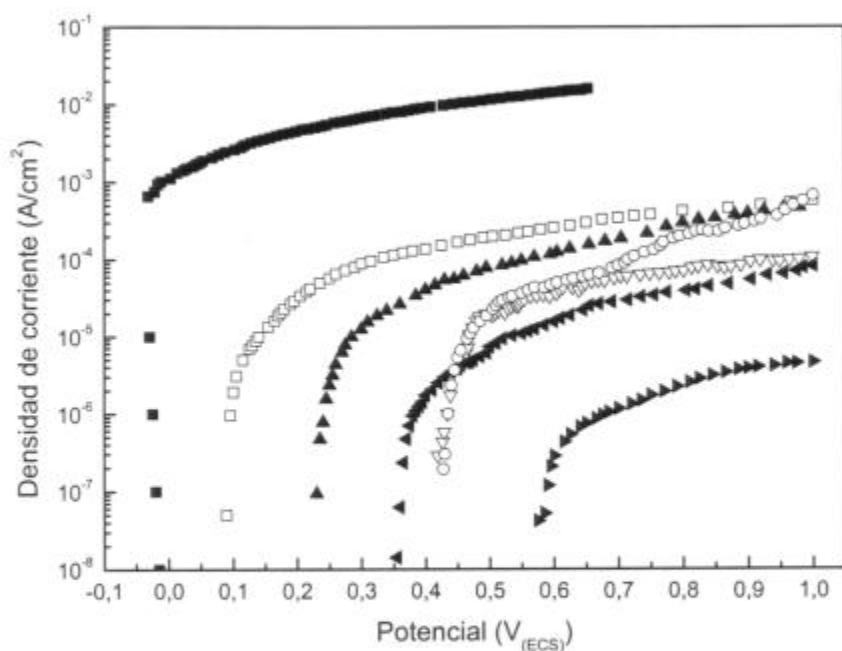


**Figura 3.44:** Potencial de corrosión en función del contenido de agua en soluciones de yodo en metanol, etanol y 1-propanol.



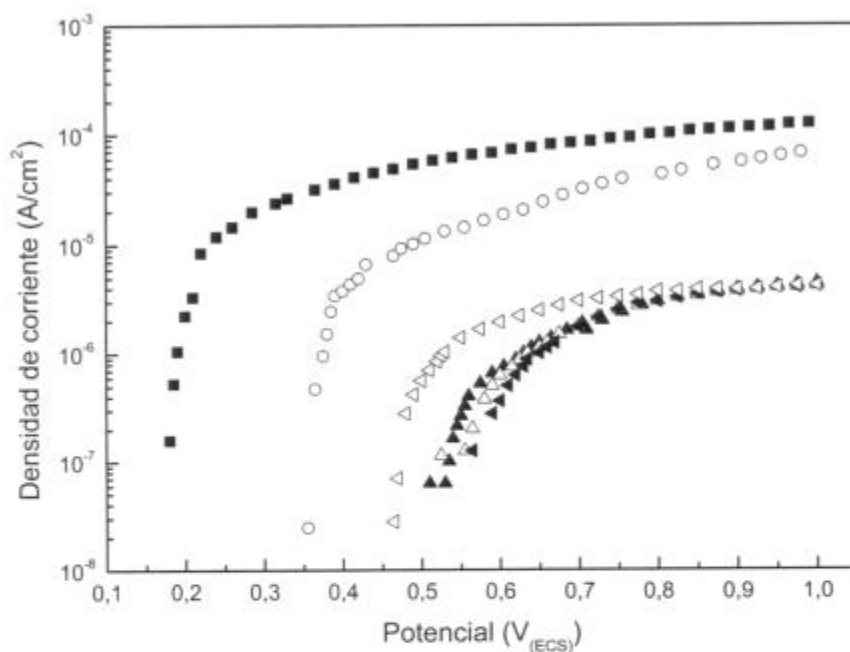
**Figura 3.45:** Potencial de corrosión en función del contenido de agua en soluciones de yodo en 1-butanol, 1-pentanol y 1-octanol.

En la **figura 3.46** se muestran las curvas de polarización para las soluciones de yodo en metanol con diferentes contenidos de agua, mientras que en las **figuras 3.47** y **3.48** se muestran las mismas curvas obtenidas en las soluciones de 1-propanol y 1-pentanol, respectivamente. Se observa que en cada uno de los sistemas, al aumentar el contenido de agua disminuye la densidad de corriente. Esta disminución es más notable en las soluciones de metanol, ya que entre la solución anhidra y la que contiene 1% de agua la diferencia es de más de un orden de magnitud en todo el rango de potenciales estudiado, mientras que la diferencia entre la solución anhidra y la de 40% de agua es de más de 5 ordenes de magnitud. Para las soluciones de 1-propanol, la disminución en la densidad de corriente con el contenido de agua es menor (algo más de 2 órdenes de magnitud entre las soluciones con 0 y 20 % de agua), mientras que en las de 1-pentanol esta diferencia es aún menor, superponiéndose incluso la solución de 1% de agua con la solución anhidra.



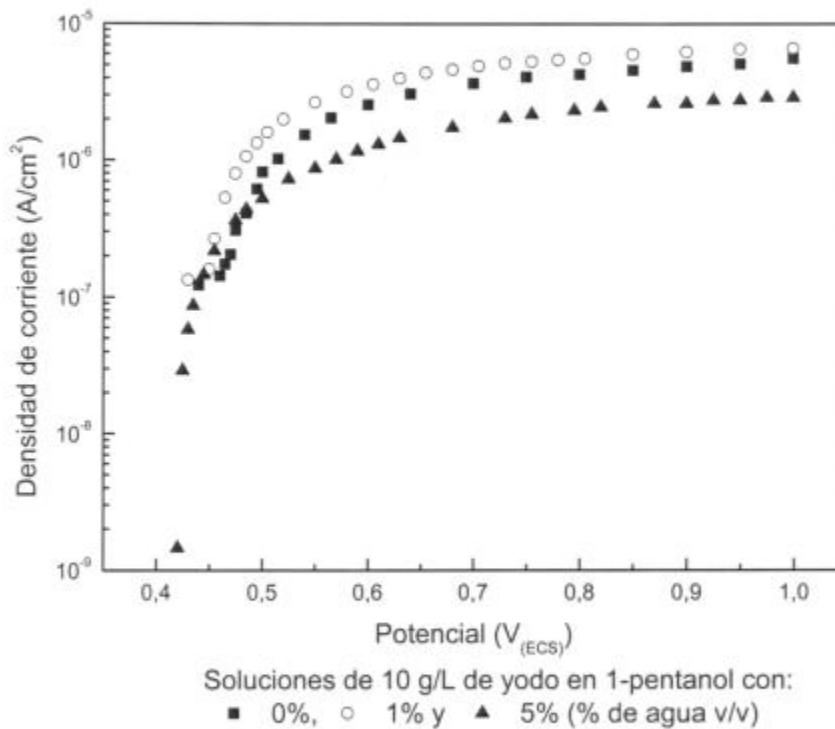
Soluciones de 10 g/L de yodo en Metanol con: ■ 0%, □ 1%,  
 ▲ 5%, ▽ 10%, ◀ 15%, ○ 20%, ▶ 40% (% v/v de agua)

**Figura 3.46:** curvas de polarización potenciodinámicas de Zircaloy-4 en soluciones de yodo en metanol con diferentes contenidos de agua.



Soluciones de 10 g/L de yodo en 1-Propanol con: ■ 0%, ○ 1%,  
 ▲ 5%, ▽ 10%, ◀ 15% y ◁ 20% (% de agua v/v)

**Figura 3.47:** curvas de polarización potenciodinámicas de Zircaloy-4 en soluciones de yodo en 1-propanol con diferentes contenidos de agua.



**Figura 3.48:** curvas de polarización potenciodinámicas de Zircaloy-4 en soluciones de yodo en 1-octanol con diferentes contenidos de agua.

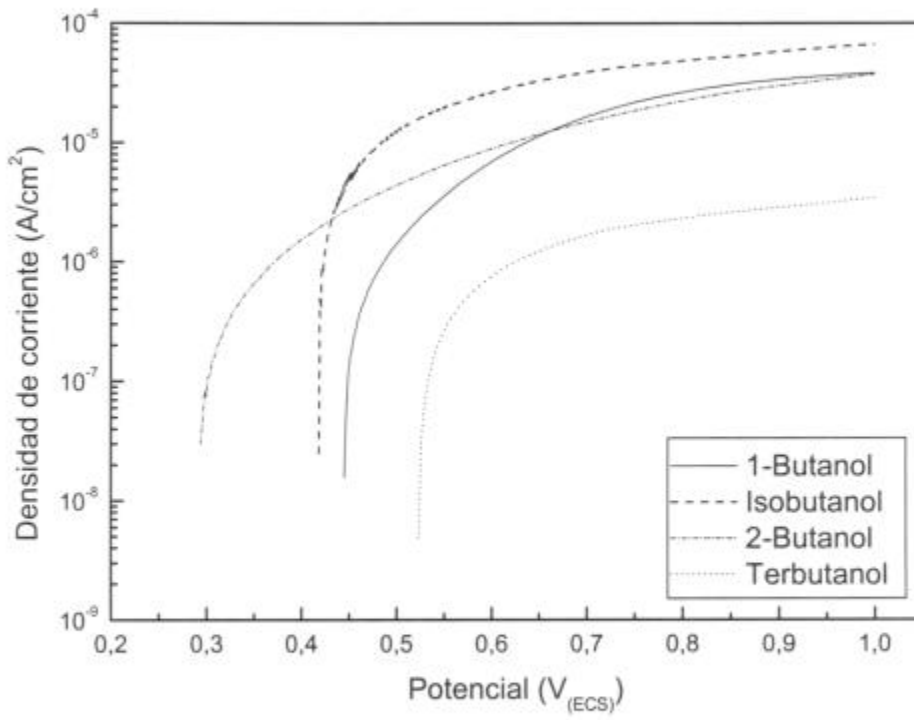
Tanto de las curvas de polarización como del análisis del potencial de corrosión, se puede observar que al aumentar el peso molecular del n-alcohol, el contenido de agua en solución tiene menos influencia sobre el comportamiento electroquímico del sistema.

### 3.3.3 Efecto del tipo de alcohol

Se realizaron curvas de polarización en distintos tipos de alcohol: 1-butanol e isobutanol (primarios), 2-butanol (secundario) y terbutanol (terciario).

El potencial de corrosión presenta alta dispersión, pero su valor medio permanece constante para las diferentes soluciones alcohólicas.

En la **figura 3.49** se muestran las curvas de polarización obtenidas. Se puede observar que las densidades de corriente son del mismo orden para los alcoholes primarios y el secundario, mientras que para el terciario los valores son menores en un orden de magnitud.



**Figura 3.49:** curvas de polarización potenciodinámicas de Zircaloy-4 en soluciones de yodo en 1-butanol, isobutanol, 2-butanol y terbutanol.

---

## CAPÍTULO 4

### DISCUSIÓN

#### 4.1 Corrosión bajo tensión de Zircaloy-4 en soluciones de yodo en alcoholes

En los ensayos de tracción realizados en los alcoholes puros, la fractura de tipo dúctil (de idénticas características que la obtenida en aire) es prueba de que el material no es susceptible a la corrosión bajo tensión en este tipo de medios. Esto confirma lo reportado por otros autores [61, 62, 98, 99]. En los primeros trabajos sobre corrosión bajo tensión en alcoholes [78,100], se había reportado fisuración intergranular de especímenes de zirconio en metanol puro. Sin embargo, dado que trazas de halógenos presentes son capaces de inducir corrosión bajo tensión [88], es probable que la presencia de fisuras en estos primeros estudios se deba a contaminación del alcohol utilizado.

Por otra parte, cuando los ensayos de tracción se realizaron en soluciones alcohólicas de yodo, la fractura de los especímenes resultó ser de tipo frágil, lo cual es evidencia de corrosión bajo tensión. La morfología encontrada en las micrografías tomadas con SEM es de tipo mixta: inicio intergranular, propagación transgranular y ruptura final de tipo dúctil, excepto para 1-octanol, donde no se observa la zona transgranular.

Luego, una primera conclusión que podemos obtener es que el yodo es el responsable del fenómeno de corrosión bajo tensión de Zircaloy-4 en las soluciones de yodo en alcoholes.

Es sabido que tanto el circonio como el Zircaloy-4 se encuentran protegidos por una capa de óxido ( $ZrO_2$ ) pasivante que los hace inmunes a la corrosión en numerosos medios. Por lo tanto, para inducir corrosión bajo tensión en aleaciones de zirconio es necesario generar una discontinuidad en el film pasivo que protege al metal. En soluciones acuosas de halogenuros, por ejemplo, la ruptura de este film se logra aplicando potenciales mayores al potencial de picado del material [22]. En

---

cambio, en el caso de las soluciones utilizadas en este trabajo, la ruptura del film pasivo se produce por un efecto químico del yodo presente en solución.

Dada la importancia de la reactividad del yodo presente en solución, es necesario explicar bajo qué forma se encuentra el mismo en las soluciones alcohólicas.

Lachman estudió la naturaleza de las soluciones de yodo en distintos solventes [100] y determinó que el color de estas soluciones varía con la naturaleza del mismo. En hidrocarburos alifáticos y tetracloruro de carbono, el yodo forma soluciones de color violeta, mientras que en alcoholes, cetonas, éteres y benceno, el color de las soluciones es marrón.

La solubilidad de yodo, el calor de formación de la solución y la reactividad química son mayores en las soluciones marrones que en las violeta. Las soluciones marrones se tornan violeta al ser calentadas y retornan a su color original al enfriarse [101]. Si bien el peso molecular del yodo en los dos tipos de solución corresponde a la molécula biatómica  $I_2$ , se observa un decrecimiento anormal en el punto de fusión cuando se agrega una pequeña cantidad de solvente formador de soluciones marrones a una solución de color violeta. Esto fue determinado por Hildebrand y Glascock en 1909 [102], y los llevó a postular que en las soluciones marrones (denominadas "activas"), el yodo se encuentra combinado con el solvente según el equilibrio



Benesi y Hildebrand confirmaron categóricamente la existencia del compuesto  $\text{Solvente} - I_2$  a partir de su estudio del espectro de absorción de las soluciones de yodo. Determinaron que el espectro de la solución de yodo en benceno presenta un pico de absorción que no aparece en las soluciones violeta, y lo atribuyeron a una transición de carga entre el solvente y el yodo [103,104].

El máximo en el espectro de absorción de las soluciones violeta se encuentra entre 520-540  $\mu\text{m}$ , siendo la forma del espectro completo similar al del yodo en estado gaseoso. El máximo para las soluciones marrones se encuentra para longitudes de onda menor (460-480  $\mu\text{m}$ ) [105]. Este corrimiento en el espectro de

---

absorción es consistente con la existencia de complejos 1:1 entre el soluto y el solvente [106,107].

Los complejos que forma el yodo con los solventes "activos" se denominan complejos donador – aceptor. Las interacciones entre donador y aceptor tienen un carácter intermedio entre las interacciones del tipo de Van der Waals y los enlaces covalentes [108].

Mulliken elaboró un modelo del complejo donador – aceptor, en el cual la representación del estado fundamental está dada por un híbrido de resonancia, que recibe una pequeña contribución de un enlace dativo originado por los electrones que aporta el donador, que pueden ser electrones  $\pi$  provenientes de compuestos de enlaces múltiples (aromáticos, por ejemplo), o electrones de tipo  $n$  provenientes de compuestos que contengan átomos con pares electrónicos sin compartir (el oxígeno de los alcoholes o éteres, o el nitrógeno de aminas, por ejemplo) que son transferidos hacia orbitales no enlazantes del compuesto aceptor.

A partir de los valores de la constante de equilibrio del sistema yodo – alcohol, es posible obtener el porcentaje de moléculas de yodo complejadas, respecto de la cantidad de yodo presente en el sistema. Este valor ha sido calculado para el sistema yodo – etanol y es aproximadamente del 94% [95]. Además, teniendo en cuenta que la acidez de los alcoholes primarios disminuye al aumentar el peso molecular del alcohol y que la constante de equilibrio aumenta al disminuir la acidez de los solventes complejantes, concluimos que el porcentaje de moléculas de yodo complejadas aumenta con el peso molecular del alcohol.

El yodo complejado con el alcohol es más reactivo que el yodo molecular y es, entonces, el responsable de la ruptura del film pasivo de óxido de circonio. Una vez producida la ruptura de la capa de óxido comienza el ataque intergranular.

La propagación intergranular de fisuras en Zircaloy-4 ha sido atribuida por diversos autores a un mecanismo de disolución anódica asistido por tensiones. Esta conclusión se basa fundamentalmente en la 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. Además, está el hecho de que el tiempo de fractura aumenta con la polarización catódica y disminuye con la anódica [91,109]. Sin

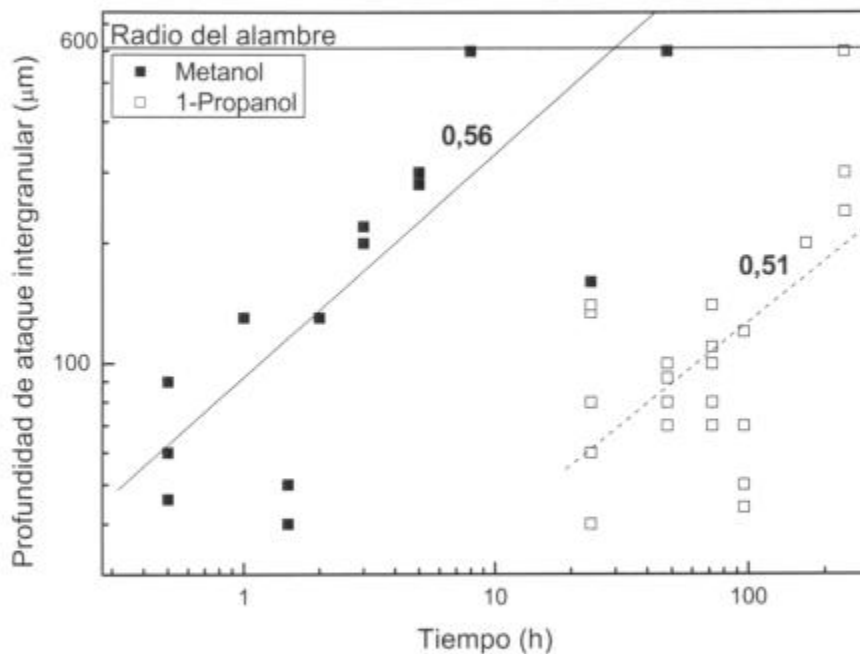
---

embargo, Jacques et al [99] afirman que, dado que la velocidad de propagación de fisuras es independiente del potencial aplicado [110], la disolución anódica debería ser descartada, con lo cual se trata de un tema controvertido y aún abierto a la discusión.

Mediante la realización de ensayos estáticos, se ha comprobado que el fenómeno de propagación intergranular ocurre aún en ausencia de tensiones, lo que pone de manifiesto que no se trata de un fenómeno de corrosión bajo tensión, sino de un proceso de ataque intergranular que es acelerado por la presencia de tensiones. Luego, es la zona de propagación transgranular la que asociamos al genuino fenómeno de corrosión bajo tensión. Se ha encontrado que en todos los casos en los que se ha observado propagación transgranular (corrosión bajo tensión) también se observa ataque intergranular, mientras que la proposición recíproca no es cierta (por ejemplo, en soluciones de yodo en 1-octanol no hay propagación transgranular). Luego, se puede decir que la presencia de ataque intergranular es una condición necesaria (aunque no suficiente) para la corrosión bajo tensión en estos sistemas.

En el presente trabajo, sin embargo, se ha determinado la susceptibilidad del proceso global, dado que no es posible discernir el momento en el que ocurre el cambio de un tipo de morfología a otro. De aquí en adelante, a este proceso global se lo denominará, por simplicidad, proceso de corrosión bajo tensión, aunque en rigor es sólo la zona de morfología transgranular la que corresponde a corrosión bajo tensión.

La susceptibilidad a la corrosión bajo tensión, medida tanto como porcentaje de deformación a la rotura como mediante la velocidad de propagación de fisuras, disminuye al aumentar el peso molecular del alcohol empleado. Esta tendencia también se observa para el fenómeno de ataque intergranular en ausencia de tensiones, donde se observa una menor velocidad de avance del ataque intergranular en la solución de 1-propanol que en la de metanol (**figura 4.1**).



**Figura 4.1:** Profundidad de ataque intergranular en función del tiempo para el Zircaloy-4 expuesto a soluciones de yodo en metanol y 1-propanol, en ausencia de tensiones

El hecho de que el porcentaje de moléculas de  $I_2$  complejadas sea del orden del 94% en etanol, levemente menor en metanol y que aumente con el peso molecular del alcohol, implica que la diferencia en la susceptibilidad al fenómeno de corrosión intergranular no se debe a una limitación en la disponibilidad de complejo de yodo. Dicha disminución puede ser atribuida a un problema de impedimento estérico según el cual, al aumentar el tamaño del complejo yodo – alcohol se dificulta la llegada de la especie activa a la punta de la fisura en avance. Dicha explicación está sustentada por el hecho de que la velocidad de corrosión de monocristales de zirconio es la misma para las soluciones de yodo en los diferentes alcoholes [95].

La disminución de la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión debido a impedimento estérico ha sido verificada en otros sistemas. Por ejemplo, en latones en soluciones acuosas de aminas, Surcar et al. [111] determinaron un aumento en el tiempo a rotura al aumentar el peso molecular de aminas alifáticas, asociando este efecto con un mayor impedimento estérico para la disolución en los sitios anódicos al aumentar el tamaño de las moléculas. A su vez, Shiga y Moshino [112] confirmaron este comportamiento en aminas primarias, secundarias y terciarias, encontrando que el efecto del peso molecular es mayor en éstas últimas.

---

Luego, la diferencia en la velocidad de ataque intergranular en materiales policristalinos se atribuye a la dificultad de la especie activa (complejo yodo-alcohol) para llegar a la punta de la fisura.

Las pendientes de las rectas que ajustan los resultados experimentales de ataque intergranular en soluciones de yodo en metanol y 1-propanol (ambas cercanas a 0,5) sugieren que el proceso está controlado por difusión del complejo yodo – alcohol hacia los sitios de disolución del metal. Farina y Duffó [33] determinaron los coeficientes de difusión de diferentes soluciones alcohólicas de yodo, a partir de la longitud del ataque intergranular en ensayos estáticos, mediante una ecuación que surge de considerar que el proceso está controlado por difusión de la especie activa (el complejo yodo – alcohol) hacia la superficie del metal:

$$D_{[\text{yodo-alcohol}]} = \frac{V_{IG} \rho_M L}{2C_{0[\text{yodo-alcohol}]} A_M} \quad (\text{Ecuación 4.1})$$

donde L es la longitud del ataque intergranular para un tiempo t;  $V_{IG}$ , la velocidad del ataque intergranular (tomada como longitud del ataque intergranular sobre tiempo);  $\rho_M$  la densidad del material (6,4 g/cm<sup>3</sup> para el Zircaloy-4);  $A_M$  el peso molecular del metal y  $C_0$  la concentración de complejo yodo – alcohol en el seno de la solución (estimado como el 0,9 de la concentración de yodo en solución) [108].

Con los valores de longitud de ataque intergranular obtenidos en el presente trabajo, se determinaron los coeficientes de difusión de los complejos yodo – metanol, y yodo – 1-propanol, obteniéndose los valores que se muestran en la **tabla 4.1**, los cuales son cercanos a los obtenidos por Farina y Duffó, a pesar de la alta dispersión encontrada. Estos autores, a partir de resultados de la bibliografía para coeficientes de difusión de yodo en metanol, concluyeron que el proceso de ataque intergranular es difusivo.

**Tabla 4.1:** Coeficientes de difusión de los complejos yodo – metanol y yodo – 1-propanol, determinados a partir de los resultados de los ensayos estáticos, junto con su desviación Standard.

Especie Activa	Coefficiente de Difusión D [m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ]	Desviación Standard S [m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ]
Complejo yodo – metanol	5.10 <sup>-9</sup>	4.10 <sup>-9</sup>
Complejo yodo – 1-propanol	7.10 <sup>-11</sup>	9.10 <sup>-11</sup>

Todo esto nos permite afirmar que el paso controlante en el proceso de ataque intergranular que precede a la corrosión bajo tensión del Zircaloy-4 en soluciones de yodo en alcoholes es la difusión de la especie activa hacia la superficie del metal.

El siguiente paso a analizar es la transición intergranular – transgranular. Farina y Duffó determinaron que esta transición en la morfología de propagación de fisuras de intergranular a transgranular en Zircaloy-4 se produce cuando el factor de intensidad de tensiones  $K_I$  alcanza un valor crítico ( $K_{ISCC}$ ) de 11 MPa m<sup>1/2</sup>, independientemente del medio causante de la corrosión bajo tensión [113]. El valor de  $K_I$  está relacionado con la tensión en la punta de la fisura ( $\sigma$ ) y con la longitud de la misma ( $a$ ) según la expresión:

$$K_I \propto \sigma \cdot a^{0,5} \qquad \text{Ecuación 4.2}$$

Los resultados de los ensayos de tracción en las soluciones de yodo en los diferentes alcoholes son consistentes con esta relación entre el nivel de tensiones y la longitud de fisura necesarios para alcanzar el  $K_{ISCC}$ . En la solución de metanol la fractura se produce para tiempos cortos (entre 30 y 45 minutos) y por lo tanto, a un nivel de tensión bajo. Sin embargo, el valor de  $K_{ISCC}$  es alcanzado debido a que la velocidad de propagación de fisura intergranular es alta, y por lo tanto la fisura alcanza la longitud necesaria para que se produzca la transición. Así, en metanol el  $K_{ISCC}$  se produce con un  $\sigma$  relativamente bajo, pero un valor de  $a$  alto. Al aumentar el peso molecular del alcohol, se observa que la longitud de la zona intergranular disminuye, mientras que el tiempo a rotura aumenta, lo cual es consistente con la **ecuación 4.2**, ya que para niveles de tensión mayores el  $K_{ISCC}$  se alcanza para una longitud de fisura menor. En la solución de yodo en 1-pentanol, el tiempo de ensayo es de más de 4 horas, mientras que la longitud de fisura disminuye a la mitad del

---

observado en metanol. En 1-octanol, el  $K_{ISCC}$  no se alcanza, debido a que la velocidad de propagación de fisura intergranular es tan lenta que la tensión requerida para que ocurra la transición de morfología de fisura de intergranular a transgranular es mayor que la tensión de rotura del material, por lo que este se rompe antes de alcanzar el valor de  $K_{ISCC}$ .

Como ya se mencionó anteriormente, en los ensayos de tracción no es posible separar el tiempo correspondiente a la propagación intergranular del correspondiente a la propagación transgranular. Sin embargo, todas las fisuras halladas sobre el corte metalográfico de las probetas fueron de tipo intergranular. Esto es un indicio de que el proceso transgranular ocurre a una velocidad mayor que el de propagación intergranular, y la transición sólo se produce en la fisura que da origen a la fractura. Farina y Duffó determinaron a partir de ensayos interrumpidos, que la velocidad de propagación transgranular es mayor a  $2 \times 10^{-6}$  m/s en soluciones de yodo en metanol [33].

La propagación transgranular de fisuras por corrosión bajo tensión no puede corresponder a clivaje – proceso de fractura frágil a través de determinados planos cristalinos que ocurre a la velocidad del sonido en el material – porque una condición para que la propagación de fisuras por corrosión bajo tensión ocurra es que en la punta de la misma existan las condiciones químicas adecuadas, y estas requieren de cierto tiempo para ser alcanzadas. Sin embargo, el resultado final es indistinguible en cuanto a las características fractográficas y de fragilidad, por lo cual el proceso de propagación de fisuras transgranular por corrosión bajo tensión se denomina de pseudo – clivaje [116]. Haddad determinó que la propagación transgranular de fisuras por corrosión bajo tensión en yodo gaseoso ocurre solo a través de los planos basales, y las fisuras comienzan en aquellos granos orientados de manera tal que la tensión máxima de tracción es perpendicular al plano basal.

La celda hexagonal es anisotrópica, y los procesos de manufactura de productos en aleaciones de zirconio determinan en el material una textura cristalográfica que no es significativamente modificada por tratamientos térmicos posteriores. Diversos autores coinciden en que la textura cristalográfica es el factor que mayor influencia tiene sobre la propagación de fisuras transgranulares de este tipo de aleaciones [99,117-119], ya que determina el valor de  $K_{ISCC}$  del material

---

---

[120]. En el material utilizado en el presente trabajo, el análisis por difracción de rayos X determinó que la textura cristalográfica es tal que la mayoría de los polos basales se encuentran alineados en la dirección radial, con una débil tendencia a alinearse en una dirección que forma un ángulo de 20 – 25° con la dirección longitudinal del alambre. Esta orientación de los polos basales es claramente desventajosa para la propagación transgranular de fisuras. Los granos desfavorablemente orientados, en lugar de fisurarse, sufren deformación plástica (lo cual da origen a los flutings) hasta romper, de manera dúctil [119]. En las fractografías tomadas por SEM, es difícil distinguir los flutings, debido al tamaño de grano del material utilizado (entre 8 y 10  $\mu\text{m}$ ).

#### 4.2 Efecto del contenido de agua

El agua actúa como inhibidor en la corrosión en diversos materiales expuestos a soluciones de solventes orgánicos. En particular, el efecto del agua ha sido estudiado para titanio y sus aleaciones, así como para aceros, en soluciones de alcoholes conteniendo HCl y yodo.

Sedriks y Green [85] estudiaron el efecto del contenido de agua sobre la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión de titanio puro en soluciones metanólicas de yodo. Estos autores determinaron que para una concentración de 0,5 g de yodo/litro en metanol no se observan evidencias de corrosión bajo tensión para un contenido de agua superior al 15 %.

Mansfeld [81] estudió el efecto del agua sobre el potencial de picado de titanio en soluciones de metanol más ácido clorhídrico con entre 0 y 7% de agua, encontrando una relación lineal entre potencial de picado y el contenido de agua. Este autor sugirió que en soluciones anhidras de metanol la superficie de titanio permanece libre de una capa pasivante. Este hecho fue confirmado experimentalmente por Buhl [122] mediante ensayos en los cuales se observó la evolución de la corriente en función del tiempo, luego de generar superficies "nuevas" por corte en una aleación de titanio expuesta a soluciones de cloruro de sodio en metanol con diferentes contenidos de agua. En ausencia de agua, encontró que la corriente permanece constante durante todo el ensayo, lo cual evidencia que en estas condiciones el metal no se pasiva. En cambio, para soluciones con 25, 50, 75 y 100% de agua, se observa una caída de dos órdenes de magnitud en el valor

---

de la corriente, durante los 10 segundos que dura el ensayo, demostrando así como el material recupera la capa pasivante una vez producida su rotura. En titanio puro, Beck [123] observó el mismo comportamiento de la corriente en función del tiempo, al generar superficies nuevas por fractura rápida, en metanol anhidro en presencia de cloruros.

De Anna [124] estudió en acero inoxidable AISI 304L y en hierro puro, el efecto del contenido de agua sobre el comportamiento electroquímico de estos materiales en soluciones de diferentes alcoholes con ácido clorhídrico, encontrando que en todos los casos el agregado de agua tiene un efecto pasivante, independientemente de la longitud de la cadena de carbono del alcohol. En hierro puro, Brossia [125] sostiene que el efecto inhibitor del agua observado en soluciones de ácido clorhídrico en metanol se debe principalmente a la disminución de la movilidad del protón al aumentar el contenido de agua.

En las soluciones metanólicas de yodo estudiadas en el presente trabajo, el efecto del contenido de agua como inhibidor de la corrosión bajo tensión se pone de manifiesto en los diferentes tipos de ensayos realizados.

En los ensayos de tracción, al aumentar el contenido de agua aumentan la deformación a la rotura y disminuye la velocidad de propagación de fisuras.

En los ensayos estáticos disminuyen tanto la velocidad de avance del ataque intergranular, como la cantidad de sitios atacados, mientras que el valor de la pendiente de la longitud de ataque intergranular versus tiempo permanece en todos los casos cercano a 0,5 (tabla 4.2).

**Tabla 4.2:** Pendientes de las rectas ajustadas a partir de los resultados de ataque intergranular.

% Agua	Pendiente
< 0,2	0,56 ± 0,12
1	0,44 ± 0,07
5	0,34 ± 0,14
10	0,43 ± 0,24
15	0,42 ± 0,26
20	0,47

---

En las curvas de polarización, la disminución de la susceptibilidad a la corrosión se manifiesta a través del aumento del potencial de corrosión, acompañado de una disminución marcada en la densidad de corriente. Estos dos hechos experimentales determinan un comportamiento más noble del material al aumentar el contenido de agua en solución. Por el contrario, el alto valor de densidad de corriente que se alcanza en la solución de yodo en metanol anhidro, apenas por encima del potencial de corrosión, nos indica un proceso de disolución activa.

Los valores de las pendientes en las distintas soluciones estudiadas hacen pensar en la posibilidad de que, aún en presencia de agua, el ataque intergranular esté controlado, como se demostró en las soluciones anhidras, por difusión.

Sin embargo, diferentes hechos experimentales abren la posibilidad de que otro proceso esté pasando a controlar el fenómeno de corrosión bajo tensión en presencia de agua.

Con el agregado de 1% de agua, la cantidad de sitios donde se inicia el ataque intergranular disminuye drásticamente, cambiando la morfología de avance del ataque, que para las soluciones anhidras se caracterizaba por un frente continuo de avance, a unos pocos sitios con ataque localizado de geometría semiesférica. Para mayores contenidos de agua, el número de sitios atacados sigue disminuyendo, de manera progresiva. Al mismo tiempo, un aumento en el contenido de agua resulta en un aumento en el tiempo de inducción, considerado como el tiempo necesario para observar evidencia de ataque intergranular sobre la superficie de la muestra una vez pulida hasta el diámetro, con el microscopio óptico a una magnificación de 50X (**tabla 4.3**). Esto coincide con lo observado por Sedriks et al [126], en titanio en soluciones de yodo en metanol - agua, quienes determinaron que la presencia del agua "localiza" el ataque intergranular en ausencia de tensiones.

---

**Tabla 4.3:** Tiempos de inducción en ensayos estáticos, para Zircaloy-4 en soluciones de yodo en metanol, con diferentes contenidos de agua.

<b>% Agua</b>	<b>Tiempo de inducción (h)</b>
0,2	0,5
1	0,5
5	2
10	8
15	8
20	24
40	48

Por otro lado, en base a la alta velocidad de disolución que se observa por encima del potencial de corrosión, así como por la morfología continua del frente de avance del ataque intergranular en ausencia de tensiones, parece razonable sugerir que el Zircaloy-4 en metanol anhidro se encuentra impedido de repasivarse una vez que el yodo rompe la capa protectora por ataque químico.

En presencia de agua, sin embargo, se produce una competencia entre la repasivación y la ruptura del film generado por el ataque químico del yodo. A mayor contenido de agua, la repasivación resulta cada vez más eficiente, respecto del ataque químico, dando como resultado mayor tiempo de inducción, menor cantidad de sitios en los cuales el ataque logra propagarse, mayor potencial de corrosión y menor densidad de corriente. En este caso, el paso controlante del proceso estaría dado por la competencia entre las velocidades de ruptura del film y de repasivación, promovida por la presencia de agua.

Al aumentar el peso molecular del alcohol, el efecto inhibitor del agua se acentúa, alcanzándose la inmunidad, tanto a la corrosión bajo tensión (evidenciada por la rotura dúctil de los especímenes en los ensayos de tracción) como al ataque localizado, para contenidos de agua cada vez menores. Así, en las soluciones de yodo en metanol, el contenido mínimo de agua necesario para inhibir el fenómeno no es alcanzado, puesto que para 40% de agua se alcanza el límite de solubilidad del sistema, antes de alcanzar la pasividad. En soluciones de etanol, el proceso se

---

inhibe para contenidos de agua mayores al 15%. En las soluciones de 1-propanol dicha condición se alcanza con el agregado de 10% de agua, y para las de 1-butanol, 1-pentanol y 1-octanol, el material no sufre corrosión bajo tensión en soluciones con contenidos de agua superiores al 5%.

Estos resultados sugieren que el efecto estérico de los alcoholes al aumentar la cantidad de átomos de carbono también influye en la competencia entre este solvente y el agua, al llegar a la superficie del metal.

Una última consideración respecto del efecto del agua sobre la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión de soluciones alcohólicas de yodo, es que en todas las soluciones en las cuales el Zircaloy-4 resultó inmune al ataque intergranular, tampoco se observaron fisuras durante los ensayos de tracción. Esto nos permite concluir que la susceptibilidad del material al ataque intergranular en ausencia de tensiones es una condición necesaria para que ocurra corrosión bajo tensión.

#### **4.3 Efecto del tipo de alcohol**

Si bien el Zircaloy-4 resultó susceptible a la corrosión bajo tensión en los 4 alcoholes de igual peso molecular estudiados (1-butanol, isobutanol, 2-butanol, y terbutanol), se observó un aumento en la deformación a la rotura, junto con disminución en la velocidad de propagación de fisuras, al pasar de los alcoholes primarios (1-butanol e isobutanol) al secundario (2-butanol) y al terciario (terbutanol). En este último no se observó propagación de fisuras transgranular.

Trasatti y Sivieri [77] estudiaron la corrosión bajo tensión de titanio puro en soluciones de cloruro férrico ( $\text{FeCl}_3$ ) en 1-propanol e iso-propanol, encontrando menor susceptibilidad al fenómeno en el alcohol secundario y atribuyeron la diferencia en la tendencia a la deshidratación de ambos alcoholes sobre la superficie del metal. Es un hecho conocido que los alcoholes terciarios poseen menor energía de deshidratación que los secundarios, y éstos que los primarios.

Sin embargo, según la bibliografía consultada, la deshidratación de los alcoholes sobre óxidos metálicos ( $\text{TiO}_2$  en el caso de Titanio, o  $\text{ZrO}_2$  para las aleaciones de zirconio) ocurre a temperaturas mucho mayores que la ambiente. Por ejemplo, Carrizoza y Munuera [127,128] estudiando la deshidratación de alcoholes

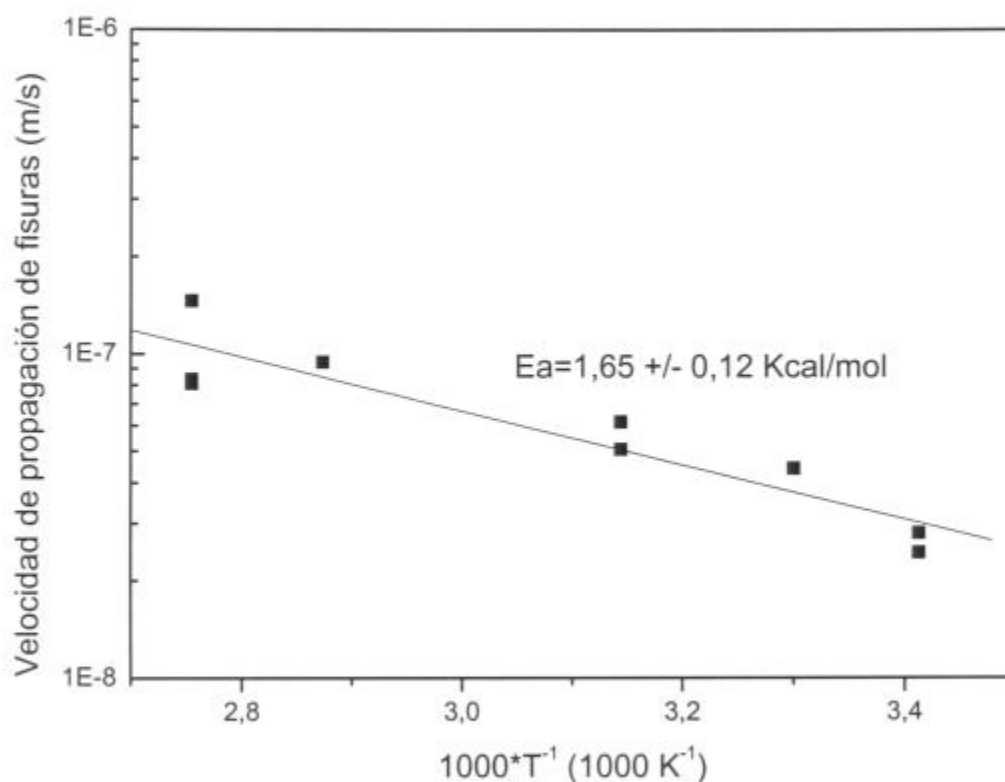
---

sobre la superficie de anatasa ( $\text{TiO}_2$ ) determinaron que la deshidratación de etanol comienza a aproximadamente  $300^\circ\text{C}$ , para el 2-propanol a casi  $220^\circ\text{C}$  y, para el terbutanol, a  $180^\circ\text{C}$ . Asimismo, Shinohara et al [129], mediante un modelo semi – empírico de orbitales moleculares, determinaron que la deshidratación completa de isopropanol sobre la superficie de óxidos metálicos ocurre alrededor de los  $250^\circ\text{C}$ . En base a estos resultados, parece improbable que la diferencia en la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión que se observa en Zircaloy-4 al exponerlo a diferentes tipos de alcoholes pueda deberse a la deshidratación de éstos sobre la superficie del metal.

En las secciones anteriores quedó de manifiesto que el aumento del tamaño del complejo molecular que actúa como especie activa en la corrosión bajo tensión de Zircaloy-4 en soluciones alcohólicas de yodo, produce un efecto de impedimento estérico que disminuye la susceptibilidad al fenómeno. Los resultados de los ensayos realizados en soluciones de diferentes alcoholes de igual peso molecular, sugieren que el impedimento estérico también puede ocurrir como resultado de diferente forma de las moléculas (o complejos moleculares) involucrados. Sería esta diferencia en la configuración espacial del alcohol que forma el complejo, la responsable de la disminución en la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión observada.

#### 4.4 Efecto de la temperatura

La dependencia de la velocidad de propagación de fisuras con la temperatura, determinada a partir de los resultados de los ensayos de tracción de Zircaloy-4 en solución de 10 g/l de yodo en 1-butanol, sigue una ley de tipo Arrhenius. La energía de activación del proceso controlante de la propagación de fisuras fue calculada como la pendiente de la recta que ajusta los valores experimentales (**figura 4.2**). La comparación de este valor con los reportados por otros autores, nos permite inferir qué tipo de proceso controla la propagación de fisuras.



**Figura 4.2:** Velocidad de propagación de fisuras en función de la temperatura para Zircaloy-4 en solución de 10 g/l de yodo en 1-butanol.

Elayaperumal et al. [88] determinaron valores de energía de activación a través de ensayos en los que se midió la pérdida de peso de especímenes de Zircaloy-2 en soluciones alcohólicas de yodo, tras 4 horas de exposición, en función de la temperatura. Según estos autores, los valores hallados para la energía de activación, que resultó de 3,36 Kcal/mol corresponden a un fenómeno de corrosión por adsorción de la especie activa sobre la superficie del metal.

El valor de energía de activación determinada en el presente trabajo es mucho menor al hallado por Elayaperumal. En cambio, resulta consistente con el reportado por Macagno et al. [130], quienes determinaron que la energía de activación para la difusión de yodo en metanol es de  $1,95 \pm 0,05$  Kcal/mol.

La diferencia con el primer autor, se explica teniendo en cuenta que midiendo la pérdida de peso, se está analizando no sólo la propagación de fisuras (resultado del ataque intergranular asistido por tensiones), sino también el ataque generalizado que sufre el material debido a la depasivación de la superficie por presencia de

---

yodo. En cambio, la energía de activación determinada a partir de la velocidad de propagación de fisuras, da cuenta sólo del proceso de ataque intergranular asistido por tensiones, con lo cual el valor obtenido es una confirmación de que dicho proceso está controlado por la difusión de la especie activa (el complejo yodo - alcohol) hacia la punta de la fisura.

#### 4.5 Mecanismos de corrosión bajo tensión

El mecanismo operante en el fenómeno de corrosión bajo tensión es aún sujeto de controversia. La imposibilidad de determinar experimentalmente las condiciones imperantes en los sitios donde comienzan y se propagan las fisuras, dificultan la verificación de cuál de los mecanismos propuestos es el responsable del fenómeno.

Si bien los resultados experimentales obtenidos en el presente trabajo no permiten determinar el mecanismo operante del fenómeno de corrosión bajo tensión, se pueden hacer un análisis de los diferentes mecanismos propuestos.

Diversos autores sostienen que el comportamiento difusivo, que fue verificado en el presente trabajo como controlante de la propagación intergranular de fisuras, es consistente con el mecanismo de disolución anódica, postulada como el mecanismo operante de la fisuración intergranular de aleaciones de Ti y Zr [91,131,132]. Sin embargo, las velocidades de propagación halladas requieren de valores de densidad de corriente superiores a los 20 A/cm<sup>2</sup> [33], mientras que los valores reportados de densidad de corriente en la punta de la fisura son del orden de 1 A/cm<sup>2</sup> [132].

La fragilización por hidrógeno también ha sido propuesta como mecanismo operante en la propagación transgranular de fisuras. Sin embargo, diversos autores han demostrado, a partir de la evidencia fractográfica, que los hidruros presentes en Zircaloy-4 no actúan como sitios de iniciación de fisuras [133] y que la propagación ocurre independientemente de los hidruros presentes [33].

---

En sistemas en los cuales se forma un film pasivo, se propone el mecanismo de clivaje inducido por rotura del film. En el caso de Zircaloy-4 en soluciones de yodo en alcoholes, se determinó que en ausencia de agua el film se rompe por la acción del yodo, y no se produce repasivación. En las soluciones acuosas, a pesar de que existe una competencia entre el ataque químico y la repasivación, no se encontró evidencia fractográfica de marcas de arresto de fisuras, tal como requiere el mecanismo.

El mecanismo de adsorción inducida por tensiones ha sido propuesto por varios autores para aquellos casos en los cuales los mecanismos electroquímicos, o de fragilización por hidrógeno deben ser descartados, aún cuando no se encuentra evidencia positiva a favor del mismo [99].

Si bien el mecanismo de movilidad superficial no puede ser descartado en base a la evidencia experimental obtenida en el presente trabajo, la imposibilidad de determinar la velocidad de propagación transgranular (que corresponde al verdadero fenómeno de corrosión bajo tensión), impide verificar si los resultados se ajustan con las predicciones del modelo.

---

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSIONES

- El complejo yodo – alcohol es el responsable del fenómeno de corrosión bajo tensión de Zircaloy-4 en las soluciones de yodo en alcoholes, ya que produce la ruptura del film pasivo de óxido de circonio.
- El fenómeno de propagación intergranular ocurre en ausencia de tensiones, y por lo tanto no se trata de un fenómeno de CBT. Luego, es la zona de propagación transgranular la que asociamos a CBT
- El ataque intergranular del Zircaloy-4 en soluciones de yodo en alcoholes está controlado por la difusión de la especie activa hacia la superficie del metal.
- El Zircaloy-4 no sufre CBT en las soluciones en las que resulta inmune al ataque intergranular. La susceptibilidad del material al ataque intergranular en ausencia de tensiones es una condición necesaria para que ocurra CBT.
- El agua actúa como inhibidor del fenómeno de CBT de Zircaloy-4 en soluciones alcohólicas de yodo.
- En presencia de agua se produce una competencia entre la repasivación y la ruptura del film. A mayor contenido de agua, la repasivación resulta más eficiente respecto del ataque químico.
- Al aumentar el PM del alcohol, el efecto inhibidor del agua se acentúa, alcanzándose la inmunidad para contenidos de agua menores. El efecto estérico de los alcoholes al aumentar su tamaño influye en la competencia entre éste solvente y el agua.

- 
- El impedimento estérico resultado de diferente configuración espacial de las moléculas de butanol primario, secundario y terciario sería responsable de la disminución en la susceptibilidad a la CBT observada.
  - El valor de energía de activación determinado a partir de los ensayos de tracción se corresponde a un proceso controlado por la difusión de la especie activa hacia la superficie del metal.

---

## REFERENCIAS

- [1] R.H. Jones, R.E. Ricker. Mechanisms of stress – corrosion cracking. En: Stress corrosion cracking – materials performance and evaluation. Materials Park, Ohio: R.H. Jones Ed. ASM international; 1996. p.1-40.
- [2] H. L. Logan. The stress corrosion of metals. New York, John Wiley and sons. 1966.
- [3] J.R. Galvele, G.S Duffó, Degradación de materiales – corrosión. Monografía tecnológica nº 3. Buenos Aires. Ediciones Jorge Baudino. 2006.
- [4] F.S. Spiers Ed. The failure of metals under internal and prolonged stress. London. Faraday Soc. 1921.
- [5] S.W. Freiman. Stress-corrosion cracking of glasses and ceramics. En: Stress corrosion cracking – materials performance and evaluation. Materials Park, Ohio: R.H. Jones Ed. ASM international; 1996. p.337-361.
- [6] D.E. Clark, R.L. Schulz, and B.K Zaitos. Stress Corrosion. En: Corrosion of glass, ceramics and ceramic superconductors – principles, testing, characterization and applications. Part ridge, New Jersey: D.E. Clark, B.K Zaitos Ed. Noyes Publications; 1992. p.359.
- [7] D. Sornette. Earthquakes: from chemical alteration to mechanical rupture. Physics Reports 1999; 313: 237-291.
- [8] D. Koehn, J. Arnold, B Jamtveit., A Malthe-Sorensen. Instabilities in stress corrosion and the transition to brittle failure. American Journal of Science 2003; 303: 956–971.
- [9] Y. Wang, W.Y. Chu, Y.J. Su, L.J. Qiao. Stress corrosion cracking of a PZT piezoelectric ceramics. Materials Letters 2003;57: 1156–1159.
- [10] R.M. Wang, W.Y. Chu, K.W. Gao, W.Y.J. Su, L.J. Qiao. Stress corrosion cracking of a BaTiO<sub>3</sub> ferroelectric ceramics. Materials Letters 2004; 58: 1811 – 1814.
- [11] D. Wright. Environmental Stress Cracking of Plastics. United Kingdom, Rapra Technology Limited ed. 1996.
- [12] C. Monticelli, F. Zucchi, G. Brunoro, G. Trabanelli. Stress corrosion cracking

---

behavior of some aluminum – based metal matrix composites. *Corrosion Science* 1997; 39 (10-11): 1949-1963.

[13] V. Pauchard, F. Grosjean, H. Campion-Boulharts, A. Chateauminois. Application of a stress-corrosion-cracking model to an analysis of the durability of glass/epoxy composites in wet environments. *Composites Science and Technology* 2002; 62: 493–498.

[14] M. Megel, L. Kumosa, T. Ely, D. Armentrout, M. Kumosa. Initiation of stress-corrosion cracking in unidirectional glass/polymer composite materials. *Composites Science and Technology* 2001; 61: 231-246.

[15] J. Hu, C.S. Chen, L.X. Xu, C.K. Yao, L.C. Zhao. Effect of whisker orientation on the stress corrosion cracking behavior of alumina borate whisker reinforced pure Al composite. *Materials Letters* 2002; 56: 642–646.

[16] S.L. Winkler, H.M. Flower. Stress corrosion cracking of cast 7XXX aluminum fibre reinforced composites. *Corrosion Science* 2004; 46: 903–915.

[17] H.H. Uhlig, D.J. Duquette. Alleged stress-corrosion cracking of pure Cu. *Corrosion science* 1969; 9: 557-560.

[18] S.P. Pednekar, A.K. Agrawal, H.E. Chaung, R.W. Staehle. Transgranular cracking of copper in 1M NaNO<sub>2</sub> solution. *Journal of the electrochemical society* 1979; 126 (4): 701-702.

[19] G. L. Bianchi and J. R. Galvele. Embrittlement of copper by the surface movility mechanism. *Corrosion Science* 1987; 27 (6): 631-635.

[20] G. L. Bianchi and J. R. Galvele. Stress corrosion cracking of pure copper and pure silver in gaseous environments. *Corrosion Science* 1993; 34 (9): 1411-1417.

[21] S.B. Farina, G.S. Duffó, J.R. Galvele. Stress corrosion cracking of copper and silver, specific effect of the metal cations. *Corrosion Science* 2005; 47: 239–245.

[22] S.B. Farina, G.S. Duffo, J.R. Galvele. Stress corrosion cracking of zirconium and Zircaloy-4 in halide aqueous solutions. *Corrosion Science* 2003; 45: 2497–2512.

[23] J.R. Galvele. Electrochemical aspects of stress corrosion craking. En: *Modern aspects of electrochemistry*. R.E. New York: Plenum press. White et al ed. 1995. p. 233-358.

- 
- [24] R.W. Staehle. Bases for predicting the earliest failures due to stress corrosion cracking. En Chemistry and electrochemistry of stress corrosion cracking: a symposium honoring the contributions of R.W. Staehle. Warrendale, Pennsylvania: TMS, R.H. Jones Ed. 2001. p. K-1-92.
- [25] T.R. Beck. Electrochemical models for SCC of titanium. En: the theory of stress corrosion cracking in alloys. Bruselas: J.C. Scully Ed. 1971 p. 64-85.
- [26] D. Cubicciotti, S. M. Howard, R. Jones. The formation of iodine – induced stress corrosion cracks in Zircalloys. Journal of nuclear materials 1978; 78: 2-16.
- [27] S.A. Serebrinsky, G.S. Duffó, J.R. Galvele. Limitaciones de la técnica de tracción lenta (SSRT) para la medición de velocidades de propagación de fisuras en corrosión bajo tensión. En: Congreso SAM1999. Rafaela, Argentina.
- [28] Galvele, J.R. Vacancies in stress corrosion cracking mechanisms. En: Chemistry and electrochemistry of stress corrosion cracking: a symposium honoring the contributions of R.W. Staehle. Warrendale, Pennsylvania: TMS, R.H. Jones Ed. 2001. p. 27-44.
- [29] G.A. Cragolino, D.S. Dunn, Y.M. Pan, N. Sridhar. The critical potential for 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. Warrendale, Pennsylvania: TMS, R.H. Jones Ed. 2001. p. 83-104.
- [30] P.G. Marsh, W.W. Gerberich. Stress – corrosion cracking of high – strength steels (yield strengths greater than 1240 MPa). En: Stress corrosion cracking – materials performance and evaluation. Materials Park, Ohio: R.H. Jones Ed. ASM international; 1996. p. 63-90.
- [31] R.C. Newman. Stress-corrosion cracking mechanisms. En: Corrosion mechanisms in theory and practice. New York: Marcel Dekker. P. Markus & J. Oudor eds. 1995. p. 311-372.
- [32] B. Cox. Hydride cracks as initiators for stress corrosion cracking of Zircalloys. En: zirconium in the nuclear industry (4<sup>th</sup> conference). ASTM STP 681. American Society for Testing and Materials. 1979. p. 306-321.
- [33] G.S. Duffó and S.B. Farina. Diffusional control in the intergranular corrosion of

- 
- some hcp metals in iodine alcoholic solutions. *Corrosion Science* 2005; 47(6): 1459-1470
- [34] A. Turnbull. Modeling of environment assisted cracking. *Corrosion Science* 1993; 34 (6): 921-960.
- [35] R.M. Carranza, J.R. Galvele. Repasivation kinetics in stress corrosion cracking –II.  $\alpha$ -brass in non-ammoniacal solutions. *Corrosion Science* 1988 ; 28 (9): 851-865.
- [36] J.R. Galvele. Conferencia plenaria del I encuentro binacional argentino – brasileño de corrosión y protección. Iguazú – Argentina. 1988.
- [37] G.S. Duffó, J.R. Galvele. S.C.C. of silver alloys due to surface mobility. *Corrosion Science* 1988; 28 (2): 211-216.
- [38] K. Sieradzki, R.C. Newman. Brittle behavior of ductile metals during stress-corrosion cracking. *Philosophical magazine A* 1985; 51 (1): 95-132.
- [39] G.S. Duffó, J.R.Galvele. The surface mobility stress corrosion cracking mechanism:Ag-15Pd alloy in  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  and NaOH solutions. *Corrosion Science* 1993; 34 (1): 79-92.
- [40] G.S. Duffó, J.R.Galvele. Stress corrosion cracking mechanism of Ag-20Au in  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{AgClO}_4$ , and KCl solutions by surface mobility. *Metallurgical transactions A* 1993; 24A: 425-433.
- [41] J.R. Galvele. Enhanced surface mobility as the causes of stress corrosion cracking. *Journal of the electrochemical society* 1986;133 (5): 953-954.
- [42] J.R. Galvele. A stress corrosion cracking mechanism based on surface mobility. *Corrosion Science*1987; 27 (1): 1-33.
- [43] J.R. Galvele. Surface stress mechanism in stress corrosion cracking. *Corrosion Science* 1993; 35 (1-4): 419-434.
- [44] N.A. Gjostein. Surface self – diffusion in FCC and BCC metals : a comparison of theory and experiment. En: *Surfaces and Interfaces – I*. Siracusa: Syracuse University press. J.J. Burke, N.L. Reed, V. Weiss Eds. 1967. p. 271-304.
- [45] G.E. Rhead. Reply to comment of H.P. Bonzel and N.A. Gjostein on surface diffusion and the existence of two – dimensional liquids. *Surface Science* 1970; 22: 223-228.

- 
- [46] J.R. Galvele, G.S. Duffó. Calculation of the surface self-diffusion coefficient,  $D_s$  induced by the exchanged current density,  $i_0$ . Application to stress corrosion cracking. *Corrosion Science* 1997; 39 (3): 605-608.
- [47] G. L. Bianchi, J. R. Galvele. Embrittlement of copper by the surface mobility mechanism. *Corrosion Science* 1987; 27(6): 631-633.
- [48] M.L. Montoto, G.S. Duffó, J.R. Galvele. Stress corrosion cracking of Ag-30Cd in silver nitrate solutions. *Corrosion Science* 1994; 36 (10): 1805-1808.
- [49] J.R. Galvele, G.S. Duffó, M.L. Montoto, M. Giordano. Effects of molecular size and exchange current on the scc of copper and silver alloys. En: *Corrosion* 95. Paper 168. p. 1-9.
- [50] M. L. Montoto, G.S. Duffó, J.R. Galvele. Effect of  $Ag^+$  ion on the stress corrosion cracking susceptibility of Ag-Cd alloys in  $AgNO_3$  and  $AgClO_4$  aqueous solutions. *Corrosion Science* 2001; 43: 755-764.
- [51] I.A. Maier, S.A. Fernandez, J.R. Galvele. The stress corrosion cracking of Ag-Au alloys – I. 1M perchloric acid solution. *Corrosion Science* 1995; 37 (1): 1-16.
- [52] J.R. Galvele, I.A. Maier, S.A. Fernandez. Stress corrosion cracking of silver-gold alloys in 1M potassium chloride, potassium bromide and potassium iodide solutions. *Corrosion* 1996; 52 (5): 326-330.
- [53] M.G. Alvarez, S.A. Fernandez, J.R. Galvele. Stress-corrosion-cracking in single crystals of Ag-Au alloy. *Corrosion Science* 2000; 42: 739-752.
- [54] C. Manfredi, I.A. Maier, J.R. Galvele. The susceptibility of type AISI 304 stainless steel to transgranular and intergranular SCC in 40%  $MgCl_2$  solution at 100°C. *Corrosion Science* 1987; 27 (9): 887-903.
- [55] R. B. Rebak and J. R. Galvele. Stress corrosion cracking of  $\alpha$ -brass in phosphate, triphosphate and pyrophosphate solutions. *Corrosion Science* 1989; 29 (8): 1003-1011.
- [56] M. Giordano, G.S. Duffó, J.R. Galvele. The effect of  $Cu^{2+}$  concentration on the stress corrosion cracking susceptibility of  $\alpha$ -brass in cupric nitrate solutions. *Corrosion Science* 1997; 39 (10-11): 1915-1923.
- [57] G.S. Duffó, I.A. Maier, J.R. Galvele. The influence of temperature on the susceptibility of type 304 stainless steel to transgranular and intergranular stress

---

corrosion cracking in LiCl solutions. *Corrosion Science* 1998; 28 (10): 1003-1018.

[58] M.G. Alvarez, S.A. Fernandez, J.R.Galvele. Effect of temperature on transgranular and intergranular stress corrosion crack velocity of Ag–Au alloys. *Corrosion Science* 2002; 44: 2831-2840.

[59] S.A. Serebrinsky, G.S. Duffó, J.R.Galvele. Effect of strain rate on stress corrosion crack velocity: difference between intergranular and transgranular cracking. *Corrosion Science* 1999; 41: 191-195.

[60] S.A. Serebrinsky, J.R.Galvele. Effect of strain rate on stress corrosion crack velocities in face-centered cubic alloys. A mechanistic interpretation. *Corrosion Science* 2004; 46: 591–612.

[61] S.B. Farina, G.S. Duffó, J.R. Galvele. Stress corrosion cracking of zirconium and zircaloy-4 in iodine containing solutions. En: *Corrosion 2002*. paper 02436. p.1-8.

[62] S.B. Farina, G.S. Duffó, J.R. Galvele. Localized corrosion of zirconium and zircaloy-4 in iodine alcoholic solutions. *Latin American Applied research* 2002; 32: 295-298.

[63] G.S. Duffó, S.B. Farina, J.R. Galvele. Stress corrosion cracking of 18 carat gold. *Corrosion Science* 2004; 46: 1–4.

[64] F. Belucci, G. Capobianco, G. Faita, C.A. Farina, G. Farnia, F. Mazza, S. Torchio. The behavior of iron and low alloy steels in anhydrous organic solvents. Methanolic solutions. *Corrosion Science* 1988; 28 (4): 371-384.

[65] T.J. Dawson. Behaviour of welded pressure vessels in agricultural ammonia service. *The welding journal* 1956; 35: 568-574.

[66] B.E. Wilde. Stress corrosion cracking of ASTM A517 steel in liquid ammonia: environmental factors. *Corrosion* 1981; 37 (3): 131-139.

[67] D.C. Deegan, B.E. Wilde, R.W. Staehle. Some electrochemical aspects of the stress corrosion cracking of steel in liquid ammonia environments. *Corrosion* 1976; 32 (4): 139-143.

[68] B.E. Wilde, C.D. Kim. Galvanic factors in the corrosion of steel in liquid ammonia. *Corrosion* 1982; 38 (3): 168-171.

[69] J. Gutzeit, R.D. Merrick, L.R. Scharfstein. Corrosion in petroleum refining and

- 
- petrochemical operations. En: ASM handbook vol 13 – Corrosion. p.1262-1298.
- [70] K. Matsukura, K. Sato. Effect of metallurgical factors of low carbon steel sheets on stress corrosion cracking in methanol solutions. Transactions ISIJ 1978; 18: 554-563.
- [71] C.A. Farina, U. Grassini. Stress corrosion cracking in non-aqueous media. Electrochemical acta 1987; 32 (6): 980-987.
- [72] R.D. Kane, J.G. Maldonado. Stress corrosion cracking in fuel ethanol: a newly recognized phenomenon. En: Corrosion 2004 paper n° 4543. p. 1-16.
- [73] R.D. Kane, N.Sridhar, M.P. Brongers, J.A. Beavers, A.K. Agrawal, L.J. Klein. Stress corrosion cracking in fuel ethanol: a recently recognized phenomenon. Materials performance 2005; 44 (12): 50-55.
- [74] R.D. Kane. API recommended practice 939-E: Guidelines for Identification, Repair, and Mitigation of Cracking of Steel Equipment in Fuel Ethanol Service. API publications 2005: 1-39. Draft
- [75] N. Sridhar, G. Cragolino. Stress – corrosion cracking of nickel – base alloys. En: Stress corrosion cracking – Materials performance and evaluation. Materials Park, Ohio: R.H. Jones Ed. ASM international; 1996. p.131-179.
- [76] R.W. Schutz. Stress – corrosion cracking of titanium alloys. En: Stress corrosion cracking – Materials performance and evaluation. Materials Park, Ohio: R.H. Jones Ed. ASM international; 1996. p. 265-297.
- [77] S.P. Trasatti, E. Sivieri. Corrosion behavior of titanium in non aqueous solvents. Materials chemistry and physics 2005; 92: 475-479.
- [78] K. Mori, A. Takamura, T. Shimose. Stress corrosion cracking of Ti and Zr in HCl – methanol solutions. Corrosion 1966; 22 (2): 29-31.
- [79] G. Sanderson, J.C. Scully. The stress corrosion of Ti alloys in methanolic solutions. Corrosion Science 1968; 8: 541-548.
- [80] D.T. Powell, J.C. Scully. Stress corrosion cracking of alpha Titanium alloys at room temperature. Corrosion 1968; 24 (6): 151-158.
- [81] F. Mansfeld. The effect of water on passivity and pitting of Titanium in solutions of methanol and hydrogen chloride. Journal of the electrochemical society 1971; 118 (9): 1412-1415.

- 
- [82] M. Levy, D.W. Seitz. Stress – corrosion of Ti-8Al-1Mo-1V in methanol + HCl solutions. *Corrosion Science* 1969; 9: 341-351.
- [83] A. J. Sedriks. Stress corrosion cracking of Titanium in alcohol – iodine solutions. *Corrosion* 1969; 25 (5): 207-208.
- [84] J.C. Scully, D.T. Powell. Stress corrosion cracking mechanism of  $\alpha$  – titanium alloys at room temperature. *Corrosion Science* 1970;10: 719-733.
- [85] A.J. Sedriks, J.A.S. Green. Stress corrosion of titanium in organic liquids. *Journal of metals* 1971: 48-54.
- [86] J. Spurrier, J.C. Scully. Fractographic aspects of the stress corrosion cracking of titanium in methanol / HCl mixture. *Corrosion* 1972; 28 (12): 453-463.
- [87] A.C. Hollis, J.C. scully. The stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement of Titanium in methanol – iodine solutions. *Corrosion science* 1993; 34 (5): 837-850.
- [88] K. Elayaperumal, P.K. De, J. Balachandra. Stress – corrosion cracking of Zircaloy – 2 in methanol – iodine solutions. *Journal of nuclear materials* 1972/73; 45: 323-330.
- [89] B. Cox. Report AECL 4351. 1972.
- [90] B. Cox. Report AECL 4509. 1973.
- [91] B. Cox. Pellet – cladding interaction (PCI) failures of zirconium alloy fuel cladding – A review. *Journal of nuclear materials* 1990; 172: 249-292.
- [92] R. E. Haddad. En: corrosión bajo tensiones del circonio y de sus aleaciones en presencia de yodo, Comisión Nacional de Energía Atómica, CNEA – NT – 14. 1980.
- [93] B. Cox. Transient species participating in the SCC of zirconium alloys. *Corrosion* 1977; 33 (3): 79-84.
- [94] I. Shuster, C. Lemagnian. Characterization of Zircaloy corrosion fatigue phenomena in an iodine environment – part 1: crack growth. *Journal of nuclear materials*. 1989; 166: 348-356.
- [95] D. Hardie. The environment – induced cracking of hexagonal materials: Magnesium, Titanium, and zirconium. En: *Environmental – induced cracking of metals – NACE 10*. R. P. Gongroff, M. B. Ines eds. 1988: 347-360.

- 
- [96] R.H. Van Stone, J.R. Low, J.L. Shannon. Investigation of the fracture mechanism of ti-5Al-2.5Sn at cryogenic temperatures. *Metall Trans A* 1978; 9A (4): 539-552.
- [97] S.B. Farina, G. S. Duffó, J.R. Galvele. Stress corrosion cracking of zirconium and zircaloy-4 in iodine alcoholic solutions. *Corrosion* 2003: 436-442.
- [98] P. Jacques, F. Lefebvre, C. Lemaignan. Deformation – corrosion interactions for Zr alloys during I – SCC crack initiation. Part I. Chemical contributions. *Journal of nuclear materials* 1999; 264: 239-248.
- [99] S.P. Trasatti, E. Sivieri. Electrochemical and stress corrosion cracking behavior of titanium in n-propanol and iso-propanol solutions. *Material chemistry and physics* 2004; 83: 367-372.
- [100] B. Cox. Environmentally induced cracking of zirconium alloys. Atomic energy of Canada LTD. Reports AECL – 3551. 1970 -1971.
- [101] A. Lachman. A probable cause of the different colors of iodine solutions. *Journal of the American Chemical Society* 1903; 25(1): 50-55.
- [102] J. Kleimberg, A.W. Davidson. The nature of iodine solutions. *Chemical reviews* 1948; 42: 601.
- [103] J. Hildebrand, B.L. Glascock. The color of iodine solutions. *Journal of the American Chemical Society* 1909; 31: 26-31.
- [104] H.A. Benesi, J.H. Hildebrand. Ultraviolet absorption bands of iodine in aromatic hydrocarbons. *Journal of the American Chemical Society* 1948; 70: 2832-2833.
- [105] H.A. Benesi, J.H. Hildebrand. A spectrophotometric investigation of the interaction of iodine with aromatic hydrocarbons. *Journal of the American Chemical Society* 1949; 71: 2703-2707.
- [106] L.J. Andrews, R.M. Keefer. Molecular complexes of halogens. En: *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 1961; 3: 91-131.
- [107] R. S. Mulliken. Structure of complexes formed by halogen molecules with aromatic and with oxygenated solvents. *Journal of the American Chemical Society* 1950; 72: 600-608.
- [108] J.S. Ham. Complexes of iodine with ether and an alcohol. *The journal of*

---

chemical physics 1952; 20 (7): 1170.

[109] J.C. Bailar, H.J. Emeléus, R. Nyholm, A.F. Trotman-Dickenson. Comprehensive inorganic chemistry. Vol 3 Pergamon press. 1973.

[110] S. B. Farina. Mecanismos de corrosión bajo tensión de circonio y aleaciones en presencia de yodo. Tesis doctoral. Universidad Nacional de Gral. San Martín – I. Sabato. Argentina 2002.

[111] B. Cox. Environmentally induced cracking of zirconium alloys. En: Reviews on coatings and corrosion. J. Yahalom Ed. Tel – Aviv, Israel. Scientific Publication division Freun Publishing House Ltd. 1975: 366-422.

[112] K. Elayaperumal, P.K. De, J. Balachandra. Electrochemical factors of stress corrosion cracking of zirconium in CH<sub>3</sub>OH + HCl solution. Corrosion Science 1971; 11: 579-589.

[113] S.C. Sircar, U.K. Chatterjee, S.K. Roy, S. Kisku. Stress corrosion cracking of  $\alpha$  – brass in aliphatic amine solutions. British corrosion journal 1974 (1): 47-50.

[114] S. Shiga, M. Hoshino. A comprehensive investigation of chemical environments for stress corrosion cracking of  $\alpha$  – brass: characteristics and practical meanings of non – ammoniacal activities. Conference Paper Polytech Inst, Lab for the Study of Environ Degrad of Eng Mater, Blacksburg, USA. 1981.

[115] G S.B. Farina, S. Duffó. Intergranular to transgranular transition in the stress corrosion cracking of zircaloy-4. Corrosion Science 2004; 46: 2255-2264.

[116] R. E. Haddad, A. O. Dorado. Grain – by – grain study of the mechanisms of crack propagation during iodine stress corrosion cracking of Zircaloy – 4. En: Zirconium in the nuclear industry: tenth international symposium, ASTM STP 1245, A. M. Garde and E. R. Bradley, eds. American society of testing and materials, Philadelphia, 1994. p. 559-575.

[117] I. Shuster, C. Lemaignan. Influence of texture on iodine – induced stress corrosion cracking of Zircaloy-4 cladding tubes. Journal of nuclear materials 1992; 189: 157-166.

[118] E. Ciocian, M. Ignat, E. Gheorghiu. The effect of the cracking plane crystallographic orientation on the stress corrosion cracking process. Journal of nuclear materials 1998; 255: 1-13.

- 
- [119] T. Kubo, Y. Wakashima, K. Amano, M. Nagai. Effects of the crystallographic orientation on plastic deformation and SCC initiation of zirconium alloys. *Journal of nuclear materials* 1985; 132: 1-9.
- [120] D.B. Knorr, R.M. Pelloux. Effect of texture and microstructure on the propagation of iodine stress corrosion cracks in Zircaloy. *Metallurgical transactions A* 1982; 13A:73-83.
- [121] B. Cox. A correlation between acoustic emission during SCC and fractography of cracking of the Zircaloys. *Corrosion* 1974; 30 (6): 191-202.
- [122] H. Buhl. Repassivation behavior of the titanium alloy TiAl6V4 in aqueous sodium halides. *Corrosion Science* 1973; 13: 639-646.
- [123] T.R. Beck. Electrochemistry of freshly – generated titanium surfaces – II. Rapid fracture experiments. *Electrochemical acta* 1973;18: 815 – 827.
- [124] P.L. De Anna. The effect of water and chloride ions on the electrochemical behavior of iron and 304L steel in alcohols. *Corrosion Science* 1985; 25 (1): 43-53.
- [125] C.S. Brossia, E. Gileadi, R.G. Kelly. The electrochemistry of iron in methanolic solutions and its relation to corrosion. *Corrosion Science* 1995; 37 (9): 1455 – 1471.
- [126] A.J. Sedriks, J.A.S Green, P.W. Slattery. Stress corrosion cracking and corrosion behavior of Ti and Ti-Al alloys in methanol iodine solutions. *Corrosion* 1968; 24 (6): 172-177.
- [127] I. Carrizosa, G. Munuera. Study of the interaction of aliphatic alcohols with TiO<sub>2</sub>. I. Decomposition of ethanol, 2-propanol, and tert-butanol on anatase. *Journal of catalysis* 1977; 49: 174-188.
- [128] I. Carrizosa, G. Munuera. Study of the interaction of aliphatic alcohols with TiO<sub>2</sub>. II. On the mechanism of alcohol dehydration on anatase. *Journal of catalysis* 1977; 49: 189-200.
- [129] Y. Shinohara, T. Nakajima, S. Suzuki. A theoretical study of the dehydration and the dehydrogenation processes of alcohols on metal oxides using MOPAC. *Journal of molecular structure (Theochem)* 1999; 460; 231-244.
- [130] V. A. Macagno, M. C. Giordano, A. J. Arvia. Kinetics and mechanisms of electrochemical reactions on platinum with solutions of iodine-sodium iodide in

---

acetonitrile . Electrochemical Acta 1969; 14 (4): 335-357.

[131] J.C. Scully, T.A. Adepoju. Stress corrosion crack propagation in a Ti-O alloy in aqueous and methanolic solutions. Corrosion science 1977; 17 (10): 789-812.

[132] B. Cox. Stress corrosion cracking of zirconium alloys. Langmuir 1987; 3: 867-873.

[133] T.R. Beck. Stress corrosion cracking of titanium alloys. Journal of the electrochemical society 1968; 115 (9): 890-896.

COMISION NACIONAL DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS  
CENTRO DE INFORMACION C. N. I. C.