

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION

OCTAVO CURSO PANAMERICANO DE METALURGIA

Dentro del Programa Multinacional de Metalurgia
(Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico - OEA)

CORROSION DE METALES
Corrosión bajo tensiones.

Gustavo A. Cragnolino

Departamento de Metalurgia
Buenos Aires, Argentina

-1972-

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION

OCTAVO CURSO PANAMERICANO DE METALURGIA

Dentro del Programa Multinacional de Metalurgia
(Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico - OEA)

CORROSION DE METALES
Corrosión bajo tensiones.

Gustavo A. Cragnolino

Departamento de Metalurgia
Buenos Aires, Argentina

-1972-

INTRODUCCION

Generalmente las estructuras, recipientes o dispositivos metálicos que serán sometidos a esfuerzos mecánicos se diseñan en base al criterio del límite de fluencia. Es decir que el material se elige, conociendo su curva de tensión vs. deformación, para que trabaje en el rango de comportamiento elástico. Como se ven en la Fig. 1 la fractura, cuando se lo ensaya en la atmósfera del laboratorio se presenta para valores del esfuerzo aplicado superiores a los del límite de fluencia y la deformación a la que se produce será tanto mayor cuanto mayor es la ductilidad del material.

Por otra parte, en presencia de un dado medio corrosivo: una solución acuosa, la atmósfera, etc. y en ausencia de tensiones mecánicas, el mismo material puede corroerse muy lentamente, con velocidades menores que 0,15 mm/año, observándose la aparición de un ligero empañado superficial o de un picado incipiente que no afecta apreciablemente su resistencia mecánica.

Sin embargo, en determinadas situaciones, la presencia simultánea de un medio corrosivo específico y de tensiones mecánicas de tracción, sean aplicadas o residuales, provoca la fractura del material para valores de la tensión muy inferiores al límite de fluencia, como se muestra en la Fig. 1.

En estos casos se observa la aparición de fisuras que se propagan en el material con velocidades comprendidas entre 1 mm/hora (1) y casi 600 mm/hora (2,3,4), aunque sin alcanzar las velocidades próximas a la del sonido de la llamada fractura "frágil". La fisuración es un tipo de ataque localizado que se diferencia del picado porque avanza sobre un frente muy estrecho de modo que la relación profundidad/diámetro es muy grande.

Al fenómeno que hemos descrito y que aparece esquematizado en la Fig. 2 se lo conoce como corrosión fisurante bajo tensiones (stress corrosion cracking) o simplemente corrosión bajo tensiones.

Generalmente, en los medios que provocan la corrosión bajo tensiones, la mayor parte de la superficie metálica se halla pasivada, presentándose solamente una ruptura localizada de la pasividad, de modo que la pérdida de peso que experimenta el material después de la fractura es despreciable. Sin embargo, la aparición de las fisuras reduce rápidamente la sección efectiva en condiciones de soportar la carga aplicada y de allí la extrema peligrosidad de este fenómeno.

De acuerdo al camino por el que avanzan las fisuras se distinguen dos modos diferentes de propagación:

- a) Intergranular: la fisura se propaga siguiendo los límites de grano como puede observarse en las Figs. 3 y 4.
- b) Transgranular: la fisura se propaga entre los granos, en muchos casos según planos cristalográficos definidos o sea planos de clivaje, como lo muestran las Figs. 5 y 6.

Dependiendo del sistema metal - medio corrosivo, se presenta uno u otro modo de propagación aunque en determinados casos se evidencia la presencia simultánea (Fig. 7) o consecutiva de ambos. (Fig. 8)

DESCRIPCION DE CASOS IMPORTANTES DE CORROSION BAJO TENSIONES.

A continuación reseñaremos varios casos importantes de corrosión bajo tensiones que aparecieron históricamente durante el desarrollo y la aplicación de nuevas aleaciones con mejores propiedades mecánicas y mayor resistencia a la corrosión.

1) Fragilización cáustica de aceros de bajo carbono (1865).

Probablemente el primer ejemplo que se encuentra en la literatura sobre la corrosión bajo tensiones es la de los aceros dulces ($\leq 0,20\%$ de C) en presencia de soluciones alcalinas calientes. (5)

El problema se presentó bajo la forma de fisuras intergranulares que conducían a roturas catastróficas en las calderas de vapor. Dichas fisuras se vincularon a las tensiones residuales producidas por el remachado o la forma de fijación de los colectores de vapor (6). En 1912 se demostró que el fenómeno estaba principalmente relacionado con la concentración de álcalis que se alcanza en dichas zonas deformadas y finalmente en 1930 el problema pudo ser técnicamente controlado mediante tratamientos del agua, el uso de colectores de vapor soldados y la modificación de los diseños.

Sin embargo recién en 1967 (7), mediante el empleo de técnicas potencioestáticas, se pudieron reproducir en el laboratorio las condiciones que llevan a la aparición de este fenómeno lo que permitió avanzar en el conocimiento del mecanismo que lo gobierna.

2) "Season cracking" de latones (1906)

La corrosión bajo tensiones de cartuchos de α -latón (70% Cu - 30% Zn) era un problema permanente en los depósitos de municiones a fines del siglo pasado. En 1906 apareció la primera discusión sobre el proceso de corrosión y posteriormente se reconoció que no se circunscribía a los cartuchos, sino que abarcaba otros usos de los latones y se presentaba también en otras aleaciones de Cu. (6)

El problema pudo controlarse mediante tratamientos térmicos adecuados que eliminaban las tensiones mecánicas residuales producidas durante el trabajado en frío de los cartuchos.

Desde hace varios años se conoce que el ión amonio (NH_4^+) es el agente químico responsable, producido en presencia de humedad a partir de amoníaco (NH_3) u otros compuestos nitrogenados presentes en el aire y que el oxígeno y el anhídrido carbónico aceleran el proceso (6). En las condiciones en que se presenta naturalmente el modo de propagación de las fisuras es intergranular, condiciones que se han podido reproducir en el laboratorio y que ligeramente modificadas por cambios de pH conducen a una propagación transgranular (8).

El mecanismo que opera, a pesar del elevado número de trabajos publicados, aún no está totalmente dilucidado.

3) Fisuración de aceros inoxidables austeníticos (1937)

El primer caso documentado de corrosión bajo tensiones de los aceros inoxidables austeníticos aparece cuando fallan recipientes empleados en la industria cafetera (9). En el simposio de la ASTM-AIME (1944) se caracterizó el fenómeno: una fisuración transgranular que se presenta en medios acuosos que contienen iones cloruro. Desde entonces a la fecha el número de fallas en servicio que se han registrado ha sido enorme. Por otra parte se consideraba que sólo se presentaba a temperaturas superiores a los 80°C (10), pero con la presencia simultánea de ácido sulfúrico se ha detectado a temperatura ambiente (11, 12, 13). La extremada peligrosidad de este tipo de corrosión se revela en el hecho de que se presenta en medios aparentemente inofensivos: el H_2O a 200°C contaminada con 1-2 ppm de cloruros y 1-2 ppm de oxígeno provoca fisuración intergranular de este tipo de aceros (14).

Por la importancia económica y tecnológica de estas aleaciones ha sido el caso de corrosión bajo tensiones más estudiado. Sin embargo la complejidad del fenómeno ha determinado que hasta la fecha no exista ninguna explicación completa del mecanismo que actúa.

4) Corrosión bajo tensiones de aleaciones de Aluminio (1938)

En dicho año aparece una de las primeras menciones sobre este problema (15) comprobándose posteriormente que muchas de las aleaciones endurecibles por tratamientos térmicos son susceptibles a la corrosión bajo tensiones en presencia de iones cloruro (6), lo mismo que las aleaciones Al - Mg, trabajadas en frío cuando el con

tenido de Mg es superior al 6% (16). La propagación de las fisuras es intergranular y en los sistemas Al - Cu; Al - Zn y Al - Mg está vinculada a la diferente composición química de los límites de grano y de la matriz, que determina un diferente comportamiento anódico de ambas zonas. (17, 18)

En los últimos años se ha renovado el interés por encontrar una explicación satisfactoria de los mecanismos que operan, basado en un mayor conocimiento del comportamiento electroquímico de las fases presentes.

5) Corrosión bajo tensiones de aceros de alta resistencia:

Los aceros de alta resistencia se utilizan en la industria aeronáutica, espacial y en general en estructuras que requieren una relación elevada entre la resistencia mecánica y el peso. El problema grave que se presenta es una cierta incompatibilidad entre la resistencia mecánica y la resistencia a la corrosión bajo tensiones (19). Así Phelps y Loginow hallaron que las aleaciones martensíticas y los aceros inoxidable tratados térmicamente para obtener materiales con altos límites de fluencia (superiores a 140 kg/mm^2) eran extremadamente susceptibles a la corrosión bajo tensiones en atmósferas marinas, es decir medios corrosivos con relativamente alta concentración de iones cloruros. El revenido de estos aceros a temperaturas superiores a los 600°C les confiere inmunidad a la corrosión bajo tensiones, pero afecta sensiblemente sus propiedades mecánicas al reducir el valor del límite de fluencia. (20)

6) Corrosión bajo tensiones de aleaciones de Titanio (1966)

Las aleaciones de Titanio han sido muy empleadas en la tecnología aeroespacial debido a su elevada resistencia mecánica, baja densidad y adecuada resistencia a la corrosión. (21). Además esta última propiedad les confiere interés en la industria química para reemplazar en determinadas circunstancias a los aceros inoxidables.

Una situación presentada en la práctica reveló la gravedad del problema de la corrosión bajo tensiones en las aleaciones de Ti. Al efectuar los ensayos hidrostáticos de un recipiente construido con Ti-6Al-4V se utilizó Metanol por considerarlo un fluido totalmente inocuo. Sin embargo se produjo la fractura en forma catastrófica para presiones muy inferiores a las de diseño (21). A partir de ese momento se comenzó un estudio sistemático de la influencia del Metanol y aunque no hay conclusiones aceptadas acerca del mecanismo que gobierna el proceso la presencia como contaminante del ión cloruro parece ser muy importante.

La anterior es una breve reseña de ciertos casos de corrosión bajo tensiones, pero la amplitud del fenómeno se revela por el número de sistemas metal/solución citados por Logan en su libro "The Stress Corrosion of Metals": más de 50 aleaciones la experimentan en diversos medios. Por otra parte durante los últimos años se ha ampliado notablemente el número de medios corrosivos en que una dada aleación puede ser susceptible, lo que contradice la creencia generalmente aceptada de la gran especificidad de los mismos.

Puede señalarse que prácticamente todas las aleaciones pueden sufrir corrosión bajo tensiones en presencia de un medio corrosivo adecuado. Sin embargo, a pesar de los conocimientos alcanzados, sobre todo en los últimos años, sigue siendo imposible predecir a partir de una dada aleación y un medio corrosivo especificado si se presentará el fenómeno. Estar en condiciones de predecirlo es en definitiva el objetivo a alcanzar para poder seleccionar los materiales más adecuados para una determinada aplicación.

FACTORES QUE INFLUYEN SOBRE LA CORROSION BAJO TENSIONES

A continuación trataremos de revisar la influencia de las principales variables macroscópicas sobre la corrosión bajo tensiones.

1) Tensiones mecánicas.

Habíamos mencionado que la corrosión bajo tensiones ocurre sólo si hay una componente de tracción efectiva actuando sobre la estructura. En el caso de imponer una deformación, por ejemplo por doblado, la fisuración se detendrá si la componente de tracción es relevada. Si no puede ser relevada como sucede cuando está sometida a la tracción se fracturará al superar el esfuerzo máximo de rotura. En el caso de un material que posea tensiones residuales también la componente que interesa es la de tracción. Es un hecho totalmente confirmado que la acción de esfuerzos de compresión no conduce a la corrosión bajo tensiones.

Con el objeto de evaluar la susceptibilidad a la corrosión bajo tensiones se han empleado diversos tipos de ensayos

a) Ensayos con deformación impuesta: Cuando se quiere detectar en forma simple la presencia de corrosión bajo tensiones se deforma plásticamente el material por doblado, construyendo una probeta en forma de U, de modo de inducir tensiones. Pero este método adolece de serias limitaciones en cuanto a determinar correctamente el grado de deformación impuesto y al hecho de que las tensiones se relevan a medida que la fisura se propaga.

b) Ensayos bajo carga constante: Se aplica una carga constante que producirá un esfuerzo de tracción sobre la sección de un espécimen y se determina el tiempo de fractura del material en un dado medio corrosivo en función de la tensión aplicada. Para diferentes aleaciones: aceros inoxidables en Cl_2 Mg a ebullición; α - latones en NH_3 ; aleaciones de Al en presencia de iones Cl^- se ha hallado una relación del tipo:

$$\sigma_t = C_1 \log t_f + C_2$$

donde C_1 y C_2 son dos constantes. En la Fig. 9 puede observarse una representación típica, en este caso para diversos aceros inoxidables donde el valor de C_1 es mayor para tensiones altas que para tensiones bajas, presentándose un cambio notorio de pendiente para tensiones próximas a las del límite de fluencia.

Hay casos donde se ha registrado un valor de tensión umbral por debajo del cual no se presenta la fractura, aunque su significado es muy discutible teniendo en cuenta la duración limitada que pueden tener los ensayos.

La tensión umbral, de todas maneras, no correspondería a la tensión de fluencia, pues se considera que la tensión requerida para inducir corrosión bajo tensiones es la necesaria para producir cierta deformación plástica localizada en el material y por lo que se señalará a continuación no tiene por qué corresponder con un parámetro macroscópico como es el límite de fluencia.

Este tipo de ensayos presenta dos objeciones, sobre todo cuando a partir de los mismos se pretende interpretar el mecanismo:

l) Evidentemente la fisura en avance actúa como un intensificador de tensiones, de modo que la tensión nominal aplicada no es una variable que refleja realmente el campo de tensiones creado alrededor del vértice de la misma.

II) El tiempo de fractura o sea el tiempo requerido para producir la falla del material, comprende el tiempo requerido para iniciar la fisura (o tiempo de iniciación) y el tiempo necesario para que se produzca la propagación, pero estos ensayos no permiten discriminarlos.

c) Aplicación de Mecánica de Fractura: La primera limitación mencionada hizo que se usaran en los ensayos conceptos de una disciplina que se ha desarrollado mucho en los últimos años: la Fractomecánica. (22 y 23). Mediante la aplicación de la teoría elástica del continuo a un material que presenta una fisura se puede definir un parámetro K_I que representa la intensidad del campo de tensiones en el vértice de la misma en función de su profundidad, de la tensión nominal aplicada y de la geometría de la probeta que se utilice.

Para obviar la otra limitación en los ensayos donde se aplican los conceptos de Fractomecánica, se parte de especímenes con una entalladura y una fisura iniciada por fatiga, como se puede observar en la Figura 10, de modo que la etapa del proceso que se estudia en forma separada es la propagación. Mediante dispositivos como el de la Figura 11 se puede estudiar la influencia del medio corrosivo sobre la velocidad de propagación, partiendo de diferentes valores iniciales de K_I , logrados variando la tensión aplicada o la profundidad de la fisura inicial.

A pesar de que su utilidad para interpretar los mecanismos que gobiernan la corrosión bajo tensiones es más bien complementaria, mediante estos conceptos se pueden definir magnitudes de interés desde el punto de vista ingenieril. Se ha podido demostrar que para todos los materiales existe un valor crítico de K_I , llamado K_{IC} : Tenacidad a la fractura, por debajo del cual no se produce la fractura del material en el aire. En presencia de un medio corrosivo adecuado que dé lugar a la propagación de las fallas o fisuras preexistentes en el material este valor se reduce sustancialmente y se puede definir una magnitud que en este caso es función también del medio corrosivo y se denomina K_{ISCC} y cuyo signi

ficado se evidencia en la figura 12. La utilidad de esta magnitud como parámetro para evaluar la resistencia a la corrosión bajo tensiones de diferentes aleaciones con un criterio más riguroso que el de utilizar los resultados de curvas de $t_f = f(\sigma)$ se puede observar en la Figura 13.

d) Ensayos a velocidad de tracción constante:

Hoar y West (24) con el objeto de estudiar la corrosión bajo tensiones de los aceros inoxidable austeníticos, sugirieron que deformando un metal en un medio corrosivo a una velocidad de tracción constante se lograrían reproducir macroscópicamente las condiciones de fluencia y el comportamiento anódico que se presentarían en el vertice de una fisura que se propaga. Esta técnica se ha mostrado particularmente fructífera para el estudio de los mecanismos de corrosión bajo tensiones como lo veremos en detalle más adelante, particularmente cuando se la emplea en ensayos potencioestáticos.

Asimismo, se la puede utilizar para evaluar la susceptibilidad a la corrosión bajo tensiones midiendo la variación que experimenta la ductilidad del material en un dado medio corrosivo para diferentes velocidades de tracción, tal como se puede observar en la Figura 14.

La ventaja de este tipo de ensayos radica en que elimina la contribución debida a la iniciación de la fisura, ya que la deformación que se le impone al material permite nuclear fácilmente un ataque localizado y por tanto permite considerar sólo el proceso de propagación.

2) Potencial de electrodo.

Cualquiera sea el mecanismo que se invoque para explicar los diferentes casos de corrosión bajo tensiones, muchos resultados experimentales demuestran la influencia de los factores electroquímicos sobre la iniciación y propagación de las fisuras en un medio corrosivo. De estos, uno de los que tiene mayor importancia es el potencial de electrodo del metal en el medio. Aquí se presentan dos situaciones que conviene analizar por separado:

a) Susceptibilidad al potencial de corrosión:

En la mayor parte de los casos en que se detectaba la presencia de corrosión bajo tensiones, por lo menos hasta los últimos años, el metal se ensayaba al potencial que adquiría en el medio corrosivo. De este tipo era la mayoría de los ensayos donde se aplicaban las técnicas descritas en el apartado anterior. Como sabemos, dicho potencial depende de la presencia y concentración de aniones y cationes reducibles en el medio, y como no corresponde a una situación de equilibrio puede variar con el tiempo, impidiendo una caracterización correcta del fenómeno desde un punto de vista electroquímico.

Otro hecho grave es que en determinado sistema no se detecte susceptibilidad, pero cualquier variación del potencial de corrosión por la presencia de una especie contaminante puede conducir a la aparición de fisuras, como resulta de observar la figura 15 para contenidos de Ni entre 25 y 35%. Las aleaciones resultantes, inmunes en ese medio, se harían susceptible al agregar un oxidante débil.

La invocada especificidad de los medios que conducían a la corrosión bajo tensiones, está vinculada con esto, ya que se agregaban al medio diferentes especies oxidantes cuya única misión era llevar el potencial de corrosión a otro valor donde se presentara susceptibilidad.

b) Susceptibilidad en presencia de un potencial constante aplicado

La segunda limitación que mencionábamos llevó en una primera etapa a aplicar corrientes anódicas y catódicas, para lograr un apartamiento de las condiciones que desde el punto de vista del potencial adquiría naturalmente el sistema. Así se comprobó que la susceptibilidad a la corrosión bajo tensiones, medida como tiempos de fractura para una dada carga aplicada, en muchos casos era muy dependiente de las corrientes aplicadas.

La velocidad de propagación de las fisuras aumentaba con la aplicación de corrientes anódicas con la consiguiente reducción del tiempo de fractura como se puede observar en la figura 16 para el caso de acero inoxidable 18/8 en Cl_2Mg a ebullición. En otros casos, el tiempo de fractura también disminuía en la zona catódica (Fig. 17)

Sin embargo este tipo de ensayos adolece de la otra limitación que mencionábamos en a). Al no controlarse el potencial es imposible la correlación con las curvas de polarización del sistema en cuestión que son las que permiten conocer el comportamiento anódico o catódico del material y por tanto lograr una caracterización más adecuada del proceso electroquímico que opera.

Este problema se ha obviado mediante el empleo de técnicas potencioestáticas que permiten definir claramente los rangos de potencial donde se presenta el fenómeno aplicando el tipo de ensayos reseñados en 1). La técnica del electrodo en deformación, desarrollada por Hoar y col. (25, 26 y 27) ha resultado particularmente útil y en la Fig. 18 se puede observar el esquema de una celda de polarización empleada en estos casos. (18)

3) Propiedades del medio corrosivo:

Como decíamos antes durante mucho tiempo se planteó que los medios corrosivos que conducían a la corrosión bajo tensiones eran altamente específicos, pero con el paso del tiempo el conjunto de medios que la provocan ha ido aumentando y por tanto el concepto de especificidad ha perdido el carácter restringido que tenía años atrás.

De todos modos las propiedades de los medios corrosivos deben ser tales que sean compatibles con las condiciones en que se produce la propagación de una fisura, esto es las reacciones que se producen en su vértice deben tener una velocidad considerablemente mayor que cualquier proceso de disolución que tenga lugar sobre la superficie del metal incluyendo las paredes de la fisura, ya que de otro modo se tendría corrosión generalizada.

a) Efecto de los aniones:

El efecto de los aniones puede ser considerado a la luz de la conclusión anterior, separando dos tipos de comportamiento:

1) Aniones que producen ruptura localizada de la pasividad: Muchas de las aleaciones susceptibles a la corrosión bajo tensiones son aquéllas que presentan gran resistencia a la corrosión generalizada al estar protegidas por una película pasivante formada directamente en aire como es el caso de los aceros inoxidable, las aleaciones de Ti, de Al, de Zr, etc. y que la conservan en el medio agresivo para determinados rangos de potencial. En estos casos el papel de los aniones es conducir a una ruptura de la pasividad, tal como parece ser el caso de los haluros y en particular los Cl^- en aceros inoxidables, aleaciones de Al y de Zr.

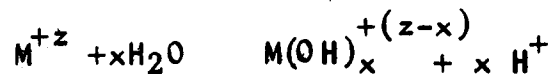
Excepto en el caso del Ti, en las aleaciones mencionadas el rango de potenciales en que el material comienza a ser susceptible a la corrosión bajo tensiones coincide con el de ruptura de la pasividad por efecto del picado.

11) Aniones que retardan la repasivación: En el caso de aleaciones con menor resistencia a la corrosión generalizada como es el caso de los aceros de bajo carbono puede formarse en el medio corrosivo, dentro de determinados rangos de potencial, una película pasivante. El rol de aniones como el NO_3^- , HO^- , CO_3^{2-} , consistiría en reducir la velocidad de repasivación, cuando por acción mecánica dicha película pasivante se rompe.

b) Efecto de los cationes.

En la medida que los cationes metálicos tienen muy poca influencia sobre el comportamiento anódico o catódico de los metales su influencia sobre la corrosión bajo tensiones se ejerce de manera indirecta. Se presentan tres posibilidades:

1) Si se trata de especies catiónicas hidrolizables el efecto que tienen es actuar sobre el pH de acuerdo a reacciones del tipo:



Esto explicaría la disminución del tiempo de fractura del acero inoxidable en soluciones acuosas de Cl^- a ebullición cuando se trabaja con la secuencia Li^+ , Ca^{++} , Mg^{++} , que originan pH sucesivamente más ácidos en ese orden, como se aprecia en la Figura 20.

2) Si además se trata de especies reducibles, como es el caso del ión Fe^{+3} que produce corrosión bajo tensiones del Zr en presencia de Cl^- , (28'), el efecto es llevar el potencial de corrosión a potenciales donde el metal es susceptible. Un efecto similar podría tener el Cu^{+2} , Co^{+3} , etc.

3) Si dan origen a especies complejas solubles, como es el caso del ión NH_4^+ que conduce a la corrosión bajo tensiones de α -latones en solución amoniacal (8).

c) Efecto del ión hidrógeno:

La concentración de iones H^+ puede tener gran influencia en la medida que modifica el potencial de corrosión por ser una especie reducible, pero además puede actuar alterando la solubilidad de hidróxidos u óxidos pasivantes o desplazando el equilibrio en los procesos de formación de especies complejas. Aparente

mente está relacionado con esto último la influencia que tiene el pH en la modificación del modo de propagación de las fisuras de los α - latones en solución amoniaca (8) como se pudo observar en la Fig. 3.

Pero el hidrógeno además tiene un papel muy particular en relación al fenómeno de corrosión bajo tensiones. En la medida en que puede reducirse a hidrógeno atómico y éste a su vez adsorberse y difundir muy fácilmente en muchos metales, ciertos casos de corrosión bajo tensiones pueden explicarse en base a un mecanismo de fragilización por hidrógeno, asociado a la precipitación de hidruros o al desarrollo de presiones internas en microcavidades que conducirían a la fractura del material.

d) Otras especies:

En muchos casos se ha señalado la influencia del oxígeno o del O_2H_2 presentes en medios que conducen a la corrosión bajo tensiones, pero su influencia en realidad está asociada tanto en medios naturales como preparados en el laboratorio a la modificación que introduce su presencia en el potencial de corrosión al ser especies fácilmente reducibles. Como lo mencionamos anteriormente, su presencia especialmente en el caso del O_2H_2 permitirá modificar el potencial cuando no se disponía de potenciostatos.

En general estos son los factores del medio corrosivo que tienen mayor importancia. Otra variable que se puede mencionar es la temperatura, aunque sobre su influencia no existe ninguna sistematización adecuada y cuando se han planteado generalizaciones, las mismas pueden conducir a graves errores. Por ejemplo, durante mucho tiempo se aceptó que los aceros inoxidable no eran susceptibles a la corrosión bajo tensiones transgranular en medio de Cl^- por debajo de $80^\circ C$ (10). Sin embargo como lo han demostrado Mazza y Green (11), con la presencia simultánea de SO_4H_2 hay rangos de concentración donde se presenta corrosión bajo tensiones a temperatura ambiente, como se ve en la Figura 21.

Un aspecto importante a recalcar es que la mayor parte de la información se refiere a la presencia y concentración de las diferentes especies en el seno de la solución, pero evidentemente al ser la fisura una zona de acceso restringido de electrolitos las condiciones locales son muy diferentes a las del seno de la solución. Así, es un hecho sabido que las concentraciones de iones Cl^- y de iones H^+ pueden ser notablemente más altas,

lo que debe tenerse en cuenta en la interpretación del comportamiento anódico o catódico del material deducible a partir de curvas de polarización trazadas con las concentraciones presentes en el volumen de la solución.

En sistemas reales el papel de la temperatura también se debe analizar a la luz de este contexto, pues incrementos locales, sobre todo a temperaturas próximas a la ebullición, pueden dar lugar a una concentración elevada de especies agresivas, como en el caso de la fragilización cáustica de las calderas de vapor (6).

4) Propiedades metalúrgicas.

En este apartado discutiremos aquellos factores metalúrgicos que tienen gran influencia sobre la corrosión bajo tensiones.

a) Impurezas:

Aparentemente los metales puros son inmunes a la corrosión bajo tensiones, por lo que se ha sugerido que cuando un metal "puro" es susceptible se deben analizar las impurezas en el rango de ppm, siendo en ese caso de suma importancia no sólo el contenido sino su distribución (6). En el caso del Fe en soluciones de NO_3NH_4 a ebullición se ha hallado que para un contenido de C menor a 0,001% no se produce corrosión bajo tensiones como se observa en la Figura 22.

De todos modos no existen evidencias concluyentes de que metales extremadamente puros no sean susceptibles, y recientes resultados de Pugh y col. (31) consideran que el Cu puro se fisura intergranularmente en soluciones amoniacales.

b) Aleantes:

Evidentemente la composición de una aleación, vinculada en muchos casos a la aparición de una segunda fase, altera sustancialmente la resistencia a la corrosión bajo tensiones con respecto a los metales puros. Pero el efecto no es directo y así una concentración elevada de un aleante puede conferir a una aleación inmunidad a la corrosión bajo tensiones que para concentraciones menores se presenta en el mismo medio. Tal es el caso del agregado de Ni en concentraciones superiores al 40% a las aleaciones Fe-18Cr cuando se las ensaya en Cl_2 Mg a ebullición, como se ve en la Figura 23.

c) Estructura cristalina:

En algunos casos se ha determinado para aleaciones que se diferencian sólo en su estructura cristalina una susceptibilidad muy diferente. Así el acero inoxidable 18-8 templado (fcc) conteniendo

0,08% de C y 0,04% de N falla en Cl_2Mg a ebullición en pocas horas mientras que una aleación similar con 0,004% de C y 0,005% de N, que por efecto del templado es ferrítica (bcc), no falla dentro de las 200 horas. Pero si a la primera aleación se la deforma a la temperatura de N_2 líquido lo que induce la transformación a bcc se vuelve inmune (32).

d) Tamaño de grano:

Para muchas aleaciones se ha hallado una correlación entre el tamaño de grano y la susceptibilidad a la corrosión bajo tensiones, como se ve en la Figura 24, hallándose (17) que ésta aumenta cuanto mayor es el tamaño de grano de acuerdo a una relación de la forma

$$\sigma_f = \sigma_0 + kd^{-2}$$

donde d es tamaño de grano, σ_f la tensión de fractura y k, σ_0 constantes.

e) Tratamiento térmico:

El tipo de tratamiento térmico puede alterar notablemente la resistencia a la corrosión bajo tensiones. En aleaciones endurecibles por precipitación el efecto es muy manifiesto como es el caso de las aleaciones de Al termotratables. Un ejemplo se muestra en la Figura 25. Un fenómeno similar se produce en los aceros martensíticos del tipo del AISI 4340, donde la temperatura de revenido tiene mucha importancia al estar vinculada a la precipitación de un carburo de hierro que le confiere mayor dureza al material, aumentando su límite de fluencia pero por otro lado, incrementando su susceptibilidad a la corrosión bajo tensiones en presencia de Cl^- .

f) Trabajado en frío:

En muchos casos el trabajado en frío aumenta la susceptibilidad a la corrosión bajo tensiones. Tal es el caso de las aleaciones Al-Mg con contenidos de Mg superiores al 6%, donde el material recocido no falla en ensayos en ClNa al 3% pero el tiempo de fractura decrece con el porcentaje de trabajado en frío (16). En cambio, aceros de bajo carbono (0,03% a 0,5% de C) laminados en frío al 70-80% de su espesor se hacen inmunes a la corrosión bajo tensiones en soluciones de nitrato a ebullición (32).

Estos factores, siendo muy importantes, en pocos casos se han podido correlacionar satisfactoriamente con una descripción detallada de la microestructura de la aleación y de la influencia de ésta sobre otras propiedades microscópicas como ser la interacción con dislocaciones, que evidentemente tienen decisiva importancia en el fenómeno de corrosión bajo tensiones.

MECANISMOS DE CORROSION BAJO TENSIONES

Durante los últimos años se abandonó la idea, prevaleciente durante bastante tiempo, de encontrar un mecanismo unificador de todos los fenómenos de corrosión bajo tensiones, paradójicamente mantenida a pesar de que, simultáneamente, se recalca la especificidad de los medios que los provocaban.

En una reciente revisión sobre el tema, R. N. Parkins (17) plantea que la mayor parte de los casos conocidos de corrosión bajo tensiones pueden ser dispuestos abarcando un espectro de comportamientos donde un extremo está constituido por los sistemas que son susceptibles debido a que la disolución anódica es el factor dominante, y el otro por aquéllos donde ese rol lo cumple la tensión aplicada o residual.

Desde el punto de vista de los mecanismos que operan, tal como aparece evidenciado en la Fig. 26, dicho espectro puede ser subdividido en tres regiones que corresponden a tres situaciones diferentes, pero sin que exista entre las mismas una separación neta:

- a) Preexistencia de caminos con disolución anódica preferencial.
- b) Caminos de disolución anódica preferencial generados por deformación
- c) Adsorción específica en sitios donde la energía requerida para producir la fractura es menor.

Fuera del espectro se mencionan dos situaciones límites: la corrosión intergranular, en ausencia de tensiones mecánicas de los aceros inoxidable sensitizados y la fractura frágil en ausencia de un medio corrosivo que presentan, por ejemplo, los aceros de alta resistencia.

Nosotros consideraremos brevemente la interpretación actualizada de los mecanismos que operan para cuatro sistemas que aparecerían distribuidos a lo largo del espectro:

- 1) Al-4% Cu envejecido en soluciones de Cl^-
- 2) α -latones en solución amoniacal
- 3) Aceros inoxidable austeníticos en soluciones de Cl^-
- 4) Acero AISI 4340 en soluciones de Cl^-

1) Al-4% Cu envejecido en presencia de iones Cl^-

Como mencionábamos antes, las aleaciones termotratables de Al -de las cuales el Al-4% Cu es un ejemplo- son susceptibles a la corrosión bajo tensiones

intergranulares. Como en el caso del ataque intergranular, fueron Mears, Brown y Dix (15) quienes propusieron las primeras ideas sobre el mecanismo actuante. Las fisuras se propagarían a lo largo de una zona donde la velocidad de disolución es rápida: la zona empobrecida en soluto y el papel de la tensión aplicada sería el de contribuir al ataque abriendo las fisuras. Logan (33) propuso un mecanismo según el cual las tensiones mecánicas provocan deformaciones del metal rompiendo el óxido pasivante, en esas condiciones la disolución se localiza en aquellas zonas de metal desprovistas de óxido, conduciendo a la corrosión bajo tensiones. Colner y Francis (34) propusieron un mecanismo que tiene en cuenta los dos anteriores. Según estos autores, las tensiones provocan deformación en las zonas más dúctiles de la aleación, las zonas empobrecidas en soluto a lo largo de los límites de grano. Si la velocidad de deformación es lenta, el metal podría repasivarse una vez rota mecánicamente la película pasivante, en cambio si la velocidad de deformación es rápida, no se daría tiempo a que el metal se repasive y las fisuras se propagarían.

Como se verá más adelante, la deformación -independientemente de la velocidad con que se realice- no conduce a ningún tipo de ataque localizado cuando la tracción se efectúa por debajo del potencial de picado de la aleación. Sólo por encima del potencial de picado se produce la fisuración de la aleación.

Con el objeto de esclarecer los aspectos electroquímicos del problema, Galvele y cd (18) emplearon la técnica del electrodo en deformación sometiendo el material a un potencial controlado potencioestáticamente y registrando simultáneamente las variaciones de corriente experimentadas durante la tracción que, evidentemente, dan una medida de la velocidad de disolución. Trabajaron con Al puro, que representa prácticamente el comportamiento de la zona empobrecida en soluto y con Al-4%Cu solubilizado que representa el comportamiento de los granos.

La Fig. 27 muestra el tipo de resultados obtenidos al traccionar Al puro en una solución de ClNa. Observaron que la corriente aumenta rápidamente hasta alcanzar un valor estacionario que se mantenía hasta el instante en que la probeta se rompe. Al aplicar potenciales sucesivamente crecientes hallaron un extenso rango para el cual la corriente estacionaria era prácticamente independiente del potencial. Pero, por encima de un cierto potencial crítico la corriente estacionaria aumentaba significativamente al aumentar el potencial.

Representando los valores de corrientes estacionarias en función del potencial para diferentes velocidades de tracción e incluyendo una curva de polarización anódica del material sin traccionar hallaron que el potencial crítico corresponde al potencial de picado del Al puro, Fig. 28. Por debajo del potencial de picado la corriente estacionaria depende de la velocidad de tracción y aumenta con el aumento de ésta.

En resumen, por debajo del potencial de picado, el aumento de corriente que se observa al traccionar sólo se debe a la repasivación del metal, con la consiguiente reformación de la película de óxido rota mecánicamente durante la deformación. Esto contradice los mecanismos propuestos por Logan y Colner y Francis, pues la deformación

no lleva a ningún tipo de ataque localizado cuando la tracción se efectúa por debajo del potencial de picado. Sólo por encima del potencial de picado la disolución anódica es muy intensa.

El mismo comportamiento general lo observaron al traccionar en el mismo medio Al-4%Cu solubilizado. Pero como se señaló cuando se discutió el ataque intergranular de esta aleación, existe una diferencia de aproximadamente 100 mV entre el potencial de picado del Al y el de la aleación solubilizada. Cuando sobre el mismo gráfico (Fig. 29) representaron el comportamiento de ambos materiales sometidos a un potencial intermedio entre sus respectivos potenciales de picado, se pudo observar que el Al puro mostraba una velocidad de disolución mucho más elevada. Este resultado les permitió afirmar que si se tensiona a dicho potencial una aleación de Al-4%Cu envejecida, la misma sufrirá corrosión bajo tensiones intergranular, debido a la disolución preferencial de la zona empobrecida en soluto que sigue los límites de grano.

Como ensayo de susceptibilidad a la corrosión bajo tensiones, Fig. 30, midieron la variación de la ductilidad de una aleación Al-4%Cu envejecida en función del potencial, cuando se la tracciona a una velocidad constante. Por debajo del potencial de picado de Al-0,12%Cu (composición que representa más fielmente la composición de la zona empobrecida en soluto) la elongación a la rotura resulta ser igual a la que presenta el material en el aire o sea que es inmune a la corrosión bajo tensiones. Por encima de dicho potencial, la aleación es susceptible, disminuyendo su resistencia a medida que el potencial aumenta. La influencia de la tensión aplicada, que es lo que diferencia la corrosión bajo tensiones del ataque intergranular de estas aleaciones, lo consideraremos en detalle más adelante cuando hablemos del comportamiento del acero inoxidable. Baste decir aquí que la velocidad de disolución está significativamente aumentada, configurando una situación donde la tensión aplicada estimula la disolución (stress assisted corrosion).

La influencia del tratamiento térmico sobre la susceptibilidad a la corrosión bajo tensiones depende de los mismos factores que en el caso del ataque intergranular o sea de la variación del potencial de picado con el envejecimiento.

Por otra parte, la influencia de diferentes aleantes que se presentan en otras aleaciones termotratables de Al; como se vió al considerar el ataque intergranular, se puede establecer a partir de los potenciales de picado (18).

Evidentemente, este sistema es un caso típico donde la propagación de la fisura se da por la existencia de caminos preexistentes en la aleación, caracterizados por una heterogeneidad en la composición y donde el comportamiento anódico de los granos y de la zona empobrecida en soluto son adecuadamente diferentes ya que presentan diferentes potenciales de picado.

2) α -latones en solución amoniacal

El primer intento sistemático de estudiar la influencia del medio corrosivo en la corrosión bajo tensiones de los α -latones (Cu con contenidos de Zn entre 10 y 37%) fue efectuado por Mattsson (8).

Usando especímenes de Cu-37%Zn tensionados en forma de U, en soluciones diluidas que contenía ion Cu^{+2} , NH_3 y iones SO_4^- , con pH variables entre 2 y 11, correlacionó el tiempo de fractura y la morfología de las fisuras con el comportamiento termodinámico del sistema en función del pH. Utilizó diagramas como los desarrollados por Pourbaix, pero teniendo en cuenta que la especie acomplejante es el NH_3 . Sus resultados, que aparecen en la Fig. 31, se pueden relacionar con lo observado en la Fig. 3.

Mattsson halló que la propagación intergranular se produce en el rango de pH 6,3 a 7,7, siendo extremadamente rápida entre 7,1 y 7,3. Este proceso iba acompañado por la formación de una película adherente, oscura, aparentemente de OCu_2 (óxido cuproso), conocida desde entonces como película de empañado (tarnish film). Por otra parte, no observó la formación de ninguna película por debajo de pH 3,9 ni por encima de 7,7. Entre pH 3,9 y 6,3 se forman películas muy delgadas y es recién para pH 6,3 que se evidencia la película adherente descrita como "tarnish film".

En las experiencias de Mattsson se midió el potencial al comienzo de las mismas y es lo que aparece sombreado en el diagrama de la Fig. 31. Posteriormente, Hoar y Booker (35), midiendo la variación del potencial de corrosión con el tiempo en α -latones sin traccionar, sumergidos en la solución de Mattsson, hallaron que la película de empañado se formaba en el rango de pH 5,8 a 7,5, adquiriendo potenciales de corrosión comprendidos entre 0,20 y 0,28 V_H de acuerdo a las predicciones del diagrama. También estudiaron la influencia del potencial en la solución de Mattsson a pH 7,2 empleando especímenes traccionados. La Tabla de la Fig. 32 revela que la polarización anódica disminuye el tiempo de fractura que, por otra parte, aumenta por polarización catódica y que la fisuración es sustancialmente detenida a un potencial de 0,05 V_H , debajo del cual no es termodinámicamente posible la formación de óxido cuproso.

Aparte de la influencia del pH en la formación de la película, es de mucha importancia la composición de la aleación. Así, películas suficientemente gruesas sólo se forman cuando el Zn se halla presente y la velocidad de formación de la película aumenta con el contenido de Zn de la aleación, como también fue observado por Hoar (35). Un hecho importante es su carácter frágil, como fue demostrado por Forty y Humble deformando plásticamente especímenes de α -latones.

En conclusión, para la composición de la solución que conduce a la formación de películas de espesor detectable hay propagación intergranular con una gran reducción en los tiempos de fractura. En cambio, cuando no se produce el film con un espesor significativo que lo haga visible, la propagación es transgranular, hecho que también sucede cuando no hay presente ninguna película.

En base a lo anterior se deben explicar los procesos que se producen en dos situaciones diferentes:

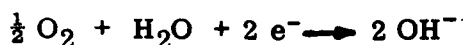
i) en soluciones donde se forma la película de empañado. Se ha sugerido (30) que en este caso opera un mecanismo que involucra la repetida formación de la película frágil y su ruptura por efecto de la deformación, tal como aparece esquematizado en la Fig. 33. La primera etapa involucra la formación (a) y la ruptura de la película (b). La fisura resultante no se propaga en la aleación debido a que la deformación plástica redondea el extremo de la misma (c). Sin embargo, al exponerse metal desnudo a la solución la reacción de reformación de la película se produce, penetrando en el metal (d). Cuando la película alcanza un cierto espesor crítico, se produce nuevamente su ruptura frágil (e) y nuevamente la fisura se redondea en su vértice al alcanzar el metal (f). La propagación prosigue así de manera discontinua y las estriaciones correspondientes han podido ser observadas en las superficies de fractura, como se esquematiza en (g). La etapa que controla el proceso pareciera ser la velocidad de crecimiento de la película, lo que conduciría a la propagación intergranular, pues se ha comprobado que dicha velocidad es sustancialmente mayor en los límites de grano.

A pesar de que este modelo da una idea global del fenómeno hay dos aspectos que aún no han sido elucidados. No se conoce la razón por la cual se produce un crecimiento preferencial de la película de óxido en los límites de grano y tampoco la verdadera razón de la fisuración de ésta, sugiriéndose dos ideas tentativas: preexistencia de fallas en la misma o, cuando se alcanza cierto espesor crítico se desarrollan tensiones en la película que producen su ruptura (31).

Los casos de corrosión bajo tensiones hallados en ambientes naturales corresponden a la situación aquí descrita. Sin embargo, un hecho importante a puntualizar es que, a diferencia de las soluciones empleadas por Mattsson que contienen ion Cu^{+2} , en la naturaleza es necesario formarlo. El papel del O_2 , según se desprende de las siguientes ecuaciones, es producir la oxidación del Cu metálico, lo que requiere la presencia simultánea de NH_3 , para originar especies cúpricas complejas del tipo $\text{Cu}(\text{NH}_3)_n^{+2}$. La reacción total es:



que puede ser separada en las dos semireacciones siguientes:

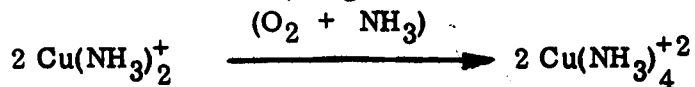


La reducción de los iones complejos cúpricos en presencia de Cu metálico originaría el OCu_2 , pero sólo dentro del estrecho rango de pH donde se forma la película de empañado.

ii) en soluciones donde no se forma la película de empañado. La explicación que se desarrolla a continuación sigue las ideas generales que aparecen en una revisión sobre el tema efectuado por Pugh (31). En estas soluciones la fisuración se produciría a través de un proceso de disolución que involucra la reducción de los iones complejos cúpricos a complejos cuprosos, de acuerdo con la siguiente ecuación:



haciéndose el proceso autocatalítico en presencia de O_2 debido a la oxidación de los iones cuprosos previamente formados, según la ecuación:

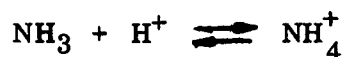


Se conoce que el aumento de concentración de los iones cúpricos disminuye el tiempo de fractura y como el O_2 es el responsable de dicho aumento de concentración de acuerdo al mecanismo arriba propuesto, la eliminación del O_2 presente en la solución tendería a aumentar el tiempo de fractura. Efectivamente, se ha demostrado que la ausencia de O_2 inhibe la fisuración, lo que es una evidencia de la validez del mecanismo anterior, aunque de manera indirecta.

Aparentemente, el papel del Zn consistiría en influir sobre la velocidad y el modo de propagación de las fisuras, pues con Cu puro también se ha detectado fisuración, aunque el proceso es más lento. A pesar de tratarse de soluciones que no promueven la formación de la película de empañado, en Cu puro el avance de la fisura es intergranular.

Este aspecto del mecanismo parece estar aclarado, pero no existe una idea común para explicar la localización particular que asume el ataque. No se conoce aún porque sólo se tiene ataque en el vértice de la fisura y no disolución generalizada. Hay muchas hipótesis pero ninguna ha podido ser verificada unívocamente.

Se puede concluir que aunque el mecanismo que opera tanto en la propagación intergranular como en la transgranular no está totalmente esclarecido, para el caso de los α -latones en medios amoniacales se presenta la situación de un espectro continuo de comportamientos en donde el modo de propagación es modificado por variaciones muy pequeñas en el medio corrosivo, asociadas principalmente a cambios de pH que determinan a su vez modificaciones en la concentración de NH_3 libre de acuerdo al equilibrio siguiente:



o lo que es equivalente



3) Aceros inoxidables austeníticos en presencia de Cl^-

La importancia tecnológica de estos aceros ha determinado que hayan sido uno de los sistemas más estudiados y de allí la gran cantidad de mecanismos o modelos que se han propuesto para explicar su fisuración transgranular habitualmente detectada en presencia de iones Cl^- a temperaturas superiores a los 80°C . El medio empleado en la mayoría de los estudios es Cl_2Mg en solución acuosa a ebullición (entre 100 y 154°C), debido a que dichas aleaciones en este medio sufren corrosión bajo tensiones al potencial de corrosión muy aceleradamente.

Gran parte de los resultados experimentales obtenidos por diversos autores, se han podido explicar en base a un mecanismo de disolución anódica cuyas primeras ideas fueron sustentadas por Hoar y Hines (37) y que ha tenido posteriormente un desarrollo muy significativo. Según dichos autores, debido a la concentración de tensiones el metal en el fondo de la fisura está sometido permanentemente a deformación plástica, tal como se esquematiza en la Fig. 34. La deformación actuante crearía nuevos sitios de disolución, sitios activos, de manera que en el vértice de la fisura el metal se disolvería con velocidades 1000 a 10000 veces superior que en el resto de su superficie, incluidas las paredes de la fisura.

De este modelo surgió la técnica del electrodo en deformación a fin de simular macroscópicamente las condiciones prevalecientes en el vértice de la fisura. Hoar y West (24) con medidas potencioestáticas y posteriormente Hoar y Scully (25, 26) a potencial controlado, encontraron experimentalmente que los incrementos de corriente eran del orden esperado al traccionar el acero inoxidable en Cl_2Mg a ebullición. Por otra parte, metales puros como Fe y Ni que no eran susceptibles a la corrosión bajo tensiones no presentaban aumentos de corriente al traccionarlos en el mismo medio (24, 26). Estos resultados fueron considerados como una demostración unívoca de la existencia de un proceso de disolución anódica afectado por la deformación impuesta.

Un hecho interesante remarcado por West (38) es que el acero inoxidable presenta pits profundos en ese medio en ausencia de tensiones mecánicas y que la tracción induce la formación de fisuras. El mismo autor propuso un modelo idealizado basado en una disolución preferencial en los escalones de deslizamiento que se puede ver en la Fig. 35. En el caso a) el número de escalones disminuye a medida que la fisura avanza, con el resultado que se interrumpiría el efecto de la deformación; la situación b) que, en cambio, conserva el número de escalones no es una situación muy probable, pero la presencia de dos sistemas de deslizamiento como en c), muestra que el efecto de la deformación no desaparece con el avance de la fisura, como se observa en d).

El ataque preferencial en los escalones de deslizamiento fue observado por primera vez por Swann y col. (39) mediante el estudio con microscopía electrónica de transmisión de placas delgadas de la aleación, deformadas plásticamente al exponerlas al medio corrosivo, Fig. 36. También con esta técnica se comprobó que las dislocaciones estáticas no muestran ataque preferencial.

Además, Swann y cd. (39) establecieron una relación importante entre la subestructura de dislocaciones y el contenido de aleantes. Ellos hallaron dos tipos de subestructuras básicas: una con celdas cuyas paredes son redes de dislocaciones, Fig. 37, mientras que en la otra se tiene un arreglo coplanar de dislocaciones, Fig. 38. La primera se forma si el deslizamiento entrecruzado de dislocaciones es un proceso relativamente fácil, en este caso se originan escalones de deslizamiento en la superficie muy pequeños. En el caso de aleaciones Fe-18 Cr, con diversas concentraciones de Ni, para contenidos de Ni inferiores al 20%, como aparece evidenciado en el gráfico de la Fig. 34 se tiene un descenso significativo en la energía de fallas de apilamiento que determina un progresivo impedimento para el entrecruzamiento de dislocaciones. Esto conduce a una disposición coplanar que da, como resultado, escalones de deslizamiento en la superficie mucho más altos. En esas condiciones la altura de los escalones es tal que permitiría la ruptura de una película pasivante, exponiendo metal desnudo a la superficie, como se esquematiza en la Fig. 40. En la tabla de la Fig. 41 se resumen sus resultados haciendo hincapié en que los tiempos de fractura para probetas traccionadas en Cl_2Mg a ebullición, disminuyen a medida que aumenta la altura de los escalones.

Estos estudios sugirieron el modelo que aparece representado en la Fig. 42 debido a Smith y Staehle (40) donde se hace hincapié en un aspecto no tenido en cuenta por Hoar y col. (24, 25, 26), la existencia de una película que puede ser rota por el arribo de dislocaciones a la superficie metálica en el vértice de la fisura en avance, hecho que ya habían sugerido Swann y cd. (39) y que es la condición previa que lleva a la fisuración.

La importancia de este modelo radica en los siguientes aspectos:

i) Tiene en cuenta algunas propiedades físico-metalúrgicas de la aleación; para que se pueda romper la película pasivante se requiere que los escalones de deslizamiento tengan suficiente altura. Esto, como vimos anteriormente, está relacionado con la posibilidad de tener un arreglo coplanar de dislocaciones. En la Tabla de la Fig. 41 se pudo ver la existencia de una relación entre la susceptibilidad a la corrosión bajo tensiones en aleaciones Fe-18Cr con contenidos variables de Ni y la energía de fallas de apilamiento.

ii) Considera las propiedades mecánicas de la película pasivante: sólo si es frágil, puede producirse su ruptura mecánica localizada cuando emerge un escalón. Mientras que en Al no hay casi dudas acerca del carácter frágil de la película pasivante, en los aceros inoxidables la película de óxido, aparentemente, es más plástica (41). De todos modos, su escaso espesor ($< 50 \text{ \AA}$) contribuiría a su ruptura y la plasticidad no parecería ser un factor crítico (14).

iii) Tiene en cuenta las propiedades del medio corrosivo: el medio debe ser tal que pueda dar lugar a la formación de una película pasivante sobre el metal. Esto implica que producida su rotura local por efecto mecánico, se producirá una disolución instantánea del metal y, simultáneamente, comenzará la repasivación con una dada velocidad. Este aspecto aparece más aclarado en la Fig. 43, también debida a Staehle (14), donde se puede visualizar el significado de la velocidad de repasivación. Aparecen tres tipos de

transitorios de corriente que se pueden producir a partir de la ruptura de la película pasivante por emergencia de un escalón. La secuencia I, II y III, implica velocidades decrecientes de repasivación, que conducen a cantidades mayores de metal disuelto: ΔM . Según Staehle, la velocidad de repasivación que conduciría a la fisuración sería la intermedia ya que la geometría de la región disuelta correspondería a la morfología de las fisuras. En las otras situaciones se tendría: o una repasivación rápida que impediría la propagación o el desarrollo de una disolución lateral con la morfología del picado.

Con el reconocimiento de que a temperatura ambiente, soluciones acuosas de Cl^- en presencia de SO_4H_2 conducían a la corrosión bajo tensiones (11, 12) y que el modo de propagación también era transgranular, se dió un nuevo impulso al empleo del electrodo en deformación para estudiar el mecanismo.

Así, Staehle y Murata (14) desarrollaron un modelo para correlacionar sus resultados experimentales, o sea, la medición de corriente a potencial controlado cuando el material está siendo traccionado a velocidad constante, con el proceso microscópico que involucra la aparición de una sucesión de procesos individuales de emergencia de escalones y su consecuente repasivación, dado por el respectivo transitorio de corriente y que aparece esquematizado en la Fig. 44. Se alcanzará una corriente estacionaria cuando el número de escalones emergentes en la unidad de tiempo sea igual al número de escalones repasivados en el mismo lapso. Los sucesivos procesos individuales de emergencia de escalones y repasivación posterior darían lugar a la propagación de la fisura de la manera que esquematiza Staehle en la Fig. 45.

Sus resultados experimentales aparecen en la Fig. 46a, donde se comparan las curvas de polarización obtenidas con el material sin traccionar y en tracción a velocidad constante. En base a los mismos plantean la existencia de dos potenciales críticos diferentes, uno de corrosión bajo tensiones (E_c) y otro de picado (E_p), considerando a ambos como dos fenómenos que se excluyen. Interpretan el comportamiento en los tres rangos de potencial: I) a $E < E_c$; II) entre E_c y E_p ; III) a $E > E_p$, de acuerdo al modelo de la Fig. 43, señalando que en I) hay repasivación rápida y en III) es suficientemente lenta como para conducir al picado. Sólo en el rango de potenciales entre E_c y E_p se tendría corrosión bajo tensiones transgranular. Sus datos de tiempo de fractura en función del potencial, para el mismo medio, aparecen en la Fig. 46b.

Sin embargo, resultados recientes de Galvele y de Castro (42) demuestran que el potencial de picado para un acero similar en el mismo medio -cuando se lo determina manteniendo la probeta a potencial constante durante 24 horas y no por métodos potenciodinámicos, como lo hicieron Staehle y Murata- coincide con el potencial crítico hallado en los ensayos con el electrodo en deformación.

Una correlación similar entre el potencial al que se presenta la corrosión bajo tensiones y el potencial de picado, se pudo observar en Cl_2Mg a ebullición. Tal como se ve en la Fig. 47 donde aparecen representados en el mismo gráfico las curvas de polarización anódica y catódica y la curva de tiempos de fractura en función del potencial halladas

por Smialowski y Rychik (43) resulta que la susceptibilidad a la corrosión bajo tensiones disminuye a medida que el potencial decrece desde valores positivos al potencial de corrosión. Sin embargo, si se representa sobre el mismo gráfico la real curva anódica del acero inoxidable obtenido por medición de pérdida de peso de peso del material en función del potencial según Staehle y col. (44) surge que el potencial para el cual el tiempo de fractura se hace suficientemente grande corresponde al de la ruptura de la pasividad por picado; que, en este medio en particular, coincide con el potencial de corrosión.

Resultados recientes de Galvele y Wexler (45) obtenidos traccionando Al en soluciones acuosas de NO_3Na , llevan a establecer modificaciones en el mecanismo propuesto por Staehle y colaboradores para la iniciación de la fisuración transgranular en aceros inoxidables. El Al posee similares características de deformación que los aceros inoxidables, con la ventaja de que no presenta problemas de disolución selectiva de diferentes aleantes por ser un metal puro. Cuando se lo tracciona en presencia de iones NO_3^- (Fig. 48), a diferencia de lo que acontece en medio de Cl^- (Fig. 27), para potenciales superiores al potencial de picado no se alcanzan corrientes estacionarias, sino que la variación de la densidad de corriente sigue una ley cuadrática (Fig. 49) que se puede interpretar como una disolución hemisférica a lo largo de los escalones de deslizamiento (Fig. 50).

Del resultado anterior se desprende que el modelo propuesto por Staehle es válido para interpretar el proceso de repasivación que se produce para potenciales inferiores al de picado, pero necesita ser modificado cuando se consideran los fenómenos que ocurren por encima de este potencial. El picado se localizará en los escalones de deslizamiento como sucede para el Al en NO_3Na o se generalizará a toda la superficie como en el caso del Al en ClNa , dependiendo de que la deformación aumente significativamente la velocidad de disolución, o que no la modifique. En NO_3Na se produce un aumento significativo de la velocidad de disolución cuando se tracciona el metal, con respecto al comportamiento del Al estático como puede verse en la Fig. 51. En el caso del acero inoxidable la diferencia es aún más marcada y llevaría a iniciar fisuras transgranulares cuando es traccionado a potenciales superiores a los de picado. Existiría todo un rango de potenciales que se inicia en el potencial de picado donde el ataque se localiza en los escalones de deslizamiento, pues allí la velocidad de disolución es muy superior que para el resto de la superficie. Pero, para potenciales más anódicos que dicho rango, el picado se generalizaría a toda la superficie y se explicaría así el carácter aparentemente excluyente del picado y la fisuración señalada por Staehle (14) y también por otros autores (46).

Con esto hemos resumido las ideas fundamentales prevalecientes alrededor de la fisuración transgranular de los aceros inoxidables austeníticos, teniendo en cuenta el desarrollo del mecanismo de disolución anódica planteado originalmente por Hoar y Hines. Como mencionábamos al comienzo, se han postulado otros mecanismos pero sin que hayan tenido la importancia de éste. De todos modos, aún no existe un acuerdo generalizado sobre su validez y esto es, sin duda, una demostración de la complejidad del fenómeno.

4) Acero 4340 en agua de mar

Sobre la base de interpretar curvas como las mostradas en la Fig. 17, algunos autores (47) sugirieron que esta aleación presentaba dos mecanismos diferentes de fisuración de acuerdo al potencial al cual se hallaba sometida en presencia de iones Cl^- . A potenciales elevados actuaría un mecanismo de disolución anódica, estimulado por la concentración de tensiones en el vértice de la fisura, mientras que a bajos potenciales predominaría un proceso de fragilización por hidrógeno, reactualizando un mecanismo de corrosión bajo tensiones propuesto por Evans (48) y que aparece esquematizado en la Fig. 52.

Evans consideraba que el hidrógeno se forma en las fisuras por reducción del ion hidrógeno presente en el medio y que la fracción que no se recombina para formar hidrógeno molecular (H_2), puede adsorberse sobre las paredes de la fisura, difundiendo luego hacia el interior del metal. El hidrógeno, una vez absorbido se acumularía en cavidades o microfisuras, preexistentes en el material, donde desarrollarían altas presiones que sumadas a la tensión aplicada determinarían la propagación de las fisuras. Actualmente, se han propuesto modificaciones a este modelo, que hacen hincapié en el papel del hidrógeno absorbido relacionándolo con el metal base de la aleación, la composición de la misma y su microestructura. Para aleaciones de Ti se sugiere la formación de hidruros frágiles (4), mientras que en los aceros martensíticos el hidrógeno solubilizado podría interactuar con las tensiones internas a que da lugar la presencia de la fase martensítica induciendo la fragilización, aunque otros autores (49) han continuado desarrollando el modelo original de Evans. Una revisión de las ideas prevalecientes en la actualidad se puede hallar en (49).

A fin de determinar las condiciones de potencial bajo las cuales aparecerían estas dos formas de corrosión bajo tensiones en soluciones de Cl^- y encontrar el significado del potencial anódico para el cual se comenzaba a manifestar la susceptibilidad, Galvele y Semino (50, 19) midieron los tiempos de fractura de este acero, sometido a diferentes tratamientos térmicos, en función del potencial. Efectuando ensayos bajo carga constante obtuvieron curvas como las que se pueden observar en la Fig. 53 y que corresponden a un revenido a temperaturas intermedias. De esta manera confirmaron la existencia de dos rangos de potencial para los cuales el material se fracturaba.

Con el fin de correlacionar dichos resultados con el comportamiento catódico y anódico, sobre el mismo gráfico superpusieron las curvas de polarización correspondientes. La zona de potenciales bajos corresponde a la reducción catódica del ion hidrógeno sobre la superficie metálica y, por lo tanto, la corrosión bajo tensiones se puede atribuir a un proceso de fragilización por hidrógeno. En cambio, la zona de potenciales anódicos presentaba más dificultades de interpretación. Observaron que la disminución significativa en el tiempo de fractura se presentaba para potenciales superiores al potencial de picado (Fig. 53). Mientras el potencial de picado era independiente del tratamiento térmico e incluso era igual al potencial de picado del Fe puro en ese medio, el tiempo de fractura aumentaba a medida que se aumentaba la temperatura de revenido.

Así, para la temperatura de revenido más alta, Fig. 54, el material no resulta ser susceptible a la corrosión bajo tensiones, ya que la ruptura a potenciales anódicos se debe a una ruptura mecánica originada en la disminución de la sección efectiva por corrosión general.

Por otra parte, las fractografías de las probetas rotas en ambos rangos de potencial, en el caso de los tratamientos de revenido a temperaturas inferiores, revelaron que la topografía de la superficie de fractura es similar, lo que indicaba que -en ambos casos- actuaría el mismo mecanismo de propagación. Sin embargo, a potenciales anódicos, si se considera la composición en el seno de la solución, la reducción del ion hidrógeno no sería termodinámicamente posible. Esta aparente contradicción se aclara si se tiene en cuenta la Fig. 53 donde se observa que la fisuración para dicho rango de potenciales, sólo se produce por encima del potencial de picado. Como es conocido que el electrolito en los pits es apreciablemente más ácido que en el resto de la solución, en el interior de los mismos se crearían las condiciones termodinámicas que permiten la reducción del ion hidrógeno. La Fig. 55 muestra fisuras producidas a potenciales superiores al de picado y que se inician en pits.

Por otra parte, Brown y col. (51) hallaron que el pH medido mediante microelectrodos en el vértice de una fisura, conducía a la entrada de hidrógeno independientemente de las condiciones que se tengan en el seno de la solución, como puede verse en la Fig. 56.

En resumen, las conclusiones actuales señalan que, en ambos rangos de potencial la propagación de la fisura se debe a fragilización por hidrógeno. A potenciales altos se requiere la presencia de aniones como el Cl^- , que rompan la pasividad por picado, modificando localmente la composición del electrolito en contacto con el metal, de modo que sea posible la reducción del ion H^+ . Se forma así hidrógeno atómico que producirá, en definitiva, la fragilización. A potenciales bajos, una vez reducida la película pasivante, se aceleraría la penetración de hidrógeno producido por reducción. Por otra parte, existe un rango intermedio de potenciales donde no se produce la fisuración y que coincide con la presencia de la película pasivante que actuaría como una barrera para la penetración del hidrógeno.

CONCLUSIONES

Hemos pasado revista a una serie de sistemas que cubren parcialmente el espectro de comportamientos señalado por Parkins. A pesar de que, en la mayor parte de los casos, los mecanismos presentados están sujetos a controversia, un hecho es evidente: no se puede plantear la existencia de un mecanismo único que explique los diferentes casos de corrosión bajo tensiones.

En presencia de esfuerzos de tracción de una magnitud apropiada, se

interrelacionan el comportamiento electroquímico del sistema y las propiedades físico-metalúrgicas de la aleación, para conducir a la corrosión bajo tensiones a través de un proceso de disolución muy localizado.

Si la estructura y la composición de la aleación son tales que originan una heterogeneidad en ambas, generalmente a lo largo de los límites de grano, y existe asimismo un comportamiento anódico diferente entre éstos y la matriz, dichos caminos preexistentes harán que la susceptibilidad a la corrosión intergranular sea activada por la presencia de tensiones.

Si no se tienen los caminos activos preformados, la tensión puede generarlos ya sea rompiendo una película frágil -que puede ser reformada- o activando la disolución en las líneas de deslizamiento emergentes. El pasaje de una situación donde prevalecen los caminos activos preexistentes a la generación de los caminos activos por efecto de la deformación, no se debe solamente a diferencias en las propiedades físico-metalúrgicas de las aleaciones. Así, para una dada aleación, la transición puede ser asociada a cambios en las condiciones del medio, como es el caso de los α -latones en soluciones amoniacales.

La influencia preponderante de la tensión, se da en aquellas aleaciones -de las cuales los aceros de alta resistencia son un ejemplo- que tienen propensión a la fractura frágil y donde la corrosión bajo tensiones es la consecuencia de la penetración en el metal de especies fragilizantes como el hidrógeno.

Sin embargo, dentro de este espectro de comportamientos puede establecerse una generalización para aquellos casos antes mencionados en que la susceptibilidad a la corrosión bajo tensiones está asociada a la presencia de iones Cl^- . En dichos sistemas las condiciones de potencial que conducen a este fenómeno, son las mismas que originan el picado.

Recientemente (52) se halló que también el Zircaloy-4 (una aleación de Zr con Sn, Fe y Cr como aleantes) presenta corrosión bajo tensiones acuosas de Cl^- para potenciales iguales o superiores al potencial de picado, como se puede observar en la Fig. 57.

En base a estos resultados, Galvele (18, 53) sugiere tres mecanismos por los cuales el picado puede conducir a la corrosión bajo tensiones:

- 1) Por disolución preferencial de una zona muy localizada de la aleación (Al -4%Cu y otras aleaciones termotratables de Al). La corrosión bajo tensiones, en este caso intergranular, aparece cuando se expone el material a un potencial superior al potencial de picado de dicha zona, pero inferior al potencial de picado del resto de la aleación.

- 2) Por nucleación del picado sobre los escalones de deslizamiento producidos al deformar el metal. Serfa el caso de los aceros inoxidables austenficos, cuando se los expone a potenciales algo superiores al de picado pero sin llegar a valores demasiado altos de potencial, para los cuales el picado se generalizarfa sobre toda la superficie del material.
- 3) Por modificación local de la composición del electrolito en los "pits". En estas condiciones se puede crear una zona localizada donde la concentración de iones H^+ sea suficientemente alta como para que sea posible incluso a potenciales anódicos, la formación de hidrógeno que conduzca a la fragilización del material. Es el caso del acero 4340.

Aparte de sus implicancias con respecto al conocimiento de los mecanismos que conducen a la corrosión bajo tensiones, la relación entre picado y corrosión bajo tensiones, resultaría ser un criterio de trabajo útil para determinar límites de seguridad, así como aplicarlo al desarrollo de aleaciones resistentes.

REFERENCIAS

1. HINES, J.G. Corrosion Sc. 1, 21 (1961).
2. PETERSON, M.H., BROWN, B.F., NEWBEGIN, R.L. y GROOVER, R.E. Corrosion 23, 142 (1967).
3. BECK, T.B. J. Electrochem. Soc. 114, 551 (1967).
4. SCULLY, J.C. y POWELL, D.T. Corrosion Sc. 10, 719 (1970).
5. KEATING, F.H. "Symposium on Internal Stresses in Metals and Alloys", p.311, Inst. Metals, London (1948).
6. LOGAN, H.L. "The Stress Corrosion of Metals", J. Wiley & Sons Inc., New York (1966).
7. HUMPHRIES, M.J. y PARKINS, R.N. Corrosion Sc. 7, 747 (1967).
8. MATTSON, E. Teknisk-Vetenskaplig Forskning, 32, 132 (1961), Electrochim. Acta, 3, 279 (1961).
9. ELLIS, O.B. "Symposium on Stress Corrosion Cracking of Metals", ASTM-AIME p. 421 (1944).
10. RION Jr, W. Ind. Eng. Chem. 49, 73A (1957).
11. MAZZA, F. y GREENE, N.D. "Comptes Rendus du 2eme. Symposium sur les Inhibiteurs de Corrosion", p.401, Ferrara (1965).
12. HARSTON, J.D. y SCULLY, J.C. Corrosion, 25, 493 (1969).
13. MURATA, T. Tesis. Ohio State University (1970).
14. STAEHLE, R.W. "NATO Meeting on Stress Corrosion Cracking", Portugal (1971).
15. MEARS, R.B., BROWN, R.H. y DIX, E.H. "Symposium on Stress Corrosion Cracking of Metals", ASTM-AIME, p.323 (1944).
16. SPROWLS, D.O. y BROWN, R.H. "Conference on Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking", Ohio, p. 513, NACE (1969).
17. PARKINS, R.N. Br. Corrosion J. 7, 15 (1971).

18. GALVELE, J.R., de DE MICHELI, MULLER, I.L., de WEXLER, S.B. y ALANIS, I.L. "U.R. Evans International Conference on Localized Corrosion", Virginia (1971).
19. SEMINO, C. Tesis, UNBA-CNEA (1972).
20. PHELPS, E.H. "Conference on Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking", Ohio, p. 398, NACE (1969).
21. BOYD, W.K. "Conference on Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking", Ohio, p. 593, NACE (1969).
22. BROWN, R.F. Metallurgical Review, 13, 171, diciembre (1968).
23. WEI, R.P. "Conference on Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking", Ohio, p. 104, NACE (1969).
24. HOAR, T.P. y WEST, J.M. Proc. Roy. Soc. A, 268, 304 (1962).
25. HOAR, T.P. y SCULLY, J.C. J. Electrochem. Soc. 111, 348 (1964).
26. SCULLY, J.C. y HOAR, T.P. "Second International Congress on Metallic Corrosion" p. 184, New York (1963).
27. HOAR, T.P. y GALVELE, J.R. Corrosion Sc. 10, 211 (1970).
28. DUNHAMM, J.T. y KATO, H. RI Bureau of Mines Report of Investigations, 5784, U.S. Depart. of the Interior (1961).
29. LONG, L.M. y UHLIG, H.H. J. Electrochem. Soc. 112, 964 (1965).
30. McEVILY, A.J. y BOND, A.B. J. Electrochem. Soc. 112, 131 (1965).
31. PUGH, E.N., CRAIG, J.V. y SEDRIKS, A.J., "Conference on Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking", Ohio, p. 118, NACE (1969)
32. UHLIG, H.H. "Stress Corrosion Cracking" in "Fracture" T. III, p. 645, Ed. H. Liebowitz (1971).
33. LOGAN, H.L. J. Research NBS 48, 99 (1952).
34. COLNER, W.H. y FRANCIS, H.T. J. Electrochem. Soc. 105, 377 (1965).
35. HOAR, T.P. y BOOKER, C.J.L. Corrosion Sc. 5, 821 (1965).
36. HINES, J.G. y HOAR, T.P. J. Appl. Chem. 8, 764 (1958).

37. HOAR, T.P. y HINES, J.G. *J. Iron Steel Inst.* 182, 124 (1956).
38. WEST, J.M. "Electrodeposition and Corrosion Processes", p. 155 y 159, Van Nostrand Co., London (1965).
39. SWANN, P.R. y EMBURY, J.D. "High Strength Materials", p. 327, ed. V.F. Zackay, J. Wiley & Sons, New York (1965).
40. SMITH, T.J. y STAEHLE, R.W. *Corrosion*, 23, 117 (1967).
41. VERMILYEA, D.A. "Conference on Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking", Ohio, p. 15, NACE (1969).
42. de CASTRO, M. y GALVELE, R.J. *Primera Reunión Latinoamericana de Electroquímica*, La Plata (1972).
43. SMIALOWSKI, M. y RYCHCIK, M. *Corrosion* 23, 218 (1967).
44. STAEHLE, R.W., ROYUELA, J.J., RAREDON, T.L., SARRATE, E., MORIN C.R. y FARRAR, R.V. *Corrosion* 26, 451 (1970).
45. GALVELE, J.R. y de WEXLER, S.B. 142nd National Meeting The Electrochemical Society, Florida (1972).
46. GRAF, L. y SPRINGE, G. "Conference on Fundamentals Aspects of Stress Corrosion Cracking", Ohio, p. 335, NACE (1969).
47. BHATT, H.J. y PHELPS, E. H. "Third International Congress on Metallic Corrosion", vol. 2, p. 285, Moscú (1966).
48. EVANS, U.R. "The Corrosion and Oxidation of Metals", E. Arnold, London (1961).
49. TETELMAN, A.S. "Conference on Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking", Ohio, p. 446, NACE (1969).
50. GALVELE, J.R. y SEMINO, C.J. "2do. Simposio Latinoamericano de Corrosion" Rio de Janeiro (1971).
51. SMITH, J.A., PETERSON, M.H. y BROWN, B.F. *Corrosion*, 26, 539 (1970).
52. CRAGNOLINO, G. y GALVELE, J.R. "Primera Reunión Latinoamericana de Electroquímica", La Plata (1972).
53. GALVELE, J.R. III Simposio de Tecnología Aeroespacial, Ascochinga, Córdoba (1972).

54. TROMANS, D. DOWDS, N.A. y LEJA, J. "Conference on Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking", Ohio, p.154, NACE (1969).
55. WAHREN, D. Citado por R.M. Latanision y R.W. Staehle. "Conference on Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking", Ohio, p.124, NACE (1969).
56. DENHARD, E.E. Corrosion 16, 359 t (1960).
57. LECKIE, H.P. "Conference on Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking" Ohio, p.411, NACE (1969).
58. BROWN, B. F. NRL Report 7168 (1970).
59. LEE, H.H. y UELIGH, H.H. J. Electrochem. Soc. 117, 18 (1970).
60. PHELPS, E.H. y LOGINOW, A.W. Corrosion, 16, 325 t (1960).
61. THOMAS, K.C., FERRARI, H.M. y ALLIO, R.J. Corrosion, 20, 89 t (1964).
62. COPSON, H.R. "Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture", Interscience New York (1959).
63. ADAMS, R.E. y von TIESENHAUSEN, E. "Conference on Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking", Ohio, p. 691, NACE (1969).

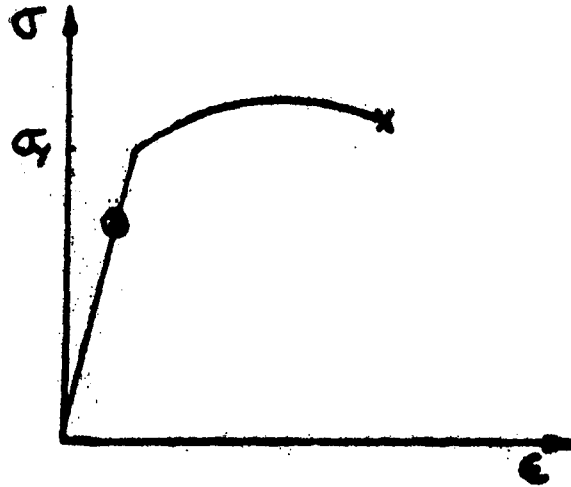


Fig. 1 Efecto de la corrosión bajo tensiones en una curva típica tensión vs. deformación:
 × fractura en el aire; ● fractura en un medio corrosivo.

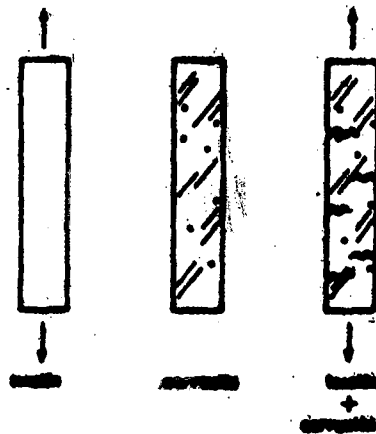


Fig. 2 Representación esquemática del fenómeno de corrosión bajo tensiones.

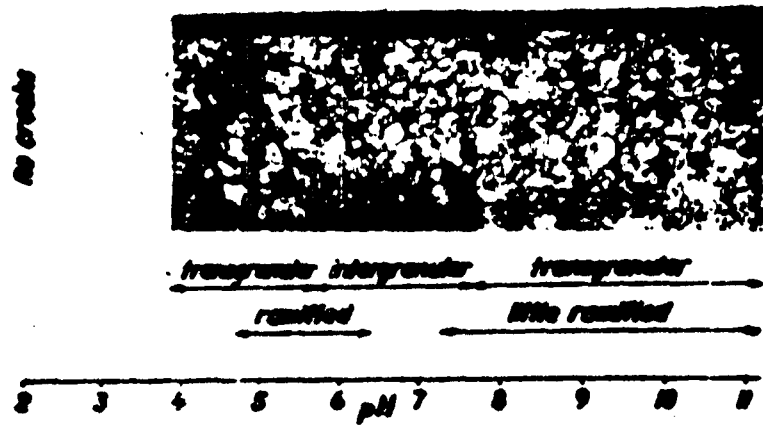


Fig. 3 Aspecto de las fisuras intergranulares de α -latones en soluciones amoniacales a pH próximos a 7. Modificación del modo de propagación al cambiar el pH. 140X. (Ref. 8).

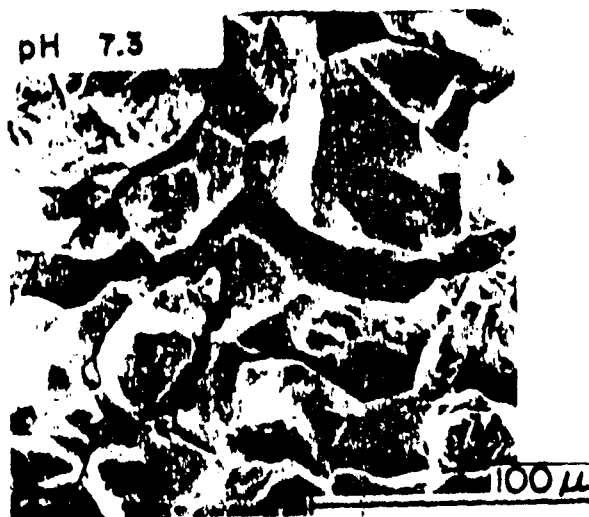


Fig. 4 Fractografía de la propagación intergranular de α -latones en soluciones amoniacales a pH 7,3 (Ref. 54).

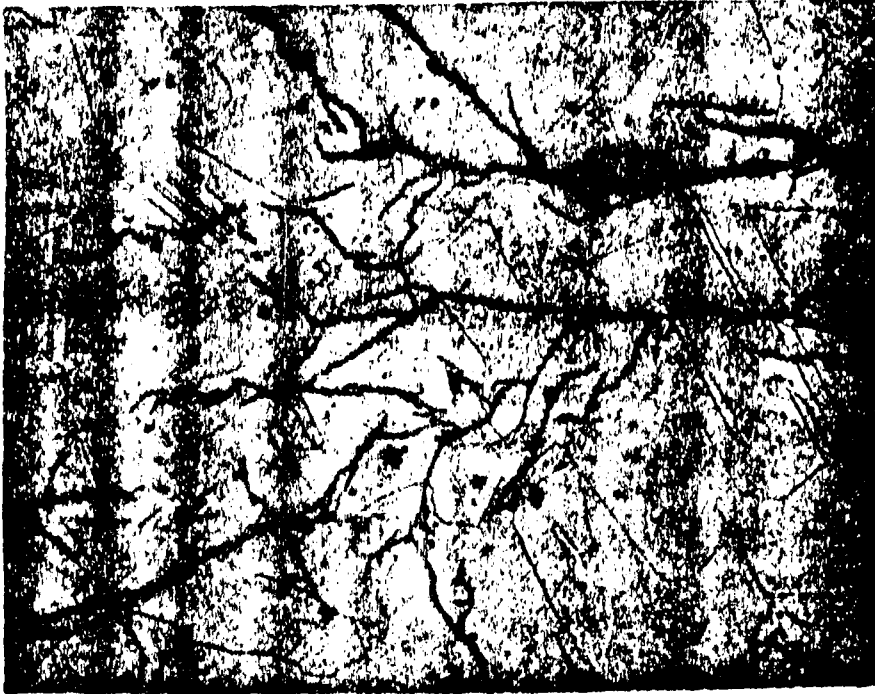


Fig. 5 Fisuración transgranular ramificada, típica de los aceros inoxidable austeníticos. 100X. (Ref. 55).



Fig. 6 Fractografía de la propagación transgranular de un acero inoxidable austenítico en soluciones de SO_4H_2 y ClNa . Con A y B se señalan dos planos (111). (Ref. 12).

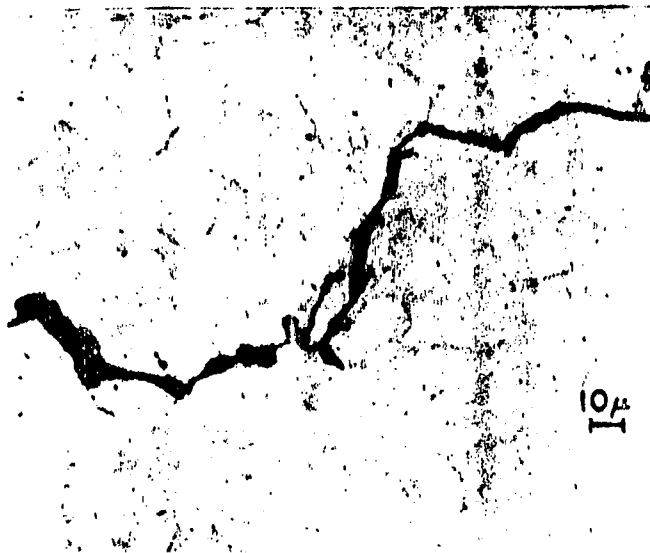


Fig.7 Propagación intergranular y transgranular de fisuras halladas en una aleación de Titanio expuesta en agua de mar. (Ref. 63).

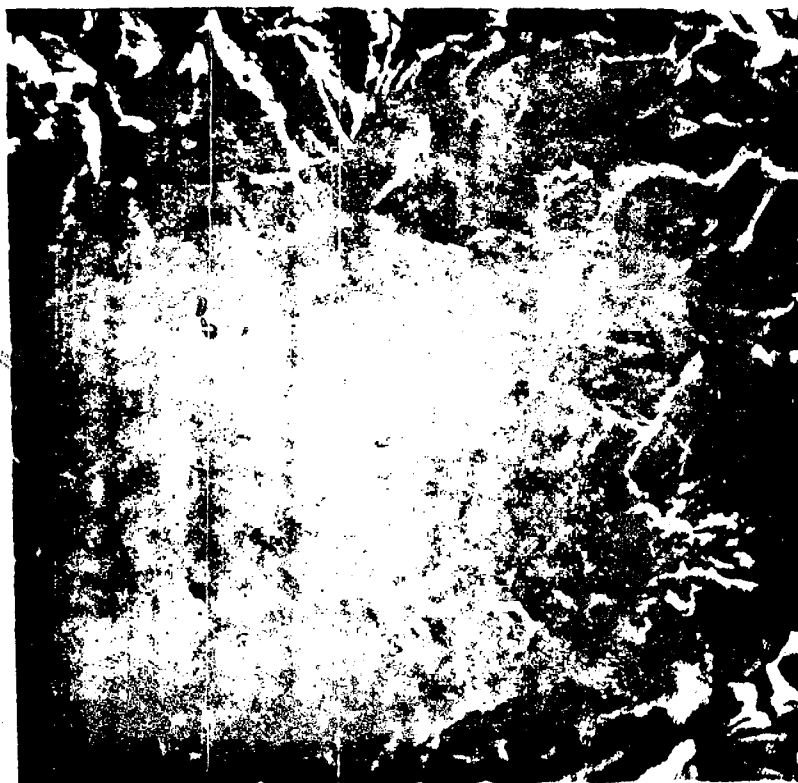


Fig.8 Fractografía donde se observa la transición de la fisuración intergranular a la transgranular del Zircaloy-4 en presencia de Cl^- . (Ref. 52).

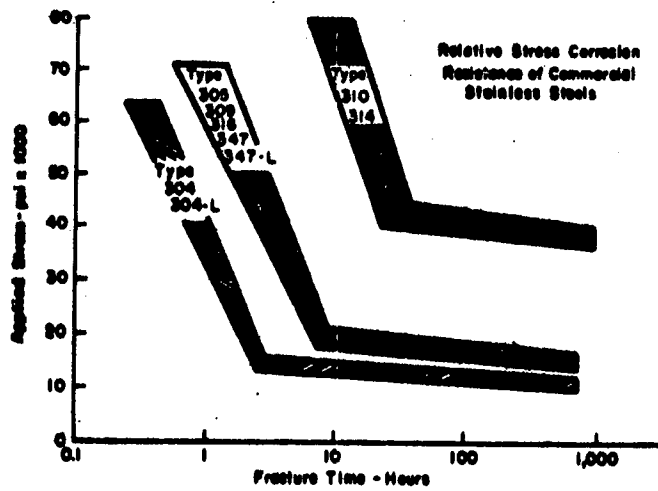


Fig. 9 Efecto de la tensión aplicada sobre el tiempo de fractura de diferentes aceros inoxidable comerciales en solución de Cl_2Mg al 42% en ebullición. (Ref. 56).

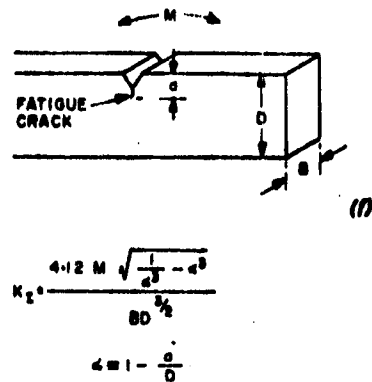


Fig. 10 Espécimen del tipo "Cantilever", usado en ensayos de corrosión bajo tensiones, empleando los conceptos de Mecánica de Fractura. (Ref. 22).

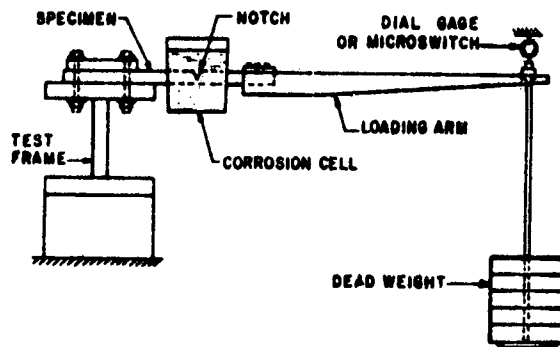


Fig. 11 Dispositivo utilizado para ensayos de corrosión bajo tensiones, empleando los conceptos de Mecánica de Fractura. (Ref. 57).

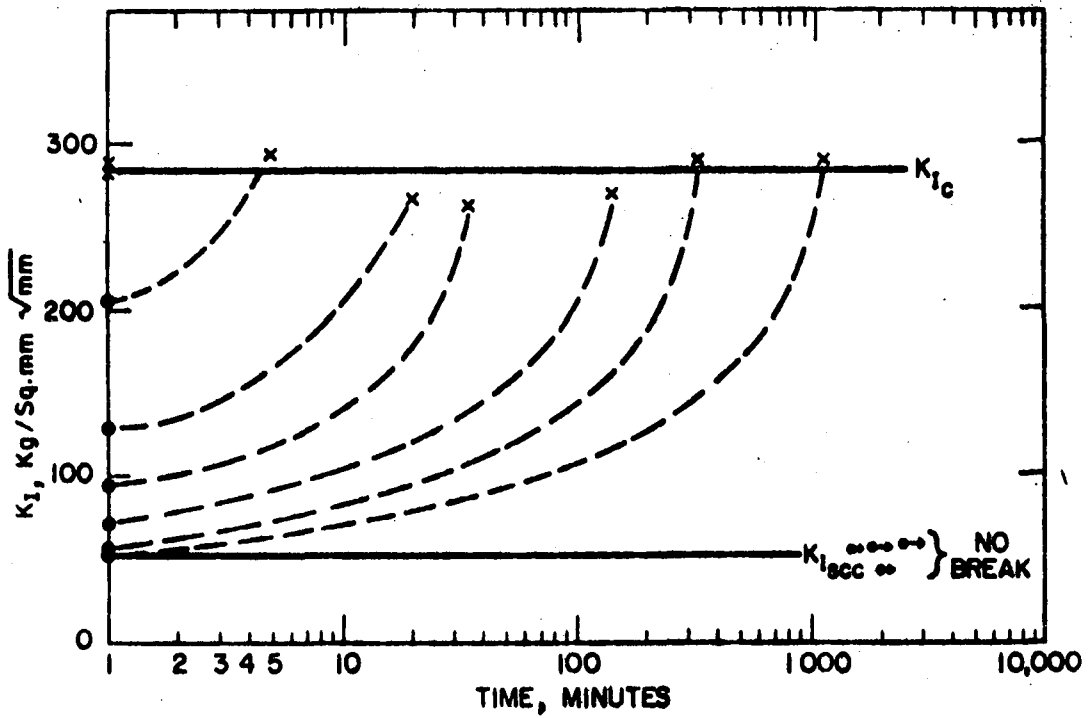


Fig. 12 Efecto de K_I sobre la fisuración del acero AISI 4340 en solución de ClNa al 3,5%, usando el dispositivo mencionado en la Fig. 11. A medida que la fisura se propaga el valor de K_I aumenta hasta alcanzar el valor crítico K_{Ic} correspondiente a una fractura puramente mecánica, que no depende del medio corrosivo. (Ref. 22).

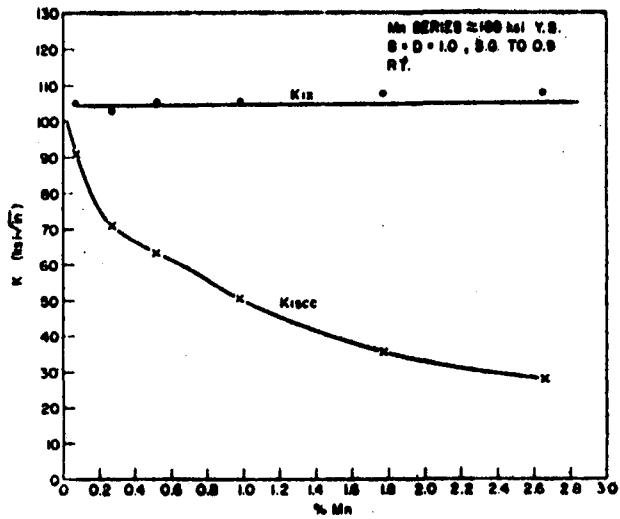
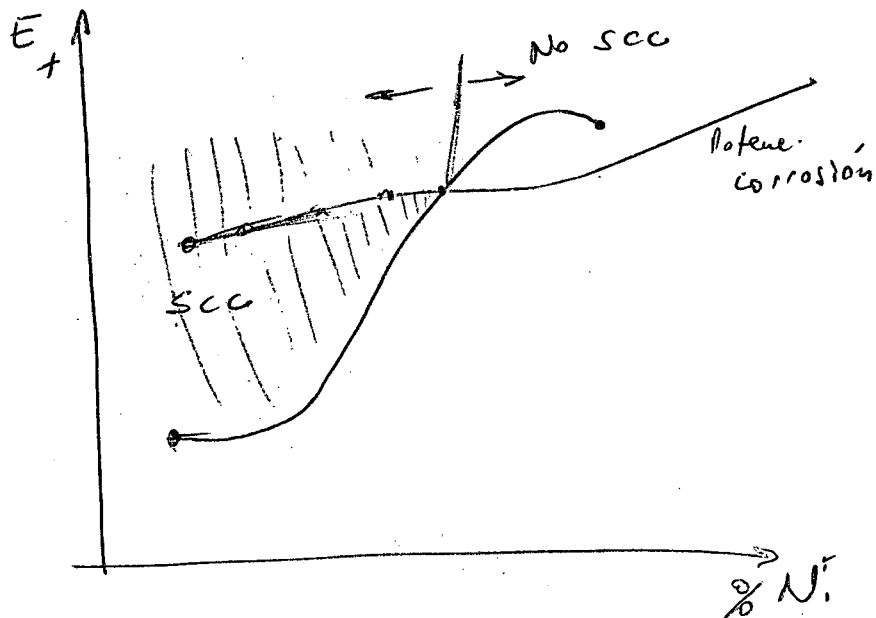
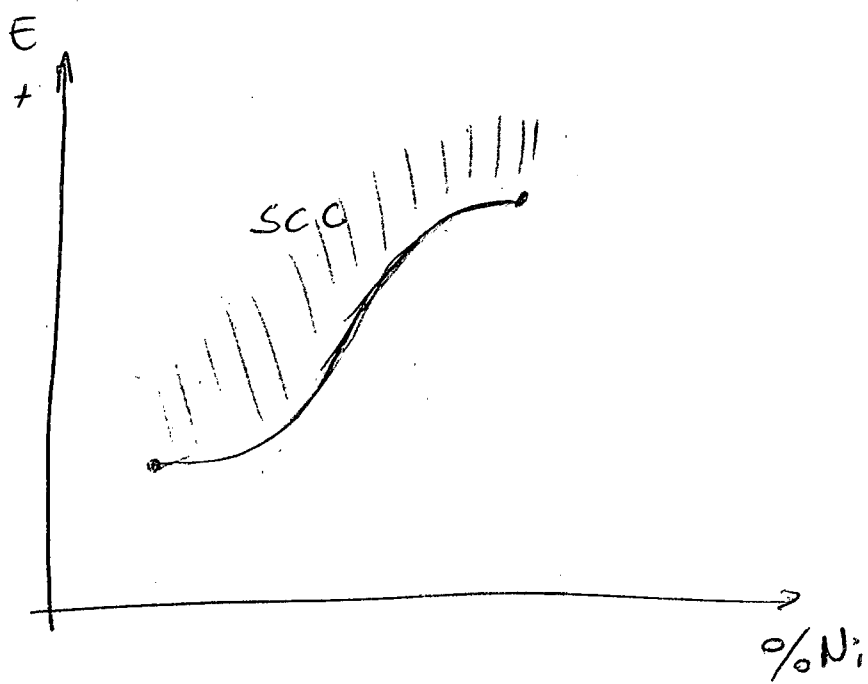


Fig. 13 Efecto del contenido de Mn sobre K_{Ic} y sobre K_{Isc} para un acero martensítico en agua de mar. (Ref. 58).



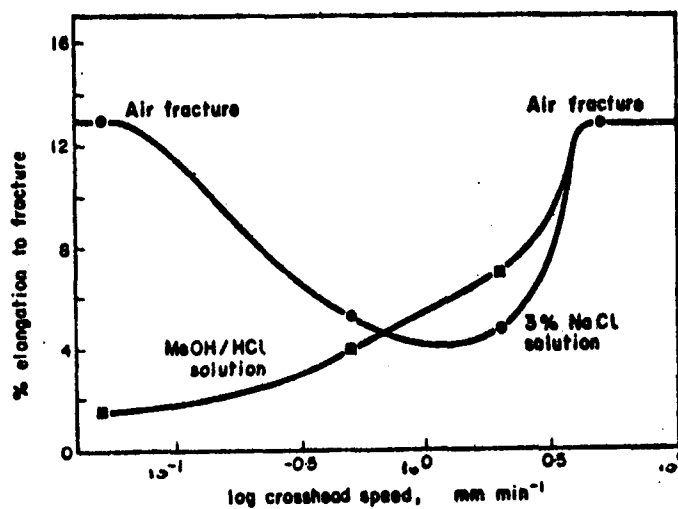


Fig. 14 Elongación a la fractura de aleaciones de Ti, sumergidas en dos medios corrosivos diferentes, en función de la velocidad de tracción. (Ref. 4).

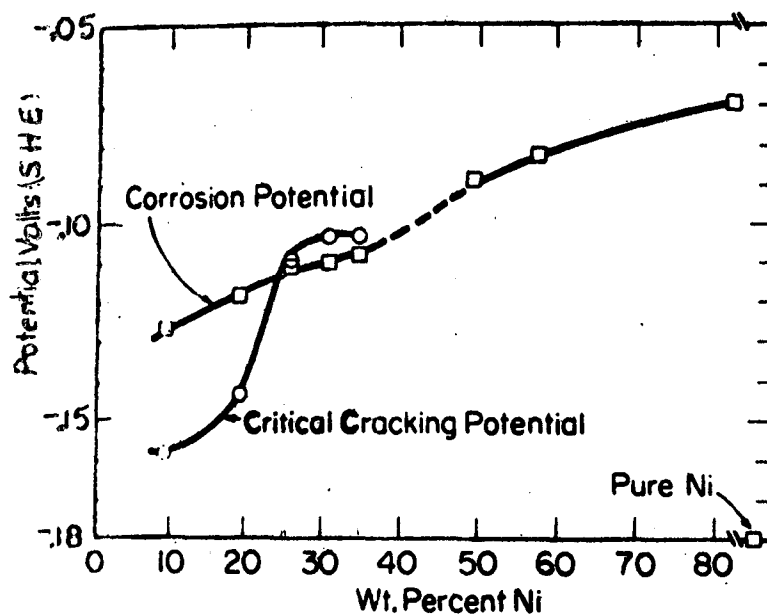


Fig. 15 Variación del potencial de corrosión y del potencial al cual se presenta corrosión bajo tensiones en aceros inoxidables (Fe-20Cr) en función del contenido de Ni, en solución de Cl₂Mg a ebullición. (Ref. 59).

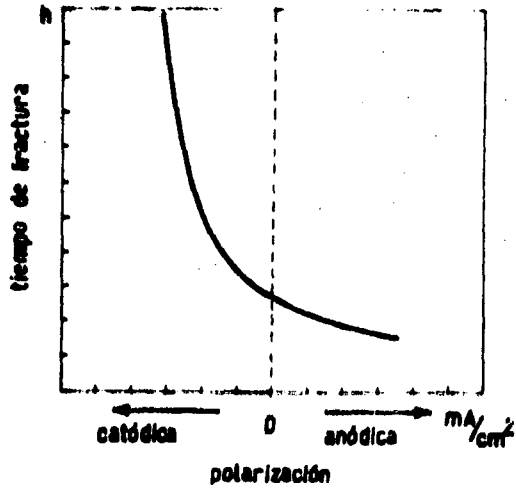


Fig. 16 Efecto de la polarización catódica y anódica sobre el tiempo de fractura. Representa esquemáticamente el comportamiento del acero inoxidable 18/8 en solución de Cl_2Mg a ebullición hallado por Hoar y Hines. (Ref. 36).

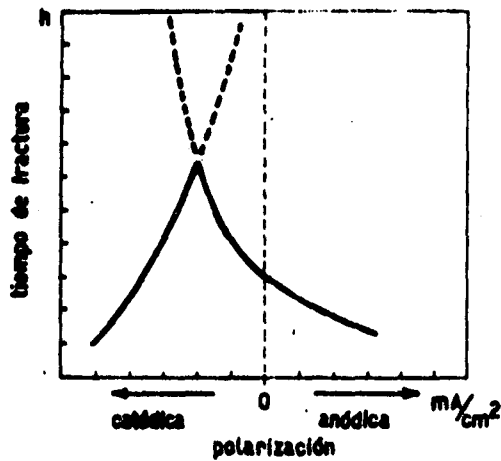


Fig. 17 Efecto de la polarización anódica y catódica sobre el tiempo de fractura. Esquematiza el comportamiento típico de aceros martensíticos en presencia de iones Cl^- . (Ref. 60).

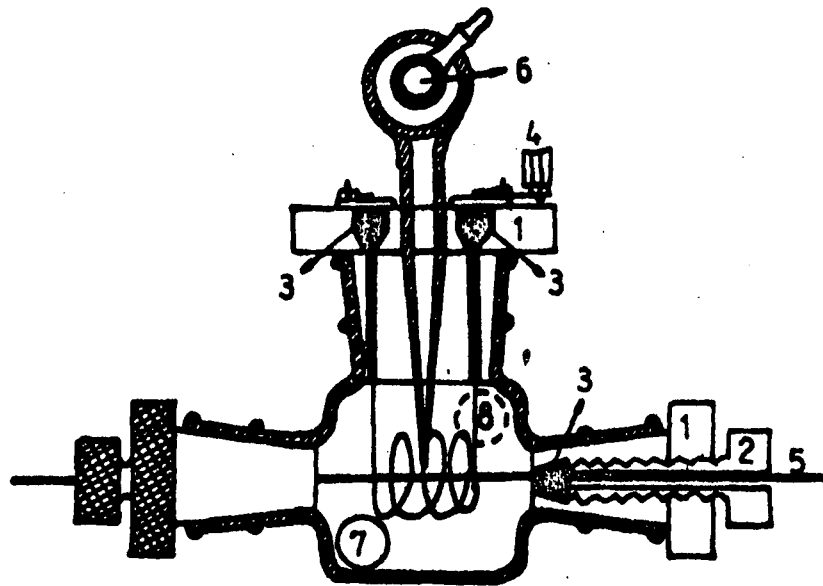


Fig. 18 Esquema de una celda de polarización empleada para estudiar el comportamiento de metales en deformación plástica en el medio corrosivo bajo potencial controlado. 1: tapón de "Teflón"; 2: tornillo de "Lucite"; 3: tapón de goma de siliconas; 4: contraelectrodo; 5: probeta; 6: electrodo de referencia; 7: entrada de solución degasada; 8: salida de solución. (Ref. 18)

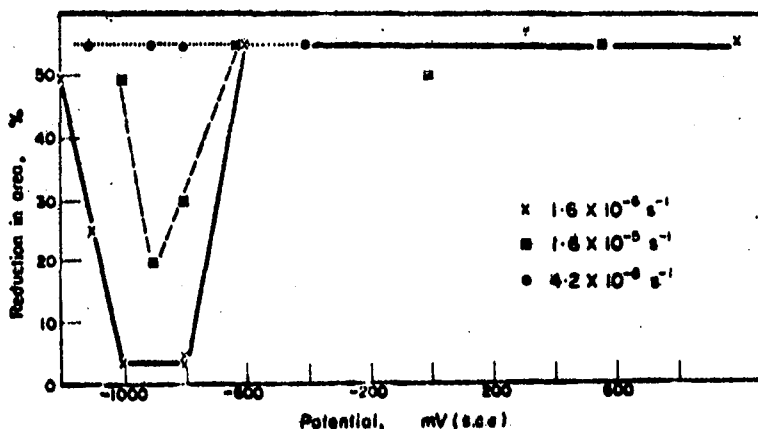


Fig. 19 Efecto del potencial sobre la reducción del área, como medida de la susceptibilidad a la corrosión bajo tensiones, para diferentes velocidades de deformación de aceros bajo carbono en solución de HONa al 35%. (Ref. 7).

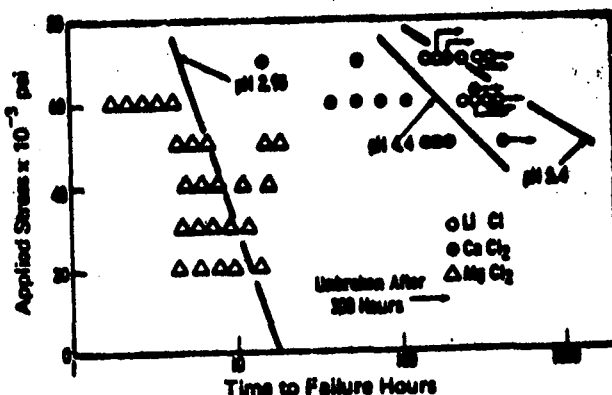


Fig. 20 Efecto de diferentes cationes sobre el tiempo de fractura de acero inoxidable AISI 304 a 125°C. La concentración de Cl⁻ es de aproximadamente 27% y el pH está tomado a 80°C. (Ref. 61).

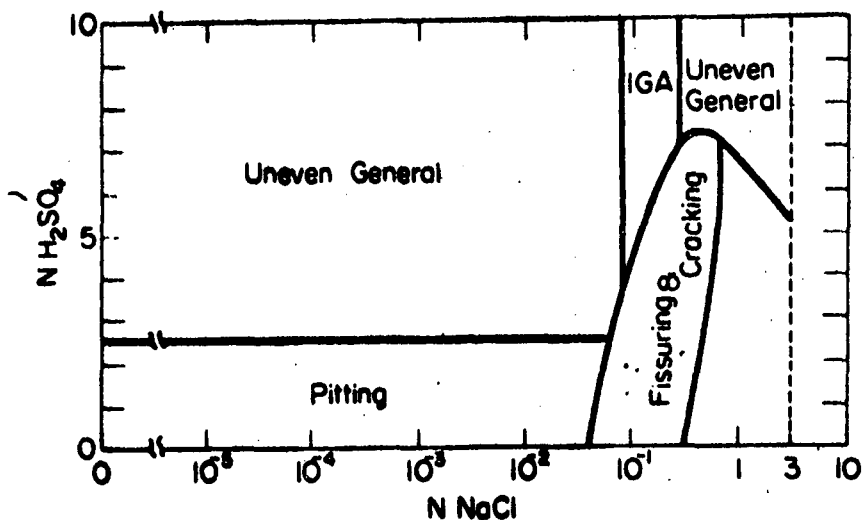


Fig. 21 Diagrama donde se muestra el rango de concentraciones de mezclas ClNa-SO₄H₂ para las cuales se observa corrosión bajo tensiones en acero inoxidable austenítico a temperatura ambiente. (Ref. 11).

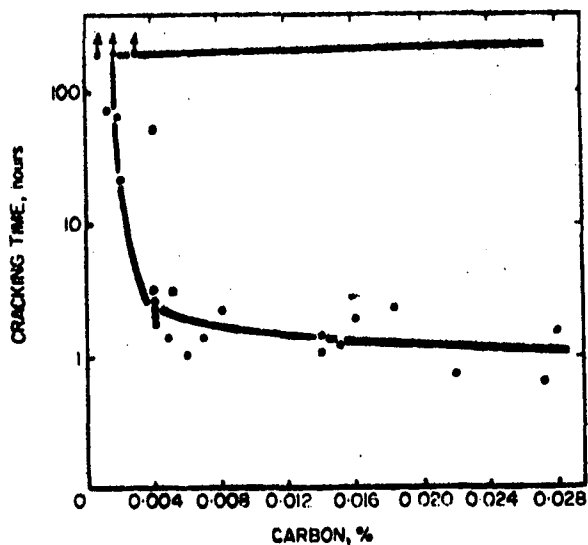


Fig. 22 Efecto del contenido de C sobre la susceptibilidad a la corrosión bajo tensiones del Fe en soluciones de NO_3^- a ebullición. (Ref. 29).

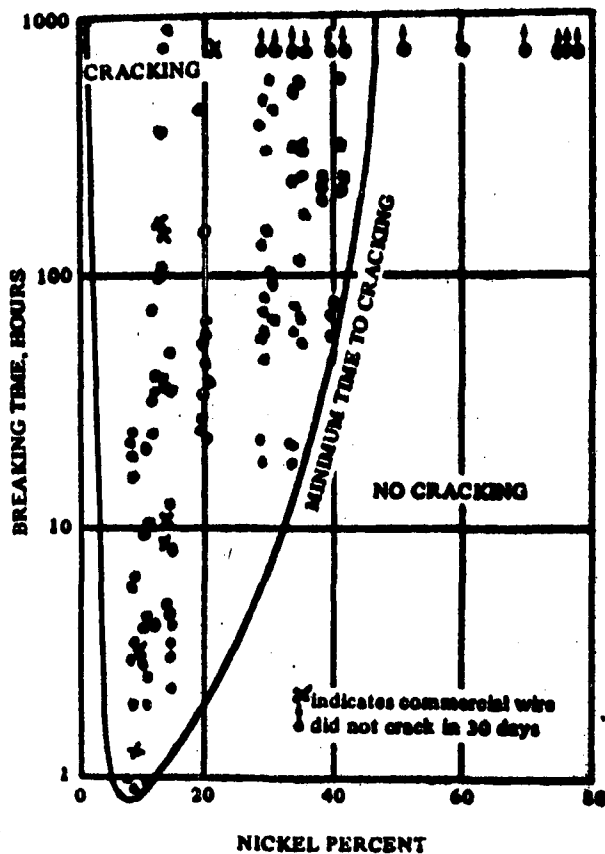


Fig. 23 Efecto del contenido de Ni sobre el tiempo de fractura de aceros inoxidables Fe-18Cr en solución de Cl_2Mg a ebullición. (Ref. 62).

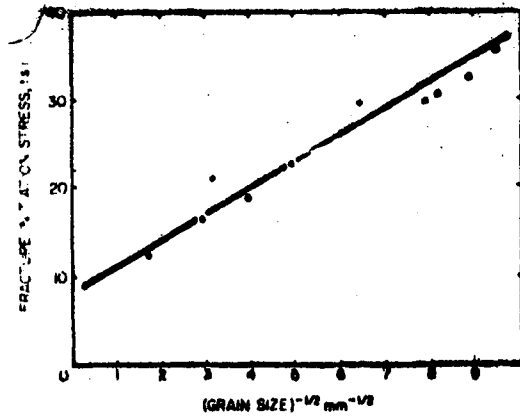


Fig. 24 Influencia del tamaño de grano sobre la tensión de fractura para aceros de bajo carbono en soluciones de NO_3 a ebullición. (Ref. 17).

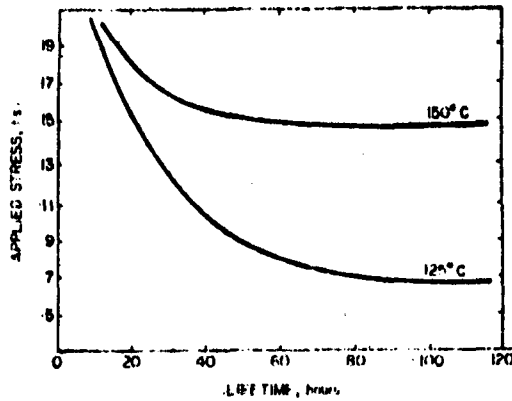


Fig. 25 Efecto sobre el tiempo de fractura, en función de la tensión aplicada, de diferentes temperaturas de envejecimiento para aleaciones Al-4 Zn-3 Mg en solución de ClNa al 3,5% pH 2. (Ref. 17).

	CORROSION DOMINANT				STRESS DOMINANT			
Weld Decay	Carbon Steel in NO_3^-	Al-Zn-Mg in Cl^-	Brass in NH_3	Austenitic Steel in Cl^-	Mg-Al in $\text{CO}_3^{2-}\text{Cl}^-$	Titanium in Methanol	High Strength Steel in Water	Brittle Fracture
	← PRE-EXISTING ACTIVE PATHS →		← STRAIN GENERATED ACTIVE PATHS →		← SPECIFIC ADSORPTION AT SUB-CRITICALLY STRESSED SITES →			

Fig. 26 El espectro de comportamientos que se presenta en los fenómenos de corrosión bajo tensiones, según Parkins. (Ref. 17).

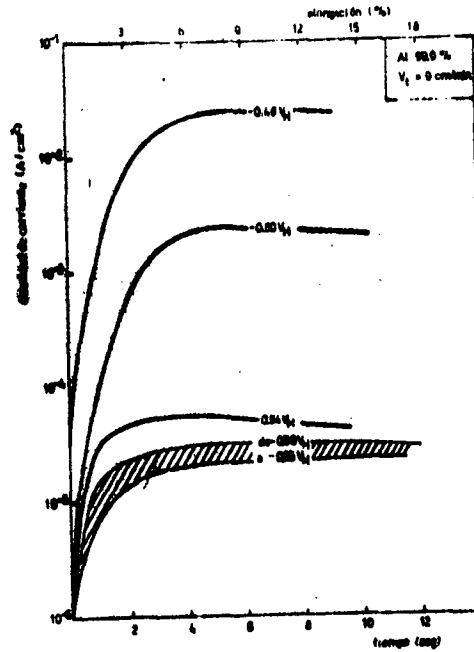


Fig. 27 Curvas de densidad de corriente en función del tiempo a diferentes potenciales cuando se tracciona a velocidad constante Al puro en ClNa 1N. (Ref. 18).

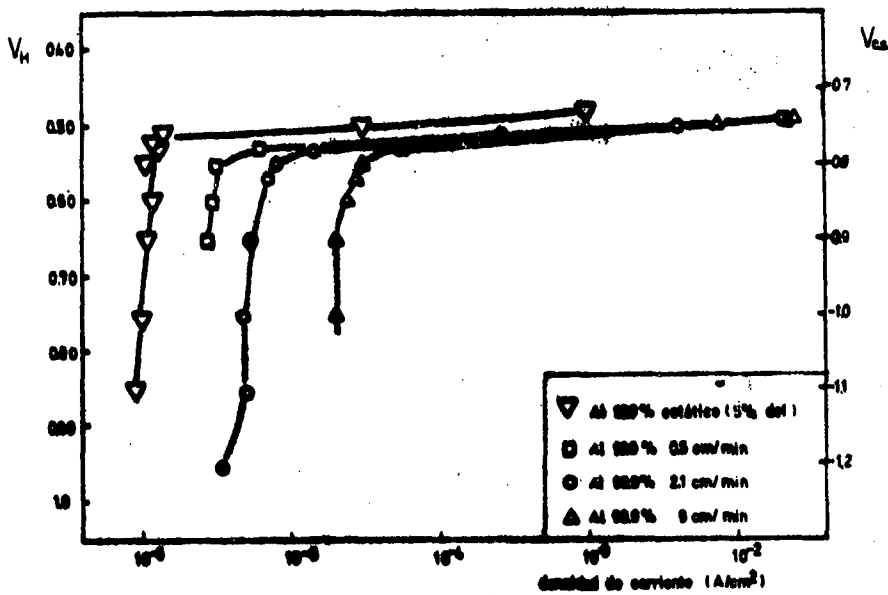


Fig. 28 Curvas de polarización anódica del Al puro en ClNa 1N, donde se observa el comportamiento en ensayos estáticos, imponiendo una deformación inicial del 5% y en ensayos con diferentes velocidades de deformación. (Ref. 18).

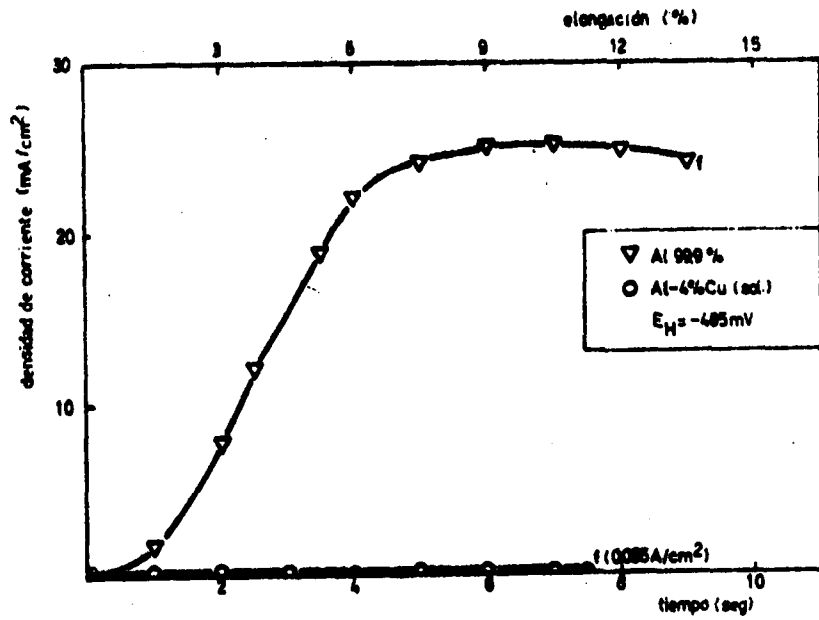


Fig. 29 Curvas de densidad de corriente en función del tiempo cuando se traccionan a potencial constante en solución de ClNa 1N ∇ : Al puro; \circ Al-4%Cu soluble. (Ref. 18).

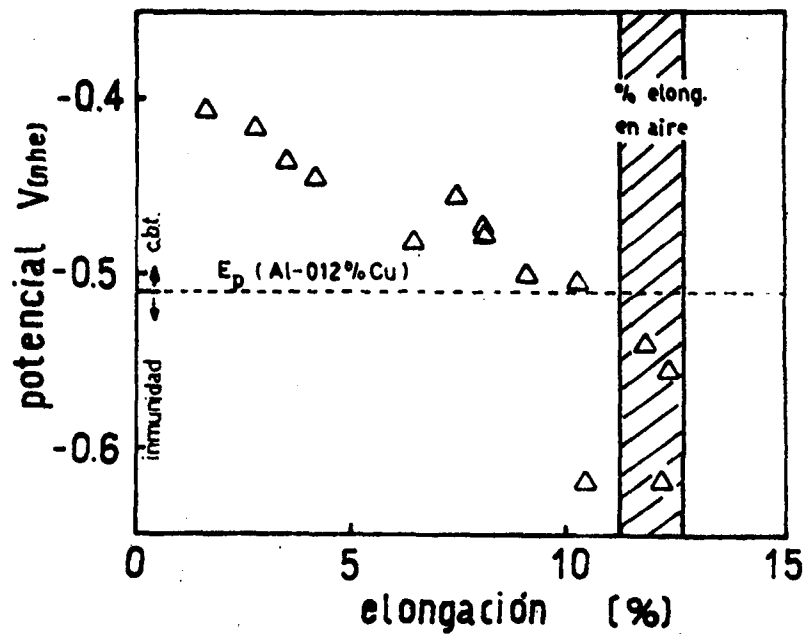


Fig. 30 Efecto del potencial sobre la ductilidad, como medida de la susceptibilidad a la corrosión bajo tensiones, del Al-4%Cu envejecido en solución de ClNa 1N. (Ref. 18)

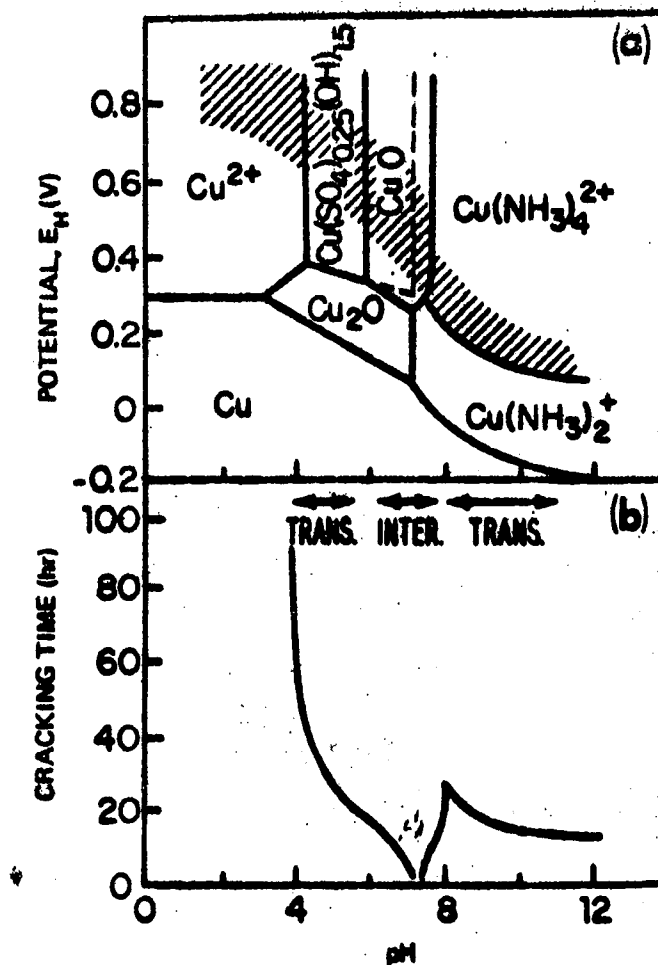


Fig. 31 Tiempo de fractura de α -latones en soluciones amoniacales en función del pH y diagrama de potenciales en función del pH basado en datos termodinámicos. (Ref. 8).

Polarization	Potential, e_H (V)	External Current Density ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Time to Failure (hr)	Final Surface Condition
Anodic	0.90	835	2.5	Black film
Zero	0.25	0	3.5	Black film
	0.24	20	4.7	Black film
Cathodic	0.15	75	21.5	Etched
	0.05	125	219	Etched

Fig. 32 Tabla que da la influencia del potencial aplicado sobre el tiempo de fractura para α -latones expuestos en soluciones amoniacales a pH 7, 2. (Ref. 35).

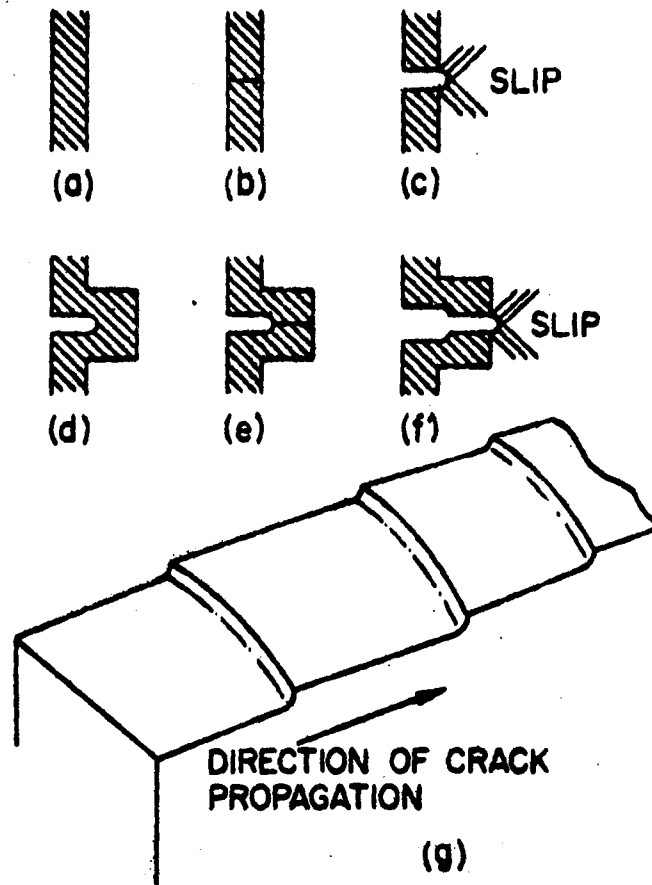


Fig. 33 Representación esquemática del mecanismo de ruptura de la película de empañado. (Ref. 31).

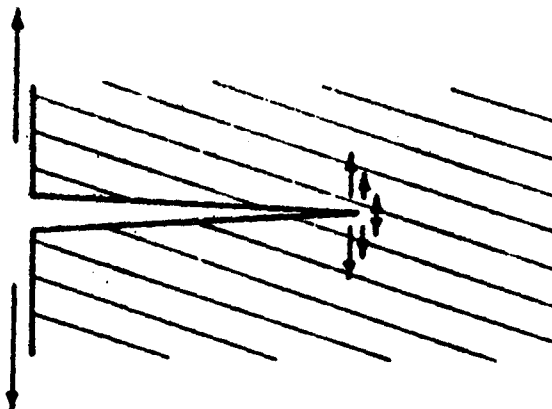


Fig. 34 Representación esquemática del modelo de Hoar y Hines en que se muestra que el metal en el fondo de la fisura se encuentra permanentemente sometido a deformación plástica a medida que la fisura se propaga.

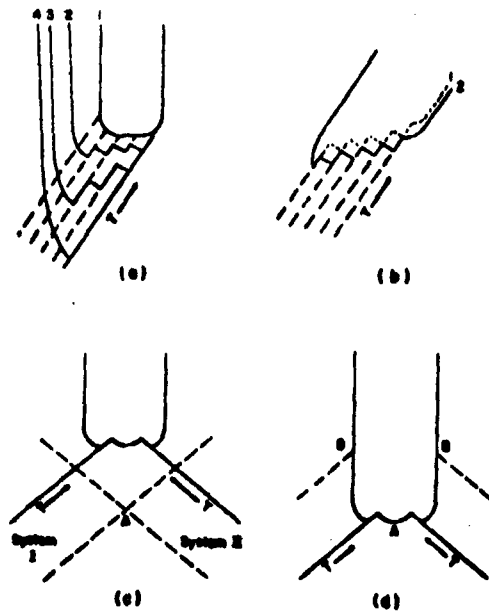


Fig. 35 Modelos de propagación de fisuras idealizados por West, considerando la emergencia de dislocaciones por movimiento de un único sistema de deslizamiento (a y b) y por dos sistemas (c y d). (Ref. 38).



Fig. 36 Micrografía obtenida por microscopía electrónica de transmisión donde se revela el ataque en las líneas de deslizamiento o sea en sitios donde se produce la emergencia de dislocaciones móviles en la superficie. (Ref. 39).

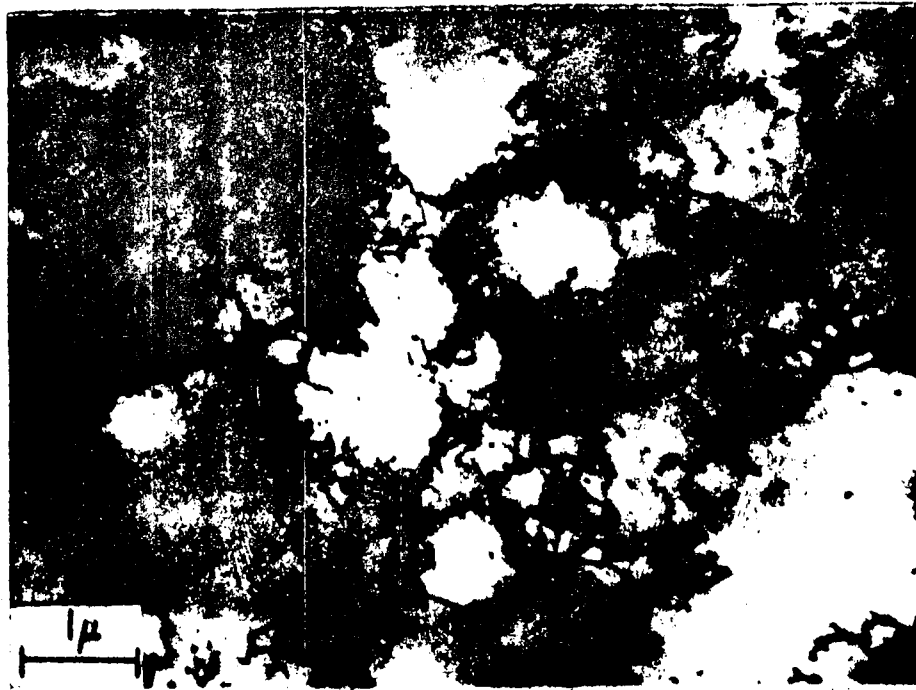


Fig. 37 Distribución celular de dislocaciones que se presenta cuando el deslizamiento entrecruzado de dislocaciones es un proceso relativamente fácil. (Ref. 39).



Fig. 38 Arreglo coplanar de dislocaciones que se presenta cuando está relativamente impedido el deslizamiento entrecruzado de dislocaciones. (Ref. 39).

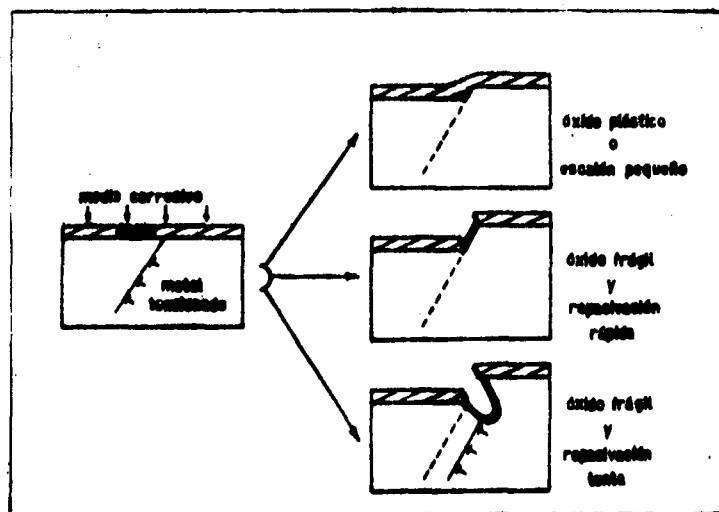


Fig. 42 Esquema del modelo propuesto por Smith y Staehle para la fisuración transgranular. (Ref. 40).

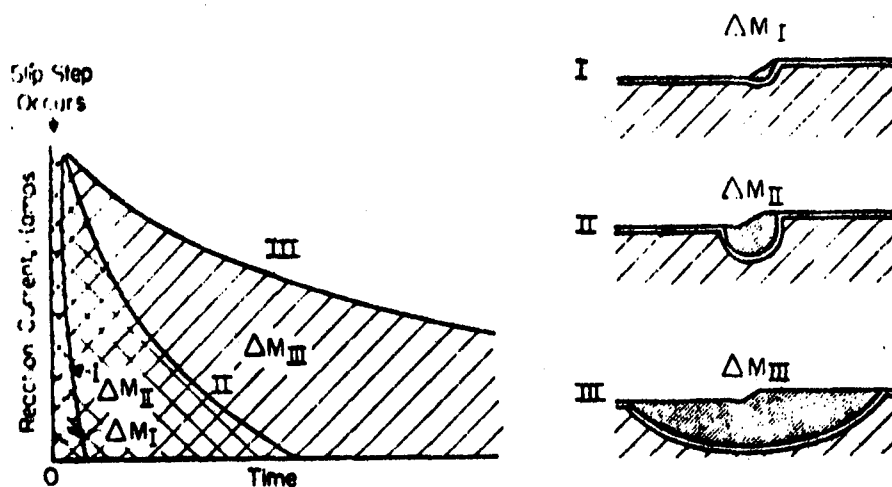


Fig. 43 Modelo de disolución anódica en escalones de deslizamiento, considerando diferentes velocidades de repasivación, que aparecen relacionadas con diferentes cantidades de material disuelto. (Ref. 44).

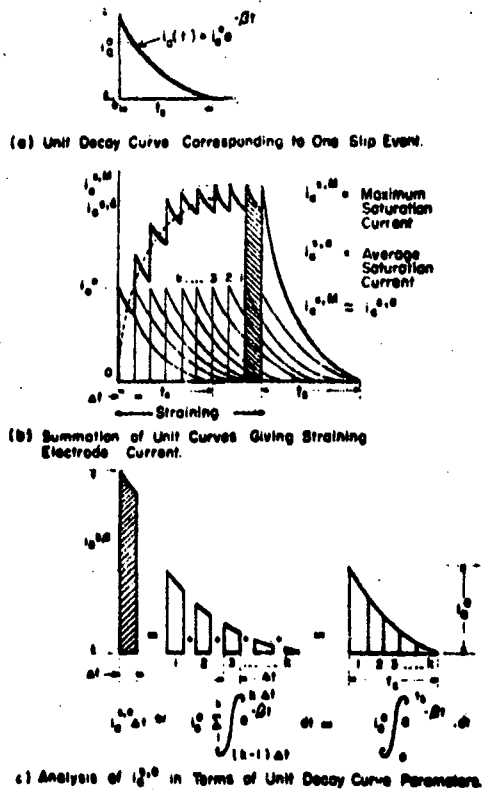


Fig. 44 Figura esquématica donde se muestra que la densidad de corriente estacionaria para el electrodo en deformación surge de la suma de transitorios de corriente, asociados a cada proceso individual de emergencia de un escalón con la consiguiente ruptura mecánica de la película pasivante. (Ref. 14).

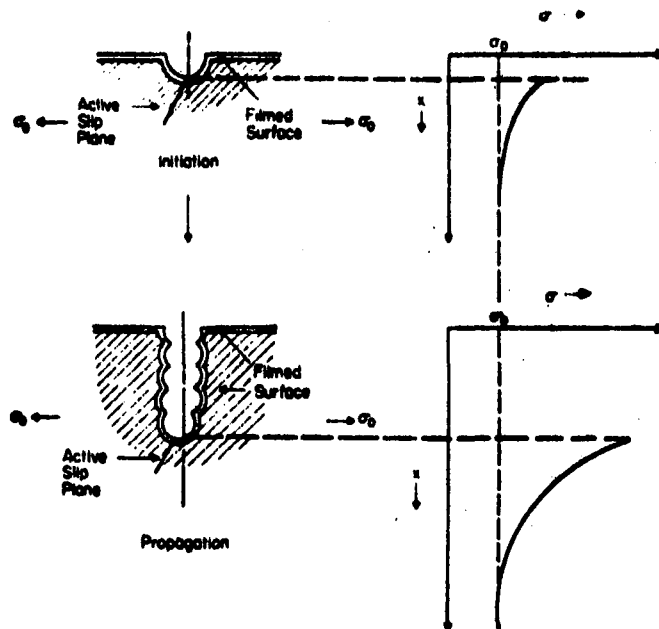


Fig. 45 Esquema del proceso de propagación de una fisura, por sucesiva ruptura mecánica de la película pasivante y su repasivación posterior, cuando se produce la emergencia de escalones de deslizamiento. (Ref. 14).

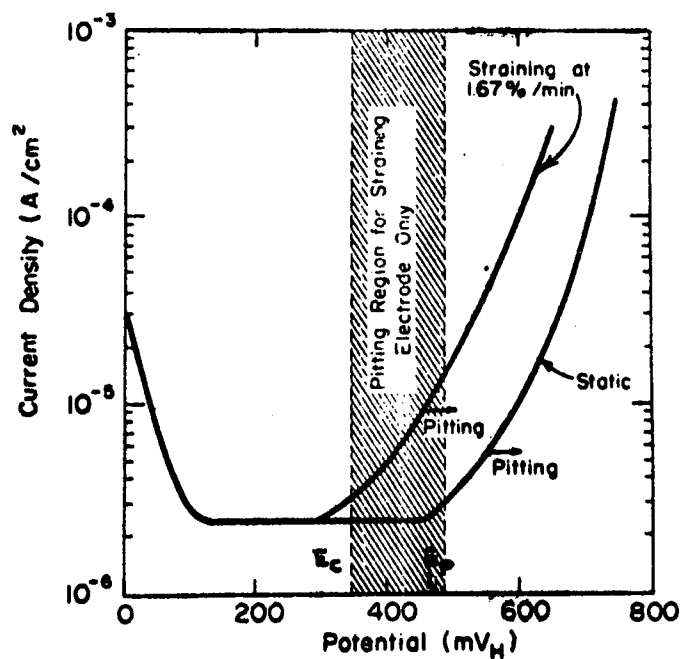


Fig. 46a Curvas de polarización anódica de acero AISI 304 en mezclas de ClK y SO_4H_2 , comparando el comportamiento en ensayos estáticos y con electrodo en deformación. (Ref. 13 y 14).

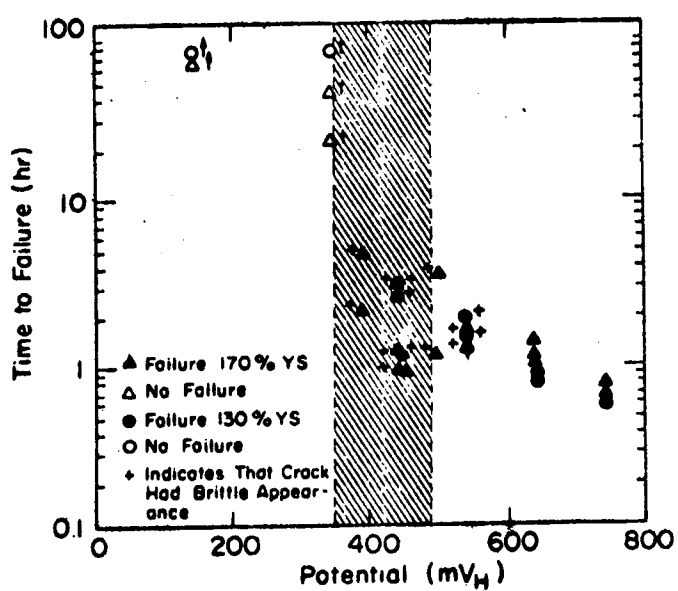


Fig. 46b Influencia del potencial sobre el tiempo de fractura del acero AISI 304 en mezclas de ClK y SO_4H_2 para dos valores diferentes de la tensión aplicada. (Ref. 14).

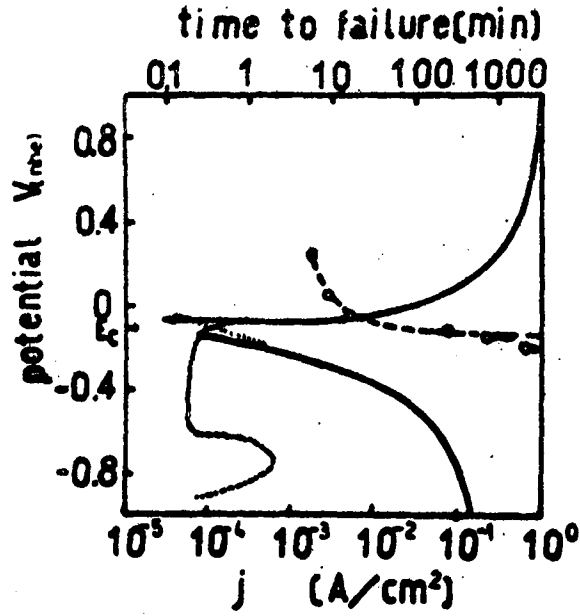


Fig. 47 Curvas donde se puede observar: ---- tiempo de fractura en función del potencial: — curvas de polarización anódica y catódicas obtenidas potencioestáticamente y curva real de disolución anódica para acero AISI 302 en soluciones de Cl_2Mg al 35% a 125°C . (Ref. 18).

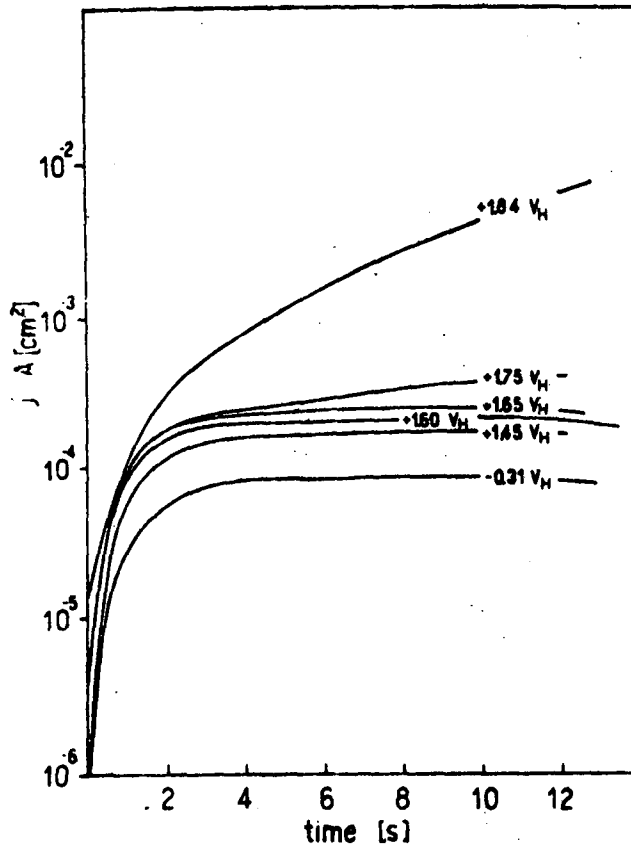


Fig. 48 Curvas de densidad de corriente en función del tiempo a diferentes potenciales cuando se tracciona a velocidad constante Al puro en NO_3Na 1N. (Ref. 18 y 45).

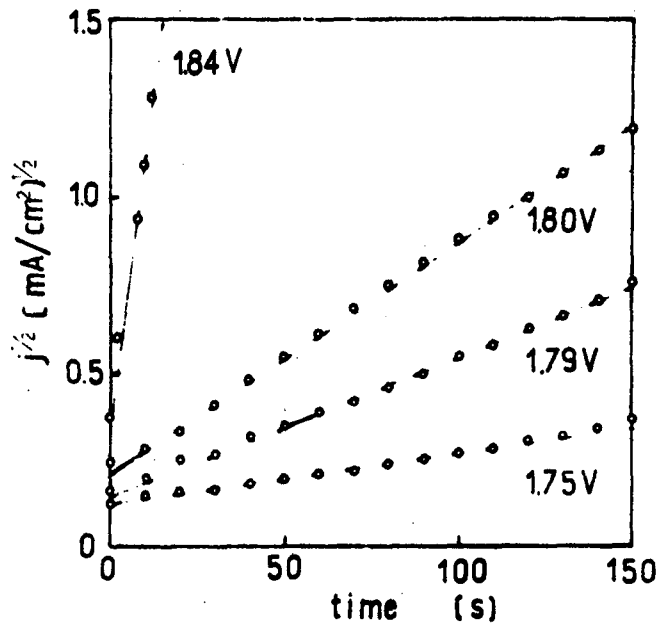


Fig. 49 Relación cuadrática entre la densidad de corriente y el tiempo cuando se tracciona a diferentes potenciales Al puro en NO_3Na 1N (Ref. 45).

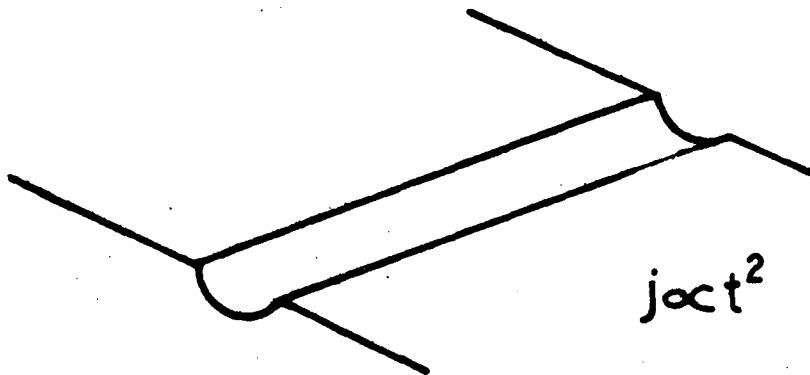


Fig. 50 Representación esquemática de la disolución anódica preferencial en los escalones de deslizamiento asociada a una relación cuadrática entre la densidad de corriente y el tiempo. (Ref. 45).

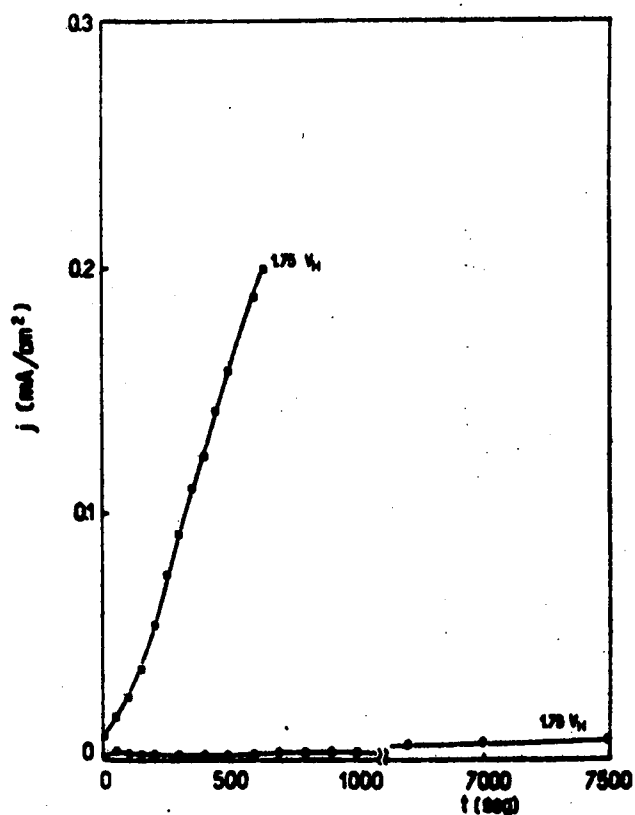


Fig. 51 Curvas de densidad de corriente en función del tiempo para el mismo potencial, situado por encima del potencial de picado, comparando el comportamiento del Al puro en NO_3Na 1N en ensayos estáticos y cuando se lo tracciona con una velocidad constante. (Ref. 45).

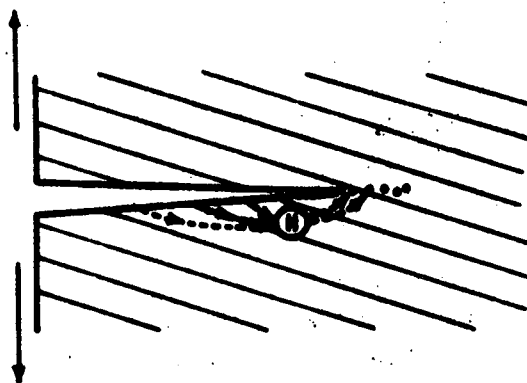


Fig. 52 Representación esquemática del modelo de Evans, donde se puede observar que el H formado por reducción catódica del ion H^+ penetra en el metal para conducir a su fragilización.

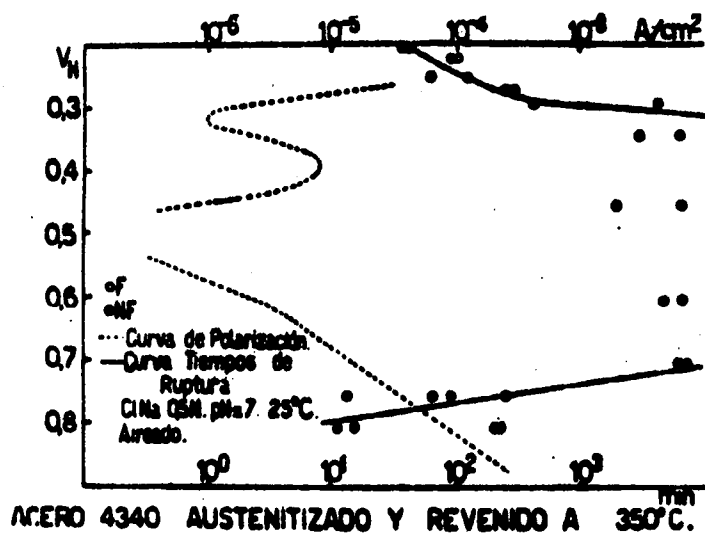


Fig. 53 Gráficos donde se observan: — tiempos de fractura en función del potencial y --- curvas de polarización anódica y catódica del acero AISI 4340 en C1Na 0,5N. (Ref. 50).

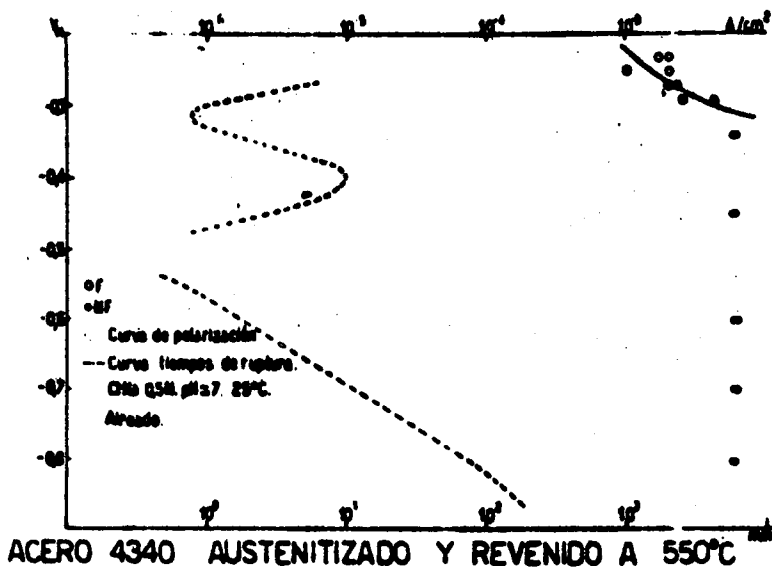


Fig. 54 Idem Fig. 53, pero para una temperatura de revenido superior.

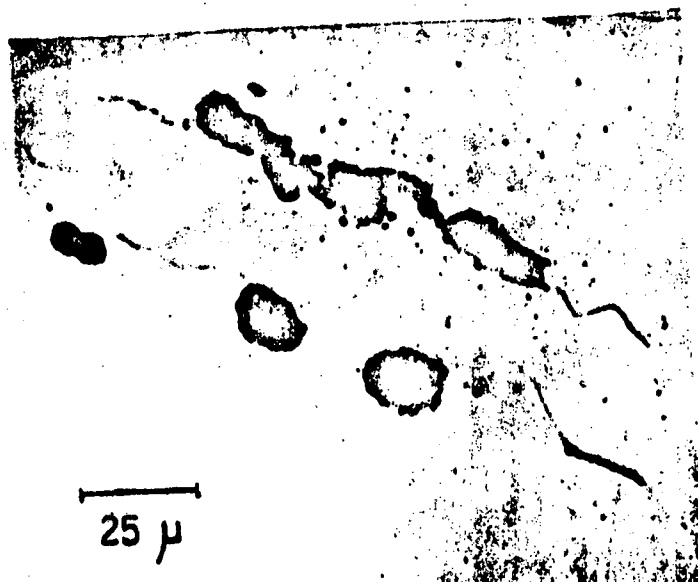


Fig. 55 Pits asociados a la iniciación de fisuras en acero AISI 4340 en ClNa 0,5N. (Ref. 50).

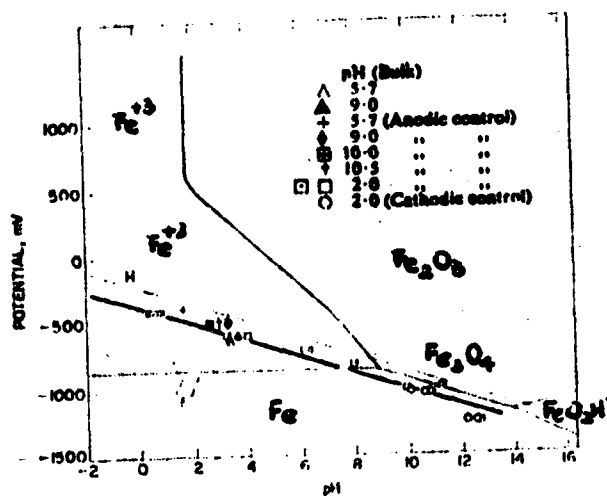


Fig. 56 Valores de pH hallados en el vértice de fisuras formadas en acero AISI 4340 en ClNa 0,6N, para diferentes valores de pH en el seno de la solución y diferentes valores de potencial controlado potencioestáticamente. (Ref. 51).

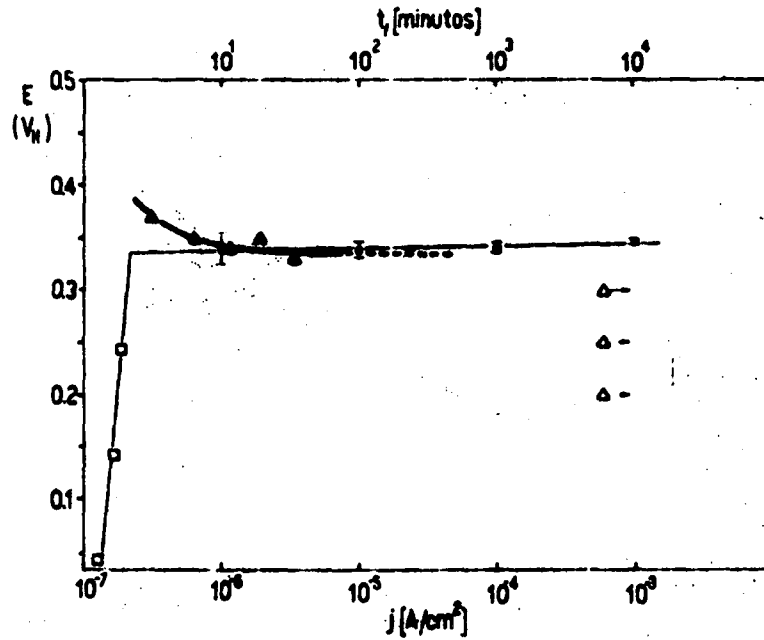


Fig. 57 Influencia del potencial sobre el tiempo de fractura de Zircaloy-4 en ClNa 1N: \blacktriangle fractura; \triangle sin fractura. Se representa asimismo la curva de polarización anódica. (Ref. 52).