

Tesis de Posgrado

Corrosión del aluminio en agua a alta temperatura

Galvele, José Rodolfo

1962

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Galvele, José Rodolfo. (1962). Corrosión del aluminio en agua a alta temperatura. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1137_Galvele.pdf

Cita tipo Chicago:

Galvele, José Rodolfo. "Corrosión del aluminio en agua a alta temperatura". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1962.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1137_Galvele.pdf

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

CORROSION DEL ALUMINIO EN AGUA

A ALTA TEMPERATURA

José Rodolfo Galvè

RESUMEN

-Año 1962-

CORROSION DE ALUMINIO EN AGUA A ALTA TEMPERATURA

RESUMEN:

Se estudió la corrosión del aluminio puro en agua destilada, a las temperaturas, así como también la influencia de pequeñas adiciones de níquel como aleante. Se dió particular importancia a la metalografía del proceso.

El trabajo se dividió en dos secciones. En la primera parte se hace una revisión de la literatura existente hasta el momento sobre el tema. Además de reunir los datos que se consideraron de mayor interés se detallan y discuten los hechos y las teorías actualmente conocidas. Al mismo tiempo se destacan los problemas que aún quedan sin resolver.

En la segunda parte se exponen los resultados obtenidos durante el presente trabajo. Resumidos, son los siguientes:

a)-Se estudió la corrosión de aluminio puro en agua destilada, a 175°, 200° y 225°C. Se encuentra que la corrosión se desarrolla así: Hay una primera etapa de ataque rápido, con un aumento lineal del espesor del óxido. Pasada esta etapa la corrosión se detiene por un tiempo; y finalmente, luego de un período de inducción, la corrosión se reinicia dando un ataque lineal que no se detiene hasta la destrucción del material. Si bien la corrosión del aluminio puro fué estudiada por varios autores, no se encuentran menciones sobre la forma de la etapa inicial que aquí aparece como lineal.

b)-Desde los primeros momentos de la corrosión se observa un apreciable ataque intercrystalino, que aumenta con el tiempo. Se ha hallado que este ataque depende de la orientación cristalina, y que las macías y los límites de pequeña desorientación sufren muy poco ataque.

c)-Se estudió con detalle el ataque intercrystalino, hallándose la presencia de burbujas en los límites de grano del metal corroído. Este hecho permite dar una nueva explicación del ataque intercrystalino de aluminio. De acuerdo con las observaciones hechas el ataque intercrystalino es el resultado de una acción mecánica conjunta del hidrógeno formado en la corrosión, que difunde en el metal, y la acción del óxido en crecimiento.

d)-Otra observación nueva es la que corresponde a la etapa de la detención de la corrosión. Se ha observado que la corrosión se detiene a un espesor de óxido que es mayor a menor temperatura.

e)-La forma del ataque final fué diferente a la descrita por otros autores, para los cuales este se presentaba en forma de ataque localizado. En nuestras experiencias se halló que este ataque va acompañado por un crecimiento homogéneo del óxido.

f)-En cuanto a la detención mencionada en g), los resultados permiten suponer que se debe a una cristalización del óxido formado.

g)-La adición de 100 partes por millón de níquel al aluminio puro no aumenta su resistencia a la corrosión en forma medible. Los resultados a 200°C coinciden con los del aluminio puro. Sólo se observa un retardo en la aparición del ataque acelerado. La magnitud de este retardo no fué determinada.

h)-El trabajado en frío aumenta en forma apreciable la resistencia a la corrosión de las aleaciones aluminio-níquel. Deformando un 50% por laminado en frío se observa que la aleación Al-100 ppm Ni a 200°C se corroe menos de la mitad comparada con el material recocido.

i)-Es suficiente el agregado de 300 partes por millón de níquel al aluminio puro para reducir apreciablemente la corrosión a 200°C. Este material presenta menor ataque intergranular y el tiempo necesario para la aparición del ataque acelerado, vida útil del material, es más de veinte veces mayor que en el aluminio puro.

j)-Con 300 partes por millón de níquel también se reduce apreciablemente la corrosión homogénea. Esto se compara con lo previsto por la teoría de Dralcy sobre la acción de los aleantes en las aleaciones resistentes.

k)-En probetas de Al-300 ppm Ni se observó la aparición de ampollas y nódulos de óxido en probetas no aceleradas. Hasta ahora se consideraba que sólo aparecían al acelerarse la corrosión y que eran su causa.

J. Galmeley

FCEN-BA

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

CORROSION DEL ALUMINIO EN AGUA

A ALTA TEMPERATURA

José Rodolfo Galvele

TESIS! 11.7

TESIS PRESENTADA PARA OPTAR AL TITULO DE
DOCTOR EN QUIMICA,
orientación aplicada hacia la Química Tecnológica

-Año 1962-

POWAA

Padrino de Tesis:

Prof. Dr. H.J.Margheritis.

AGRADECIMIENTOS:

Dejo constancia de mi sincero agradecimiento a quienes hicieron posible la realización de la presente tesis:

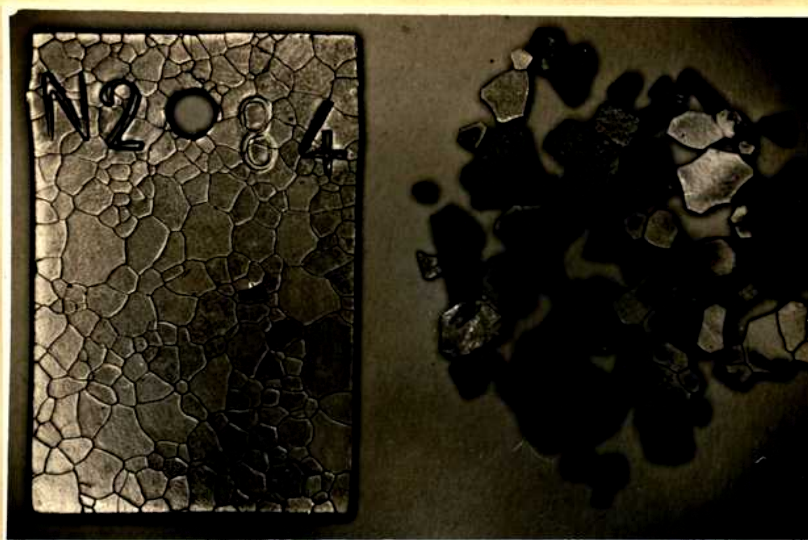
-Al Prof. Dr. H.J. Margheritis por haber apadrinado esta tesis.

-Al Ingeniero Jorge Mazza por haber asesorado y tutelado la realización de este trabajo.

-Al Prof. Jorge Sábato por haber permitido el uso de las facilidades existentes en la División Metalurgia de la Comisión de Energía Atómica y por sus su gerencias.

-Al Sr. Livio De Pinto por su valiosa colaboración en la parte experimental.

-Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas por haber financiado la mayor parte de este trabajo.



CORROSION DE ALUMINIO PURO EN AGUA DESTILADA
Probeta N 284 Corroída 24 horas a 200°C y res
tos de probeta corroída 14 horas a 225°C. (2X)

PRESENTACION

Por comodidad se dividió el presente trabajo en dos secciones.

La primera, es una revisión de la bibliografía sobre corrosión del aluminio en agua. Intenta cumplir los siguientes objetivos:

- a) Subsanan la falta de una revisión actualizada del tema.
- b) Reunir los datos más útiles para aquellos que trabajan en este campo.
- c) Llamar la atención sobre los muchos problemas que aún quedan sin solución.
- d) Ubicar nuestro trabajo dentro del panorama general para poder discutirlo más a fondo.

La segunda parte reúne el trabajo en sí. Se describen aquí los métodos usados y los resultados obtenidos.

Como se verá, pese a ser definidos los temas de cada sección, al discutir los resultados la división se vuelve más aparente que real.

CORROSION DE ALUMINIO EN AGUA DESTILADA A ALTAS TEMPERATURAS

I N D I C E S

PRIMERA PARTE. REVISION BIBLIOGRAFICA

1.- Introducción -----	1.1
2- Métodos de ensayo -----	1.2
2.1-Preparación de las probetas -----	1.2
2.1.1-Tratamiento del metal -----	1.2
2.1.2-Tratamiento de la superficie -----	1.3
2.1.2.1-Métodos de tratamiento superficial -----	1.3
2.1.2.2-Efectos sobre la corrosión -----	1.4
2.2-Formas de corroer, equipos usados -----	1.4
2.2.1-Autoclaves -----	1.4
2.2.2-Loops-----	1.5
2.3-Métodos de medida de la corrosión -----	1.6
3.- Influencia de la temperatura -----	1.7
4.- Etapas características -----	1.9
5.- Corrosión de aluminio puro -----	1.10
5.1-Observación metalográfica -----	1.10
5.2-Influencia de la pureza del metal -----	1.12
5.3-Influencia de la estructura del metal -----	1.12
6.- Acción de un potencial eléctrico -----	1.13
7.- Corrosión de aleaciones de aluminio -----	1.14
7.1.1-Aleaciones binarias -----	1.14
7.1.2-Aleaciones complejas -----	1.15
7.1.3-Efecto del silicio en las aleaciones resistentes -----	1.20
7.2-Importancia de la estructura de la aleación -----	1.22
7.3-Metalografía de la corrosión de aleaciones -----	1.24
7.4-Corrosión de sinterizados -----	1.25
7.5-Corrosión en vapor de agua -----	1.26
8.- Influencia de la composición del medio -----	1.28
8.1.1-Acción de los aniones -----	1.28
8.1.2-Acción de los cationes -----	1.29
8.1.3-Adición de compuestos orgánicos -----	1.30
8.2-Influencia del pH de la solución -----	1.30
8.3-Inhibidores de la corrosión del aluminio en agua -----	1.32

8.3.1-Acción de la sílice disuelta -----	1.32
8.3.2-Los fosfatos como inhibidores -----	1.33
9.- Corrosion en "loops" y solubilidad de la alúmina -----	1.34
10.-Mecanismos de la corrosión; teorías existentes -----	1.37
10.1-Acción del hidrógeno -----	1.37
10.2-Corrosión homogénea -----	1.39
10.3-Corrosión acelerada -----	1.42
10.4-Corrosión intercrystalina -----	1.43

SEGUNDA PARTE.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

Equipos y material -----	2.1
Métodos -----	2.2
Resultados:	
Aluminio puro -----	2.3
Aluminio con 100 ppm de Ni -----	2.9
Aluminio con 300 ppm de Ni -----	2.9
Discusión -----	2.10
Conclusiones -----	2.16
Tablas -----	2.19
Figuras -----	2.31
Bibliografía de ambas secciones -----	2.47
Apéndice. Composición de las aleaciones más importantes -----	2.52

CORROSION DE ALUMINIO EN AGUA A ALTA TEMPERATURAPRIMERA PARTE: REVISION BIBLIOGRAFICA1.- INTRODUCCION

Hasta hace poco eran escasos los datos sobre la corrosión a alta temperatura del aluminio y sus aleaciones en agua destilada. En los últimos años, sin embargo, aparecieron numerosos trabajos sobre el tema. El interés comenzó con el desarrollo de la ingeniería nuclear, al encarar los problemas de la construcción de reactores de potencia.

Reactores de potencia son aquellos que transforman la energía producida durante la fisión de energía eléctrica u otra forma útil de energía. Para mantener la eficiencia en la operación de un reactor nuclear se requiere el uso de materiales que muestren pequeña absorción de neutrones. En vista de esto los materiales se clasifican de acuerdo a su sección de captura de neutrones. En términos simples, se refiere a la interacción entre los neutrones y los núcleos atómicos y está relacionada con el número de colisiones efectivas de neutrones con los núcleos de un átomo de un elemento dado, durante el bombardeo. La sección de captura de neutrones caracteriza el área aparente efectiva de un núcleo expuesto al bombardeo de neutrones de una dada velocidad. La unidad de medida es el "barn" y equivale a 10^{-24} cm². Las secciones de captura de neutrones térmicos de algunos elementos de interés en la corrosión son los siguientes: (1.-)

<u>ELEMENTO</u>	<u>Sec. capt. en barns</u>
Berilio	0,009
Magnesio	0,059
Silicio	0,10
Circonio	0,18
Aluminio	0,22
Hierro	2,4
Cromo	2,9
Cobre	3,6
Niquel	4,5
Titanio	5,8
Manganeso	13
Cobalto	35
Boro	750
Cadmio	3100
Gadolinio	36000

Entre los materiales de construcción de un reactor figuran las vainas de los elementos combustibles. Los elementos combustibles deben ser envainados por dos razones: primero porque la mayoría de ellos presentan baja resistencia a la corrosión y al entrar en el medio refrigerante producirían una severa contaminación; la segunda razón es debida a la producción de productos de fisión que contaminan seriamente el medio, aún usando elementos combustibles resistentes a la corrosión, esta segunda razón justifica el envainado.-

El material de envainado, aparte de tener baja sección de captura, no debe sufrir daño por radiación y tener una buena resistencia a la corrosión en el medio refrigerante usado. Los tres materiales que aparecen actualmente adecuados para el envainado son el aluminio, las aleaciones de circonio y el acero inoxidable (2.-). El aluminio se ha usado mucho como elemento de envainado en los reactores enfriados por agua. Es barato, abundante, fácil de obtener, fácilmente trabajable y tiene pequeña sección de captura para los neutrones térmicos. En los reactores de potencia, en los que el material de las vainas está en contacto con agua a elevada temperatura, no fué posible usar aluminio debido a su baja resistencia a la corrosión y debió ser reemplazado por el Zircaloy-2, una aleación de Zr que es de 30 a 50 veces más cara que el aluminio (3.-). Debido a las ventajas del aluminio se comenzó la búsqueda de una aleación resistente a la corrosión.-

La mayoría de los trabajos sobre corrosión del aluminio en agua destilada son posteriores a 1954. Históricamente la primer mención conocida se debe a Ste-Clai-re-Deville (4.-) quien en 1859, describiendo las propiedades generales del aluminio, indicaba que éste es poco corroído por el vapor de agua a alta temperatura. Posteriormente Guillet y Ballay, en 1929, trabajando en el rango de temperaturas de 300° a 350°C hallaban la considerable influencia del grado de pureza del metal: el metal de pureza 99,87% era atacado muy fuertemente, en tanto que un metal mucho menos puro resistía mucho mejor.

En los últimos años el número de trabajos sobre este tema ha crecido considerablemente, pero aún son muchas las incógnitas y contradicciones existentes.

En lo que respecta al interés práctico del tema, el uso del aluminio puede extenderse a otros campos aparte de la ingeniería nuclear, ya que podría usarse en intercambiadores de calor e instalaciones térmicas comunes. (5.-)

No puede dejarse de lado tampoco el interés que tiene desde el punto de vista de la corrosión en sí, ya que se está en presencia de procesos poco estudiados y que se presentan en varios otros metales aparte del aluminio.

2.- MÉTODOS DE ENSAYO

2.1-Preparación de las probetas

2.1.1-Tratamiento inicial del metal. Los tratamientos a que se someten las probetas antes de corroer varían según los autores y dependen de la estructura o propiedad que se requiere estudiar.

Con aluminio puro (2), excepto en los casos en los que se quiere estudiar la influencia del trabajado mecánico, se usan probetas recristalizadas para poder seguir el proceso de ataque intercrystalino. Hérenguel y Lelong (6.-) someten sus pro-

betas a un **recocido** de una hora a 340°C con lo que obtienen tamaños de grano de unos 70 micrones. En nuestro caso, mediante recocidos de hasta 15 días a 600°C, obtuvimos granos de tamaño equivalente al espesor de la probeta para probetas de 0,5 a 2 mm. (ver segunda parte).

En los trabajos con aleaciones, y cuando no interesa estudiar la influencia de los tratamientos térmicos, en general se usan probetas laminadas en frío o con recocidos que no llegan a la recristalización. Recocidos de una a dos horas entre 350° y 425°C (3.-7.-)

En cuanto a la preparación de las aleaciones, se tienen cuidados especiales cuando se quiere evitar la contaminación con Si o con H o cuando se busca una estructura de grano fino. (8.-9.-)

2.1.2-Tratamiento de la superficie. Las probetas se someten a corrosión con distintos tratamientos de superficie, variando de autor a autor. Se usan probetas con la superficie de laminado y simplemente desengrasadas, o se las desbasta, o se las decapa, o son pulidas química o electrolíticamente.

En los trabajos en los que se quiere estudiar el mecanismo del proceso por métodos metalográficos, se usan probetas pulidas sea química o electrolíticamente. Cuando se quieren comparar distintas aleaciones o condiciones de corrosión es usual trabajar con probetas desbastadas mecánicamente o decapadas químicamente.

2.1.2.1.-Métodos de tratamiento superficial. El desbastado se hace en húmedo hasta papel 240 (8.-), 400 (10.-) o 600 (11.-) o se limpia por arenado (12.-) y se completa con un desengrasado en metanol o acetona.

El decapado puede hacerse por dos métodos: alcalino o ácido. Para el decapado alcalino se sumergen las probetas en NaOH al 10% durante un minuto, se pasan luego a una solución al 10% de NO_3H durante dos minutos, completando con un lavado en agua destilada y un lavado final en acetona o alcohol (13.-) Este método es usado frecuentemente en el estudio de la aleación X8001, no es satisfactorio para aleaciones ricas en Cu. Otros autores, luego del HNO_3 usan un lavado en H_3PO_4 (3.-) o variantes similares (7.-14.-15.-)

En el decapado ácido se usa una solución preparada con 50 ml de HNO_3 al 70% y 5 ml de HF al 48% diluidos a un litro. Se decapa durante 20 segundos a 95°C, completando con un tratamiento de 5 a 10 minutos en HNO_3 al 70% y a temperatura ambiente. Este método es útil para las aleaciones de aluminio pero tiene el inconveniente del manipuleo de HF. (13.-)

(*) En el presente trabajo al hablar de aluminio puro nos referiremos al Al 99,99% ya que los menos puros se comportan como aleaciones, y el Al purificado zonalmente se ha usado poco en la corrosión en agua.

En cuanto a los métodos usados para el pulido químico o electroquímico, son los usualmente aplicados al aluminio.

2.1.2.2.-Efectos sobre la corrosión. Varios autores estudiaron el efecto que podía tener el estado de la superficie sobre la corrosión. Kidder (16.-) indicó que ni la velocidad ni el tipo de corrosión dependen de la preparación superficial del aluminio. Probablemente no ocurra esto cuando se miden corrosiones pequeñas, debido a las diferencias de superficies expuestas.

Draley menciona (10.-) que las probetas desbastadas en húmedo muestran una corrosión inicial mayor que las decapadas por métodos ácidos o alcalinos. La diferencia puede explicarse como debida a la distinta magnitud de las superficies expuestas.

En cuanto a las probetas pulidas, Hérenguel y Lelong (6.-17.-) mostraron que en la corrosión en agua del aluminio puro no se observan diferencias entre probetas pulidas químicamente o electrolíticamente y las que conservan la superficie de laminado y solamente han sido desengrasadas Breden y Grant (15.-) no encuentran diferencia entre probetas decapadas por el método alcalino y las simplemente desengrasadas.

Bieffer y Anderson (18.-) encuentran que cuando se corroe en presencia de sílice como inhibidor, es posible retardar el ataque por picado si se pule cuidadosamente el aluminio. En cuanto a la corrosión en vapor se halló (19.-) que el aluminio purificado zonalmente, corroído luego de un desbaste o de un pulido electrolítico presenta diferencias algo mayores de las esperables por la diferencia de superficie.

2.2-Formas de corroer, equipos usados

2.2.1-Autoclaves

Para ensayos de corrosión en agua se usan dos métodos diferentes: el estático en autoclaves y el dinámico o con circulación apreciable de agua, que se realiza en "loops".

Las autoclaves son de acero inoxidable de capacidad variable, desde 100 ml (20.-) hasta 5 litros (7.-). Su complejidad varía desde las más sencillas hasta las equipadas para realizar distintas mediciones durante la corrosión. Entre estas últimas pueden mencionarse las usadas para estudiar la influencia de una corriente eléctrica durante la corrosión (21.-22.-), o las de múltiples usos y muy complejas como la descrita por Troutner (23.-).

Con estas autoclaves existe el problema de que el agua ataca, aunque muy levemente, al acero inoxidable, y en los ensayos de larga duración se observa a veces sobre las probetas un depósito oscuro de óxidos de hierro. Este depósito disminuye la solubilidad de la alúmina existente debajo de ellos provocando una corrosión desigual.

Existen varios métodos para subsanar este inconveniente. Kennedy (24.-) estudiando el sistema $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ tuvo el mismo problema y ensayó numerosos métodos; el más efectivo resultó el siguiente: las autoclaves recién maquinadas se calientan durante 24 a 48 horas a 600°C , de este modo se forma una capa iridiscente de óxido que protege al acero no volviendo a detectarse precipitación de óxidos. Otra forma de evitar la contaminación de las probetas es colocarlas en un recipiente de alúmina fritada (7.-25.-) o en recipientes de Al 2S (26.-) que a su vez se colocan en las autoclaves.

La cantidad de agua se calcula de modo que las probetas queden cubiertas, teniendo en cuenta que la densidad del agua a 300°C es de 0,7 y a 365°C es de 0,5. El agua se degasa por simple ebullición o destilando una fracción de la misma a presión reducida y a unos 60°C (7.-25.-). El contenido de oxígeno en una autoclave de un litro conteniendo 650 ml de agua se reduce a 0,15 ml/l luego de destilar 150 ml.

En cuanto a los tiempos de calentamiento y enfriamiento, el enfriamiento puede hacerse suficientemente rápido por templado en agua y depende del tamaño del equipo. El tiempo de calentamiento varía en los sistemas comunes entre media y una hora desde que se coloca la probeta hasta que se llega a la temperatura de trabajo. Cuando se trabaja a muy altas temperaturas, con materiales poco resistentes, los ensayos son cortos y es necesario reducir al mínimo el tiempo de calentamiento. Troutner (20.-) lo consigue calentando sus autoclaves en hornos de inducción, de este modo llega a la temperatura de trabajo, 310°C , en dos minutos.

La aislación eléctrica de las probetas se asegura mediante piezas de alúmina sinterizada, "teflon" o zafiro artificial.

En las autoclaves grandes se colocan numerosas probetas que se van sacando periódicamente, y cada vez que se abren las autoclaves se cambia el agua, de modo que las probetas que se corroen mayor tiempo sufren estas variaciones de temperatura y composición del medio.

Para los ensayos en vapor pueden verse los equipos usados por Draley y col. (19.-) y para la corrosión en agua a menos de 100°C hay una descripción detallada de equipos en (16.-)

2.2.2 "Loops"

Se usan para simular las condiciones presentes en los reactores. Son necesarios ya que se ha comprobado que la magnitud de la corrosión es apreciablemente mayor en estos sistemas que en las autoclaves.

Los "loops" son circuitos cerrados de acero inoxidable, dentro de los cuales circula agua que pasa constantemente por las probetas en corrosión. Aparte del recipiente para las probetas, tienen colocados en serie recalentadores, bombas que aseguran

ran el flujo y recipientes en los que se colocan virutas de aluminio o sus aleaciones para asegurar la relación de superficie de corrosión/volumen de agua deseada. Tienen además, en paralelo, un desionizador que permite conservar las condiciones de pureza del agua. Todo el circuito está conectado a un tanque a presión que mantiene la cantidad de agua y la presión en el loop. Las descripciones pueden verse en (3.-13.-).

2.3- Métodos de medida de la corrosión.

La forma más sencilla de determinar la magnitud de la corrosión sería por el aumento de peso, y se usa en algunos casos en los que no hay pérdida apreciable de productos de corrosión (3.-7.-) en particular en ensayos en autoclaves. En los loops y en algunos de los ensayos en autoclaves no puede seguirse la corrosión por el aumento de peso ya que se nota una pérdida apreciable de productos de corrosión. En tales casos debe recurrirse a otros métodos de determinación, por disolución selectiva del óxido o del metal.

Para óxidos formados a temperaturas menores a los 100°C Troutner los quitó con éxito mediante el siguiente método: (16.-) Se calientan las probetas en una solución con 2% de ácido crómico y 5% de ácido fosfórico, usando una holla a presión a 15 libras, durante una hora. El error del método está dentro del error de pesada (0,1 mg). No es adecuado para quitar películas formadas a más de 100°C.

Para óxidos formados a mayores temperaturas puede usarse el siguiente método: (13.-15.-21.-). En una solución saturada de ácido bórico recristalizado (es importante la pureza del ácido), usando un electrodo de platino, se hace pasar por las probetas una corriente alterna de 0,02 amperes/cm². La operación se hace a temperatura ambiente y dura de 30 a 60 segundos. De este modo se afloja el óxido, que se quita luego cepillándolo bajo el agua. La operación se completa con un decapado final. Para esto se usa una solución de 162,4 g CrO₃ y 200 ml H₃PO₄ en 2 litros de agua. Se hace pasar una corriente continua siendo la probeta el cátodo y usando un ánodo de platino. La temperatura de trabajo es de 85° a 95°C y la corriente es de 200 ma con 20 volts sobre una o más probetas en serie. Esta etapa dura 30 minutos. Los ensayos en blanco muestran que por este método se pierden de 0,06 a 0,08 mg/cm². No es adecuado con películas formadas a más de 300°C, tampoco puede usarse cuando se forman productos de corrosión distintos a la alúmina como ocurre en presencia de fosfatos, boratos o silicatos.

Otro método muy usado es el desarrollado por Pryor y Keir (27.-). Consiste en disolver el metal no corroído, lo que permite determinar el peso de óxido restante y hallar así la pérdida por corrosión. Comparado con los anteriores, presenta el inconveniente de no permitir la observación de la superficie metálica después de la co

rosión, pero tiene la ventaja de no ser afectado por la composición o las temperaturas de formación del óxido. Estudios hechos por Keir (28.-) muestran que durante este proceso no hay deshidratación del óxido. El método consiste en el uso de una solución de iodo-metanol y los detalles pueden verse en la segunda parte. El método falla cuando se usan aleaciones con alto contenido en Si pues éste contamina el óxido. En el caso de aleaciones con alto contenido en Cu, más del 1%, los autores recomiendan usar ácido sulfosalicílico; en tal caso la solución de ataque más conveniente es de 2,5g iodo y 3,0g á.sulfosalicílico en 100 ml de metanol absoluto usada a 25°C.

Quando se compara el método del ácido bórico y mezcla fosfo-crómica con el del iodo-metanol las diferencias son siempre menores que el 10% y usualmente menores que el 5%. (13.-)

Un método desarrollado recientemente consiste en medir la corrosión mediante *corrientes de Foucault* "eddy currents". Es aplicable solo cuando la corrosión es uniforme. Se describen circuitos que permiten variaciones de 0,00005 pulgada en probetas cilíndricas de una pulgada de diámetro. (29.-30.-).

La corrosión también puede seguir en forma cualitativa observando las variaciones a microscopio. Ultimamente ha comenzado a usarse también la microscopía electrónica y en (20.-) puede verse una descripción detallada de los métodos usados.

3.-INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

Los conocimientos comunes sobre corrosión del aluminio a temperatura ambiente y en medios acuosos fallan cuando se quieren aplicar a la corrosión en agua a altas temperaturas. Por ejemplo, a temperatura ambiente se sabe que cuanto puro el metal mayor es su resistencia a la corrosión. Pero si se ensaya el comportamiento del aluminio puro en agua destilada a temperaturas mayores a los 100°C se observa que aparece un ataque intenso. Al estudiar la forma de evitarlo se observa que los agregados que aumentan la resistencia son aquellos que a menores temperaturas se consideran como muy nocivos, tales son Cu, Fe, Ni, etc. Esta observación no puede generalizarse sin restricciones ya que la Ag parece ser desfavorable tanto por encima como por debajo de los 100°C. (5.-)

Antes de considerar en detalle la corrosión del aluminio, veamos cuales son las observaciones más comunes a distintas temperaturas.

Por debajo de los 100°C se ha usado mucho Al 2S (Al 1100). Su comportamiento a temperatura ambiente es muy satisfactorio. Luego de un ataque inicial rápido, la corrosión se vuelve casi constante para ensayos de hasta 1000 días a 70°C. Las curvas de aumento de peso nos dan una idea exacta de la magnitud de la corrosión pero una estimación en base a los datos experimentales indica que la corrosión sigue una relación

del tipo: $\frac{1}{G}; A-E, \log t$ Siendo G: aumento de peso, t, tiempo y A y B constantes.

Por ejemplo para Al 2S en agua destilada, saturada de oxígeno y a 70°C se halla: $G: 69,3 t^{0,0211}$ expresando G en mg/dm² y t en días; no es aplicable para tiempos menores a 10 días. (2.-) En agua a 50°C y saturada en oxígeno la X-8001 parece corroerse menor que Al 2S (31.-).

De 100° a 200°C la corrosión de Al 2S es rápida al comienzo y luego disminuye haciéndose lineal, para ensayos de hasta 30 días. Se mencionan los siguientes resultados: (2.-) a 150°C la corrosión es rápida hasta alcanzar un aumento de peso de 20 mg/dm², luego continúa en forma lineal con una penetración de 0,36 mdd (miligramos por decímetro cuadrado y por día); a 200°C la corrosión es rápida hasta alcanzar los 65 mg/dm² continuando con una penetración lineal de 2,5 mdd. En cuanto a la forma de corrosión: el aluminio puro presenta ataque intercrystalino además de una corrosión general (32.-) en tanto que las aleaciones (Al 2S, 1245 y X-8001) solo aparecen con ataque uniforme (2.-20.-), si hubo ataque intercrystalino éste no se observó por los métodos comunes.

Entre 200° y 300°C, luego de un período de corrosión "normal" las probetas comienzan a ampollarse y a presentar un intenso ataque intercrystalino. A alta temperatura este tipo de ataque ocurre muy rápido; probetas de Al 2S se desintegran totalmente en 4 horas de corrosión a 315°C. El tiempo necesario para la aparición de este ataque varía con la aleación, el tratamiento previo y el pH. (2.-33.-)

Flujo de calor. Como en el uso del aluminio en reactores es sometido a un continuo flujo de calor, se estudió su acción sobre la corrosión. Para la aleación X-8001 se hicieron ensayos a 217°C (31.-) observándose que la corrosión aumenta al aumentar el flujo de calor. Los resultados presentan bastante dispersión, pero los valores aproximados son:

0	watts/cm ²	-----	0,8 mdd
1,7	"	-----	1,8 mdd
3,3	"	-----	2,2 mdd
6,7	"	-----	3,2 mdd

Para bajas temperaturas se ensayó la aleación Al 2S sometida a un flujo muy intenso de calor. (34.-) El interés se debía a la intención de construir un reactor compacto y la transferencia de calor era del orden de $1,5 \times 10^6$ BTU/hr.ft² ⁽¹⁾ (unos 450 watts/cm²), y el rango de temperatura del agua oscilaba entre 50° y 90°C. No se hicieron determinaciones cuantitativas pero los resultados indican que es posible utilizar las aleaciones 2S y 6061 en estas condiciones. Durante estos ensayos, en base a las determinaciones térmicas, se calculó la conductibilidad del óxido formado (según los rayos X boehmita) y resultó ser del orden de 1 BTU/ft².hr.⁽¹⁾ °F/ft (0,02 watts/cm².°C/cm).

Ciclado térmico. Los mismos autores (34.-) estudiaron la influencia de las variaciones de temperatura durante la corrosión en las condiciones mencionadas. Se observó que cuando el film es suficientemente fino (menor que 0.001 pulgada) el ciclado térmico no afecta a la corrosión, pero con películas de espesores apreciables las variaciones de temperatura pueden producir descamaciones del óxido.

4.-ETAPAS CARACTERISTICAS

Los tipos de ataque que sufre el aluminio dependen de la temperatura. Dillon y Trutner los clasifican del siguiente modo: (16.-20.-35.-) A baja temperatura debajo de los 100°C, el pitting es la forma principal de ataque; el ataque uniforme también se produce pero es relativamente poco importante. Entre 90° y 250°C el ataque uniforme es la principal forma de corrosión. Finalmente, a temperaturas elevadas, usualmente por encima de 250°C, el ataque uniforme es el preludio de un destructor ataque intercrystalino.

Esta clasificación se presta a confusiones y es contradicha por la experiencia. A bajas temperaturas puede aceptarse que el pitting sea la forma más perjudicial, aunque en agua destilada saturada en oxígeno el Al 2S y el X-8001 no muestran entre 50° y 70°C ninguna clase de pitting. (2.-31.-) De todos modos es a mayores temperaturas donde aparecen las principales contradicciones. Los autores al hablar del aluminio no indican el tipo de aluminio al que se refieren. El aluminio puro no cumple esta clasificación. Tal como lo mostró Carlsen (32.-) el aluminio puro al corroerse en agua destilada a 100°C presenta ataque intercrystalino, además Lelong y Hérenguel, como veremos más adelante, muestran que el aluminio puro presenta algún tipo de ataque acelerado que no es la corrosión intercrystalina ya que ésta aparece desde el comienzo y el ataque acelerado necesita un tiempo de inducción.

Esto podría conducir a una división entre los procesos de corrosión del aluminio puro y los de sus aleaciones, pero no existen razones suficientes para tal división ya que las diferencias parecen ser más de magnitud que de tipo. En las aleaciones mismas, Troutner al estudiar el óxido con microscopía electrónica encuentra la existencia de ataque intercrystalino previo al ataque acelerado. (20.-)

Resumiendo podría decirse que la corrosión del aluminio y de sus aleaciones a altas temperaturas, en agua destilada, presenta la siguientes formas:

- 1-) Corrosión uniforme
- 2-) Corrosión intercrystalina, que en algunos casos puede ser muy pequeña según los mecanismos de protección que actúen.
- 3-) Corrosión acelerada, que puede ser una amplificación o aceleración

de las formas anteriores, pero que no significa el comienzo del ataque intercrystalino.

5.-CORROSION DE ALUMINIO PURO

5.1. Observación metalográfica

Carlsen estudió metalográficamente la corrosión del aluminio puro en agua a 100°C (32.-) Observó que a las pocas horas se forma un pattern de puntos y los límites de grano aparecen delineados. Una vez formado el ^{molde} pattern la corrosión de la matriz parece disminuir en tanto que los límites se siguen corroyendo. Luego de unas 130 horas el ataque de los límites parece disminuir algo en tanto que el empañado de la matriz sugiere que ha comenzado a corroerse en forma más uniforme. Como el autor no hace cortes ni pesa sus probetas esta última parte no es muy segura.

Hérenghuel y Lelong estudiaron en detalle la metalografía de la corrosión del aluminio puro en agua a más de 150°C (4.-17.-36.-) En los policristales encuentran las siguientes formas de corrosión:

1) Ataque uniforme: Se forma un ^{película} film compacto, transparente y de espesor uniforme. Luego de 5 horas a 150°C el film es fino y presenta colores de interferencia que no pueden relacionarse con la estructura. En los cortes de las probetas corroídas encuentran los siguientes espesores de óxido:

Para 165°C	5 h	1,5 micrones
	10 h	9 "
	15 h	11 "
	30 h	10 a 12 "

Para 180°C	2 h	5 micrones
	5 h	6 a 7 "
	10 h	7 "
	20 h	7 "

Estos espesores corresponden al film uniforme, pero en las etapas avanzadas se hace importante la penetración por picado.

2) Ataque intercrystalino: Es un film compacto y transparente que penetra entre los granos. Su presencia se nota desde el comienzo de la corrosión. Los autores dan los siguientes valores de penetración intercrystalina obtenidos en los cortes. Téngase en cuenta que el tamaño de grano de las probetas es de unos 70 micrones.

Penetración intercrystalina a 165°C:

5 h	13 micrones
10 h	28 a 30 "
15 h	60 a 65 "
30 h	180 a 190 "

Penetración intercrystalina a 180°C

2 h	55 micrones
5 h	80 "
10 h	125 "
20 h	140 "

3) Ataque localizado: A partir de las 10 hs. a 165°C, se ve un fenómeno nuevo que se superpone a los anteriores, la superficie se vuelve granulosa y luego progresivamente gris, con puntos de ataque que siguen líneas paralelas a la dirección de laminado. Se forman glóbulos grises que tienen de 1 a 5 micrones y aparecen arracimados en la interfase metal-óxido, primero junto a los límites de grano y luego se extienden a toda la probeta. El desarrollo de este picado va acompañado por una disminución de los otros tipos de ataque.

Extensión del picado a 165°C:

10 h	-----	recién comienzan a aparecer
15 h	-----	cubren parte de la superficie y penetran 6 a 7 micrones
30 h	-----	cubren toda la superficie y penetran 20 a 25 micrones

Penetración del picado a 180°C:

2 h	-----	0 micrones
5 h	-----	7 "
10 h	-----	10 "
20 h	-----	42 "

De acuerdo con nuestros datos el picado no aparece en forma tan neta cuando se usan probetas de tamaño de grano mucho más grande. En cuanto a la detención de las demás etapas, esto no se debe al picado sino que es propio del proceso. Ver segunda parte de este trabajo.

En los ataques iniciales (17.-) al formarse los colores de interferencia no se observa diferencia entre los granos usando luz polarizada. Con ataques más importantes se observa anisotropía en el crecimiento, y cada grano polariza en forma distinta.

Lelong y Herenguel estudiaron también la corrosión de monocristales de aluminio puro (4.- 36.-). En este caso observan las siguientes etapas:

1) Ataque uniforme: Se forma un film homogéneo transparente y continuo. Para 165°C los espesores son:

10 h	-----	20 micrones
20 h	-----	30 micrones

2) Zonas atacadas por pitting. Aparecen primero en los contornos celulares y luego se extienden a toda la probeta. Su distribución es semejante a la que se produce por oxidación anódica.

3) Formación de cubetas con escamado del óxido. En las zonas donde no hay pitting o con tiempos suficientemente largos, comienzan a formarse cubetas similares a las que aparecen en el Zr oxidado en aire caliente. En las cubetas el ataque es rápido y el óxido aparece en escamas. En los promontorios, entre las cubetas, está el picado.

Es difícil determinar en los cortes los espesores correspondientes a cada tipo de ataque. Los autores mencionan datos para 165°C, 205°C y 220°C. Para 165°C se ensajó entre 10 y 30 horas hallando una penetración máxima de 100 a 230 micrones y para

220°C desde 5 a 20 horas dando un máximo de 500 a 750 micrones. Como los autores no hicieron una determinación sistemática sino que hallaron valores aislados es difícil comparar estos resultados con los obtenidos en policristales. Comparando con nuestros datos para policristales las determinaciones a 165°C se habrían hecho antes de alcanzar la planicie en tanto que los de 205°C corresponderían a la planicie y los de 220°C corresponderían todos a la zona acelerada, o sea que no es posible hacer ninguna comparación.

Otro fenómeno interesante, durante la corrosión del aluminio, es el hallado por Coriou Grall y Hure (17.-). Se comprobó que el aluminio aumenta de dimensiones durante la corrosión. Por ejemplo un policristal a 220°C, luego de 3 horas de corrosión, aumenta un 15% sus dimensiones. Posteriormente Herenguel y Lelong (36.-) hallaron que también en los monocristales se presentan tales cambios de dimensión. Corroyendo monocristales de aluminio puro durante 10 horas a 270°C hallaron que los cambios de dimensión varían con la orientación cristalina y están relacionados con las variaciones de la velocidad de ataque:

<u>PLANO CRISTALINO</u>	<u>AUMENTO</u>	<u>ESPEJOR DEL OXIDO</u>
Vecino a (331)	5%	200 a 225 micrones
Entre (321) y 210)	5%	200 a 225 micrones
Entre (311), (321) y (211)	16%	300 a 400 micrones
Entre (311) y (511)	19%	300 a 400 micrones

Por semejanza con el Zr suponen que el aumento se debe a tensiones tangenciales en la interfase metal-óxido, y según los autores todo aumento en la resistencia a la fluencia del metal causaría un aumento en la resistencia a la corrosión.

De la comparación entre monocristales y policristales (4.-) resulta que el ataque inter cristalino contribuye al aumento de dimensión pero no es la única causa del mismo.

5.2- Influencia de la pureza del metal. Uno de los hechos que se notaron primero en la corrosión del aluminio en agua a alta temperatura fué que cuanto más puro el metal tanto más rápido se corroe. Fué observado por primera vez por Guillet y Ballay en 1929 (4.-) y confirmado posteriormente por numerosos autores. Por ejemplo si se corroen dos probetas, una de Al 99,99% y otra de 99,5% durante 15 horas a 210°C se observa que la primera sufre una fuerte corrosión con un aumento de dimensión del 70% de superficie, comenzando a desgranarse; la de menor pureza muestra solo un ataque inter cristalino incipiente. (17.-) Los trabajos con aluminio puro se hicieron usando el Al 99,99%, no conociéndose resultados con materiales de mayor pureza. Solo existe una mención de uso de aluminio de fusión zonal (99,9999%) pero se ensayó en vapor (19.-)

5.3- Influencia de la estructura del metal. Coriou y col (17.-) al hallar el aumento de dimensión del aluminio puro durante la corrosión estudiaron los factores que lo afectan; comprobando que las probetas laminadas no cambian de dimensión luego de un ataque de 15 horas a 210°C, en tanto que luego de un recocido de una hora a más de 300°C aumentan

su superficie de 70 a 80%.

Lelong y Hérenguel (4.-) estudiaron el efecto de la deformación en la corrosión de monocristales y policristales de aluminio puro. En los monocristales deformados no se forman las cubetas y la corrosión, que es por picado, va penetrando en forma homogénea. No se observa aumento de superficie. En los policristales el ataque es algo menor en el material deformado, y tampoco hay aumento de superficie; el ataque intercrystalino no desaparece.

Según Lavigne (37.-) en la corrosión de aluminio puro en agua destilada, a 100°C, con 5 a 50% de trabajado en frío se observa ataque intercrystalino, en tanto que con reducciones superiores al 60% no se observa más ataque intercrystalino. A 150° y 200°C una reducción del 60 a 70% no elimina el ataque intercrystalino siendo necesarias deformaciones de un 80 a 90% para tener una corrosión general. Según Lelong y col (5.-) el trabajado parece disminuir ligeramente la velocidad de corrosión en la interfase metal-óxido pero el ataque intercrystalino no parece mostrar ninguna disminución.

6.- ACCION DE UN POTENCIAL ELECTRICO

Draley y Ruther (21.- 33.- 38.-) observaron que uniendo el aluminio 2S al acero inoxidable o al circonio el comienzo del ampollado se retardaba aumentando notablemente la vida útil del 2S a 315°C. Por mediciones en autoclaves se observó que estos materiales son catódicos respecto al aluminio. Se ensayó también la acción de una corriente de 1,2 ma/cm² sobre la corrosión del aluminio puro para dos horas a 250°C, la probeta anódica mostró pequeñas ampollas pero en general estaba poco corroída.

Carlsen estudió la acción de una corriente eléctrica sobre la corrosión del aluminio a 100°C. (32.-) Observó que en el aluminio puro la probeta anódica forma un óxido más adherente que la catódica pero presenta ataque en forma de pitting, también observó pitting sobre ánodos de Al-1%Ni.

Dillon y Troutner (35.-) polarizaron dos probetas a 1½ volts durante 760 horas y a 125°C, no observando diferencias entre el peso del ánodo, el del cátodo y el de un blanco.

Videm estudió la polarización del aluminio puro durante la corrosión en agua a 200°C. (22.-) e indica que en el ánodo el ataque intercrystalino es cada vez menor a medida que se aumenta el potencial. En agua destilada de pH 6,0 un potencial de 0,2 volts fué suficiente para la protección. En soluciones alcalinas se requiere un voltaje mayor para lograr la protección, a pH 8,0 el voltaje necesario es de 0,6 volts. El mismo autor ensayó aplicar a dos probetas una diferencia de potencial de 4,5 volts en agua destilada durante 6 horas a 200°C, luego quitó la polarización y siguió corroyendo durante 20 horas más. Finalizado el ensayo se vió que ánodo había resistido el ataque intercrystalino. En otro ensayo usó un volt invirtiendo periódicamente la pola-

ridad, de modo que las probetas fueran 25 segundos ánodos y 25 segundos cátodos; en este caso ambas probetas se protegieron.

Breden y Grant (15.-) indican que la aleación M-368 desarrolla pitting cuando se acopla con acero inoxidable en agua potable a temperatura ambiente o en agua destilada saturada de oxígeno a 360°C.

En presencia de inhibidores tales como el ácido fosfórico o la sílice los contactos con acero inoxidable no modifican la corrosión (18.- 39.-)

Draley y Ruther (8.-) trazaron curvas de polarización en agua a 200°C de aluminio 2S y de eutécticos binarios de Al con Si, Fe, Cu, Co, y Ni considerando que estas son las fases catódicas en las aleaciones resistentes. Las determinaciones se hacen con referencia a un electrodo de acero inoxidable corroído. Los resultados no son concluyentes pero se observa que la habilidad para formar buenos cátodos va en el siguiente orden, de mayor a menor: Ni-Co-Cu-Fe-Si; siendo el Si el peor de todos, lo que concuerda con la experiencia. Usando compuestos intermetálicos (FeAl_3 - NiAl_3 - FeNiAl_9 - CuAl_2) no se observa diferencia apreciable en las pendientes de las curvas de polarización. Sin embargo el potencial medido respecto al acero inoxidable da para el NiAl_3 : -0,08 volt, en tanto que para los demás da: -0,37 volt, lo que muestra que dicha fase es la más adecuada para un cátodo eficiente.

7- CORROSION DE ALEACIONES DE ALUMINIO

7.1. ACCION DE LOS DISTINTOS ALEANTES

7.1.1. Aleaciones binarias. Ante la necesidad de hallar una aleación de aluminio que resistiera a la corrosión, al no conocer el mecanismo del proceso, el camino seguido inicialmente fue el de agregar distintos aleantes y observar sus efectos. Como se verá, el camino seguido condujo al desarrollo de aleaciones resistentes especialmente a base de Ni; la investigación no fué exhaustiva y es probable que ^{haya} ~~haya~~ otros aleantes o mezclas de ellos que den resultados mejores. Veamos una breve reseña de las investigaciones hechas sobre aleaciones de aluminio.

Arnet menciona que agregados de 0,5% de cobre y de 2 a 5% de silicio al aluminio puro son particularmente favorables (40.-)

En aluminio puro, las adiciones de 0,5% de magnesio, aleación "reflectal", son desfavorables y el aluminio se corroe con gran rapidez a 230°C. En cambio la adición de 1% de silicio de una aleación que si se homogeneiza a 550°C resiste bien a la corrosión luego de dos días a 230°C, si la distribución no es homogénea el comportamiento es casi tan malo como el del aluminio puro (26.-)

Huddle y Wilkins estudiaron en detalle una serie de aleaciones binarias de aluminio; obteniendo los siguientes resultados, luego de corroer en agua destilada a

125° y 300°C: (41.-)

ADICION DE:

COMPORTAMIENTO DE LA ALEACION:

BERILIO -----: Con un 0,1% la aleación es algo más resistente que el aluminio puro, con 0,5% la resistencia es mayor en tanto que aumentando hasta 2,5% la resistencia es algo más pobre que en el caso anterior.

CALCIO -----: Su adición disminuye mucho la resistencia del aluminio.

COBALTO -----: Proporciona un gran aumento en la resistencia a la corrosión.

CROMO -----: Mejora algo la resistencia.

HIERRO -----: Mejora mucho.

MAGNESIO -----: El ataque de la aleación es similar al que sufre el aluminio puro y a mayor contenido de magnesio se observa mayor ataque.

MANGANESO -----: Mejora muy poco.

MOLIBDENO -----: Aumenta notablemente la resistencia a la corrosión.

NIQUEL -----: Es el mejor de todos los ensayados.

ESTAÑO -----: Mejora la resistencia.

TORIO -----: Mejora levemente.

TITANIO -----: Proporciona una apreciable mejora en la resistencia.

TUNGSTENO -----: Mejora

ZINC -----: Mejora muy poco.

ZIRCONIO -----: Aumenta la resistencia.

Los autores llegan a las siguientes conclusiones: La aleación Al-2, 5%Ni muestra una notable resistencia a la corrosión en agua a 300°C. Las aleaciones con 0,5% o más de Cu, Fe, Co, y Ti o con 2,5% de Mo resisten bien por encima de los 200°C. Los resultados corresponden a ensayos de 100 horas.

Draley ensayó distintas aleaciones binarias con adiciones nominales de 2% (21.-) Usó aleaciones con plomo, estaño, bismuto, cadmio, cobalto, hierro, cobre, y platino. Solo los cuatro últimos (Co, Fe, Cu, y Pt) dieron buenos resultados en ensayos de corrosión a 315°C, los restantes se desintegraron. Las aleaciones con cobalto y cobre fueron superiores a las de platino y hierro, pero inferiores a la de 1% de Ni fundida en vacío.

Respecto a las aleaciones binarias de Al-Fe y Al-Ni se encuentra que su comportamiento es inferior al de las aleaciones ternarias de Al-Fe-Ni. (21.- 42.-)

7.1.2. Aleaciones complejas. Las primeras en ser ensayadas fueron las aleaciones comerciales comunes. Strom y Boyer (12.-) estudiaron numerosas aleaciones comerciales a 180° y 250°C; las distintas aleaciones se comportaron en forma similar corroyéndose a unos 0,3 mils por año a 180°C y de 1 a 3 mils por año a 250°C.

Posteriormente Dillon, Wilson y Troutner estudiaron unas cincuenta aleaciones comerciales (28.-). Entre ellas figuran algunas aleaciones resistentes que se habían desarrollado poco tiempo antes. Los ensayos se hicieron entre 250° y 350°C por períodos de hasta 6 semanas. Las aleaciones más resistentes contenían cantidades apreciables de Cu, Ni, y Si. Las que mostraron una corrosión razonablemente baja hasta 350°C fueron: M-388, X-2219, 18-S y 32-S.

El comportamiento de la 2-S fué estudiado en detalle por Draley y Ruther (33.-) En dicho trabajo se estudian los factores que afectan la corrosión del Al 2S en agua a alta temperatura y los resultados se mencionan en varias partes de esta re-

visión. Los trabajos posteriores de Draley y colaboradores se orientaron a la búsqueda de aleantes que mejoran la resistencia del 2-S. En vista de que el Ni da buenos resultados se ensayó como aleante del 2S (21.-). Se agregaron 0,01; 0,1 y 0,3% de Ni y la aleación trabajada en frío se corroyó a 290°C. Aún la de 0,01% mostró alguna mejora comparada con la 2-S, la de 0,3% presentaba solo dos ampollas luego de 17 días a 290°C en tanto que el 2-S en tales condiciones es totalmente destruido. A medida que aumenta el contenido de Ni de 0,5% a 1,0; 1,5 y 2,0% hay una disminución en la corrosión, pero es casi despreciable. Se desarrolló así la aleación X-8001, agregando 1% de Ni a la 2-S. La velocidad de penetración en esta aleación es de 1; 1½; 3 y 9 mils por año para 250°, 290°, 315° y 350°C respectivamente.

Estudiando la acción de las impurezas del 2-S sobre la corrosión de la X-8001 Draley y Ruther observaron que (2.- 21.- 38.-) en una aleación con 1% a 2% de Ni es necesaria, para evitar la desintegración luego de un día a 350°C, la presencia de un mínimo de 0,3% de Fe. La acción favorable del Fe se debería a la formación de una segunda fase mejor dispersa. (8.-) Ante la posibilidad de que la causa fuese que la fase NiAl_3 se corroe más rápido que la FeNiAl_9 por lo que su acción se vería disminuída; prepararon varios compuestos intermetálicos que fueron ensayados a la corrosión de hasta 14 días a 290°C. Los resultados aproximados de penetración fueron los siguientes:

FeAl_3	—————0,007	pulgada/año
NiAl_3	—————0,038	"
FeNiAl_9	—————0,032	"
CuAl_2	—————0,019	"

Como puede verse la diferencia entre el Al_3Ni y el FeNiAl_9 es muy pequeña por lo que el efecto del hierro no puede explicarse como debido a la corrosión de las segundas fases. Además las observaciones concuerdan con el hecho observado de que las segundas fases se corroen menos que la matriz y aparecen entre los productos de corrosión de las aleaciones.

Como ya se mencionó, se sabe que una variación de 0,5% a 2% de Ni no causa variaciones apreciables en la corrosión de Al 2S aleado. Esto indica que la reacción catódica de liberación de hidrógeno no es la etapa reguladora de la velocidad del proceso, ya que un aumento de cuatro veces de la superficie catódica no modifica la velocidad de corrosión. Para tratar de modificar la reacción anódica se hicieron agregados de aleantes solubles en aluminio que pudieran modificar la composición del óxido. (8.-) A una aleación de Al-0,9%Ni se agregaron alrededor de 0,1% atómico de Mg, Cr, Fe, Ti, y B. El Fe no modifica mucho; el Mg, Cr, y B dan aleaciones peores que la original y el Ti produce un aumento inicial mayor pero la velocidad de corrosión subsiguiente es menor.

Vista la bondad de las aleaciones Al-Fe-Ni Draley y col (31.-) trataron de hallar otras aleaciones partiendo de aluminio puro con 1% de Ni y distintos aleantes.

Como criterio de selección se ensayaron en agua a 350°C durante 14 días, y las que resistieron bien se estudiaron en agua a 290°C. Los resultados se comparan con la X-8001 y se dividen en tres grupos:

EFFECTO DE DISTINTOS ALEANTES SOBRE LA ALEACION AL-1%Ni

Aleación base:	Adición:	Comportamiento:
Al-1%Ni	nada 0,07 Mg 0,03 Si 0,20 Cr 0,09 Si 0,03 B 0,01 Si 0,5 Cu 0,3 Fe 0,5 Zn 0,2 Mish Metal 0,1 Ti 0,1 Bi 0,1 Sn 0,1 Pb 0,1 Ag	Fallaron a los 14 días o menos en agua destilada a 350°C.
Al-1%Ni	0,3 Fe 0,15 Mn 0,1 Zr 0,2 Sb 0,1 Ti 0,1 Sb 0,1 Mo 0,1 Mo 0,1 Ti	Se corroen a igual velocidad que la aleación X-8001 para ensayos de 30 a 60 días a 290°C.
X-8001	0,2 Sb	
Al-1%Ni	0,1 Ti	Aleación A-198; a 290°C se corroe más lentamente que la X-8001.

Al mismo tiempo que Draley y col. desarrollaban en Argonne aleaciones resistentes a base de Al-Fe-Ni, en Francia un grupo de investigadores estudiaban también el comportamiento de las mismas aleaciones ternarias. Veremos ahora una recopilación de estos trabajos.

Coriou y col. (7.-) buscando aleaciones resistentes a la corrosión en agua estudiaron distintas aleaciones del sistema ternario Al-Fe-Ni, cubiendo el rango siguiente: de 0,3% a 0,7% de Fe y de 0,2% a 1,0% de Ni. Hallaron que la corrosión depende poco de la composición siempre que se asegure un mínimo de ambos aleantes. Además encuentran que entre los compuestos precipitados en estas aleaciones, el compuesto ternario Al_9FeNi es particularmente favorable siendo importantes la homogeneidad y la finura de su distribución.

Los mismos autores (42.-) encuentran conveniente trabajar con aleaciones cuyo contenido en Fe y Ni esté en una relación cercana a $\%Fe/\%Ni:1$. En sus aleaciones parten de aluminio puro y, aunque no hay una composición ideal, se basan en que el compuesto en que la fase $FeAl_9Ni$ es más conveniente que las $FeAl_3$ o $NiAl_3$ ya que la aleación ternaria resiste mejor que las binarias. Probablemente se deba a que la fase Al_9FeNi sea más abundante.

Respecto a las adiciones posibles a las aleaciones de Al-Fe-Ni se menciona (43.-) que los agregados de Ti afinan el grano de las fundiciones y el Zr modifica la forma de distribución de las dendritas. Se comprueba que a una aleación de Al-1%Fe-1%Ni es favorable el agregado de hasta un 0,1% de Ti, no parece conveniente la adi-

ción conjunta del Zr.

Como se verá mas adelante, se sabe actualmente que es necesaria una distribución muy homogénea de la segunda fase para obtener buena resistencia a la corrosión. Dicha distribución se perjudica cuando el material se calienta sea durante el uso o accidentalmente o durante los procesos de soldadura. Debido a esto Lelong y col. (44.-) estudiaron las adiciones que mejoran la distribución de la segunda fase. Las adiciones de Mn y Zr, en especial cuando se usan juntas, son adecuadas y su uso es común en la metalurgia del aluminio cuando se quiere evitar el aumento del tamaño de grano en materiales extrudados. Pero en el caso de reactores no es posible el uso del Mn debido a su elevada sección de captura. Como el Ti también se usa para afinar el grano de solidificación, se estudiaron aleaciones de Al-1%Fe-1%Mn con adiciones de Zr y Ti. Los ensayos de corrosión se hicieron a 350°C. Ambos aleantes mejoran la resistencia a la corrosión del material.

RESULTADO LUEGO DE 250 HORAS EN AGUA A 350°C:

<u>%CIRCONIO</u>	<u>%TITANIO</u>	<u>PENETRACION</u>
0	0	45 micrones
0,05	0	40 "
0,10	0	24 "
0,15	0	18 "
0	0,5	24 "
0	0,10	25 "
0	0,15	24 "

En cuanto a la acción de los calentamientos se observa que una aleación con 0,15% de Zr luego de un calentamiento de 2000 hs. a 400°C muestra mayor resistencia que la aleación base. La diferencia es tanto mayor cuanto mayor es el contenido de Zr. y cuanto mayor es la temperatura del recalentamiento. La concentración de Zr no puede aumentarse mucho pues con 0,30% aparece una fase rica en Zr y la corrosión ya no es tan buena como en el caso de la aleación de 0,15%; el valor óptimo está entre estas dos cifras. El efecto protector del Zr no es claro ya que con el calentamiento las aleaciones que contienen Zr presentan la misma coalescencia que las otras, y no es posible hallar diferencias al microscopio común ni al electrónico.

PENETRACION LUEGO DE 250 HORAS DE CORROSION EN AGUA A 350°C, EFECTO DEL CIRCONIO EN EL COMPORTAMIENTO DE PROBETAS RECOCIDAS:

<u>%Zr</u>	<u>Calentamiento inicial.Tiempo (horas)</u>	<u>Penetración (micrones)</u>		
		<u>Calentamiento a 400°C</u>	<u>Calentamiento a 500°C</u>	<u>Calentamiento a 600°C</u>
0	0	15	15	15
	200	—	—	25
	500	—	—	25
	1000	25	—	—
	2000	25	50	destruída
0,10	0	10	10	10
	200	—	—	20
	500	—	15	—
	1000	15	—	—
	2000	15	25	30

0,15	0	7,5	7,5	7,5
	200	---	---	15
	500	---	12	---
	1000	10	---	---
	2000	10	20	25

Como puede verse, la degradación debida al calentamiento aumenta con la duración del mismo; para calentamientos superiores a los 400°C. Por debajo de esta temperatura, pasado un cierto tiempo, no se observa variación. En cuanto al Zr, no impide el efecto del calentamiento pero lo frena en una forma considerable.

EFFECTO DEL TITANIO SOBRE LA PENETRACION DE LA CORROSION A 350°C CON RECOCIDOS INICIALES DE 2000 HORAS A DISTINTAS TEMPERATURAS.

%Ti	Penetración en micrones					
	10 hs. de corr.		250 horas de corrosión			
	Sin recocido	Recocida a 600°C	Sin recocido	Recocida a 400°C	Recocida a 500°C	Recocida a 600°C
0	4	destruída	15	25	50	destruída
0,05	5	25	10	20	25	40
0,10	5	20	---	---	---	---
0,15	5	20	10	20	25	40

Los resultados indican que es útil el agregado de un 0,05% de Ti, mayores agregados no modifican el comportamiento. Respecto al Ti y Zr juntos, sus efectos no son aditivos y la suma de ambos produce aleaciones inferiores.

Aparte de los dos grupos mencionados, numerosos laboratorios trabajaron en el estudio de aleaciones resistentes a la corrosión en agua. En Chalk River (45.-) trabajando con aleaciones de Al-0,5%Fe-0,5 a 2,0%Ni hallan conveniente el agregado de un 0,2% de Si. Trabajos posteriores indican mejoras en las aleaciones de Al-Fe-Ni-Si mediante adiciones de Be, Zr, y Ti.

Videm menciona una aleación desarrollada por investigadores rusos y que tendría Al-10%Si-1%Ni. (46.-)

Numerosos autores estudiaron la corrosión estática de la aleación X-8001 hallando las siguientes velocidades de corrosión: (46.-)

TEMPERATURA	VELOCIDAD DE CORROSION
350°C	0,15 a 0,18 mm/año
300°C	0,013 a 0,06 mm/año
250°C	0,015 a 0,033 mm/año

Perryman (3.-) estudiando aleaciones ternarias de Al-Ni-Cu encuentra en ensayos en autoclaves a 300°C que los mejores resultados se obtienen con Al-1 a 2%Ni-2 a 4%Cu. El mismo autor menciona que las aleaciones resistentes pueden mejorarse con adiciones de Ti, Be y Zr. La mejor aleación que obtienen, ver también Bieffer y Keenan (47.-), tiene la siguiente composición: Al-2%Ni-1 a 2%Fe-0,2%Si-0,2%Ti-0,05%Be-0,05%Zr. En ensayos estáticos a 300°C la penetración es de $0,5 \times 10^{-3}$ pulgadas por año.

Según mencionan Breden y Grant (15.-) en las aleaciones de Al-Fe-Ni y en las

de Al 2S con adición de Ni, la cantidad de aleante necesaria es solo de 0,5 a 1,0% mientras que cuando se usan Cu o Fe como únicos aleantes son necesarios agregados mucho mayores, del orden de 6 a 8%. Hay otras aleaciones resistentes que se basan en agregados de Cd pero no pueden ser utilizadas en los reactores debido a la elevada sección de captura del Cd.

Whatley menciona (11.-) que la aleación X-8001 resiste bien el ataque acelerado por encima de los 200°C; pero su principal desventaja es que a tales temperaturas la corrosión uniforme es apreciablemente alta.

En Harwell (14.-) se desarrollaron varias aleaciones resistentes de Al-Fe-Ni-Si que en ensayos estáticos a 325°C muestran penetraciones del orden de 0,002 pulgadas por año.

7.1.3. Efecto del silicio en las aleaciones resistentes. Tal como se indicó, Draley y Ruther estudiaron el efecto de las impurezas del Al 2S sobre su resistencia a la corrosión cuando se hallaba con 1%Ni. (10.-) Los resultados indican que agregados de 0,2 a 1% de Fe mejoran la aleación en tanto que cantidades mayores de 0,1% de Si la perjudican. El agregado de Si en ausencia de Fe resultó desastroso. (21.-)

Otros autores encuentran que, en ensayos a 300°C en autoclaves, es beneficioso el agregado de un 0,2% de Si a las aleaciones de Al-Fe-Ni. (45.-)

La acción del Si en aleaciones de Al-Fe fue estudiada en forma simultánea por Videm (22.-) y por Coriou y col. (25.-)

Videm, en base a sus resultados con aleaciones del sistema Al-Fe-Si, traza un diagrama ternario y lo divide en tres zonas: una, junto al Si (1%) abarca las composiciones que sufren ataque intercrystalino o acelerado; otra, junto al Fe (1%) reúne las aleaciones que no sufren tal ataque; y la tercera, que parte del Al y separa las dos anteriores, corresponde a resultados inciertos. Los resultados se basan en ensayos de hasta 150 días a 150° y 200°C.

Coriou y col. estudiaron el mismo sistema de aleaciones, teniendo en cuenta además la influencia de distintos tratamientos térmicos. Los tratamientos a que someten a sus aleaciones son:

- a) Recocido a 450°C y enfriado en 5 horas hasta 150°C. Se obtiene así la estructura estable a bajas temperaturas y el Si está casi todo precipitado.
- b) Recocido a 450°C durante una hora, seguido por un templado en agua. Se mantiene el equilibrio de altas temperaturas y el Si está casi todo en solución sólida.
- c) Recocido durante una hora a 350°C dejándose enfriar en aire. La estructura obtenida es intermedia entre a) y b).

Los ensayos los hacen a 290° y 300°C y en base a sus resultados dividen el diagrama ternario en dos zonas bien definidas, (figura 1). Los resultados indican que,

en ausencia de Si, hay una concentración mínima indispensable de Fe que permite mantener baja la corrosión, (0,3% Fe). Cuando se agrega Si la cantidad mínima necesaria de hierro aumenta de acuerdo a la siguiente relación: $R = \frac{(\%Fe) - 0,3}{(\%Si)}$ debiendo ser R mayor o igual a uno. En base al diagrama de equilibrio del sistema y a las estructuras obtenidas, resulta que las fasesconteniendo Fe son efectivas en el siguiente orden, en forma decreciente:

FASE PRESENTE	MATRIZ
FeAl ₃ -----	En aluminio puro
Al ₁₂ Fe ₃ Si -----	En aluminio puro
FeAl ₃ -----	En solución sólida de Si
Al ₁₂ Fe ₃ Si -----	En aluminio puro
junto con Al ₉ Fe ₂ Si ₂	
Al ₁₂ Fe ₃ Si -----	En solución sólida de Si

Los resultados muestran que en las aleaciones Al-Fe el Si es nocivo. En cuanto a la razón de su comportamiento Coriou y col. consideran que, si la segunda fase actúa como cátodo, tal como lo suponen las teorías existentes sobre corrosión de aluminio en agua, la diferencia de potencial entre la matriz y las segundas fases será decreciente en el orden citado por la lista. O sea que la presencia de Si en el precipitado o en la matriz disminuiría tal diferencia de potencial.

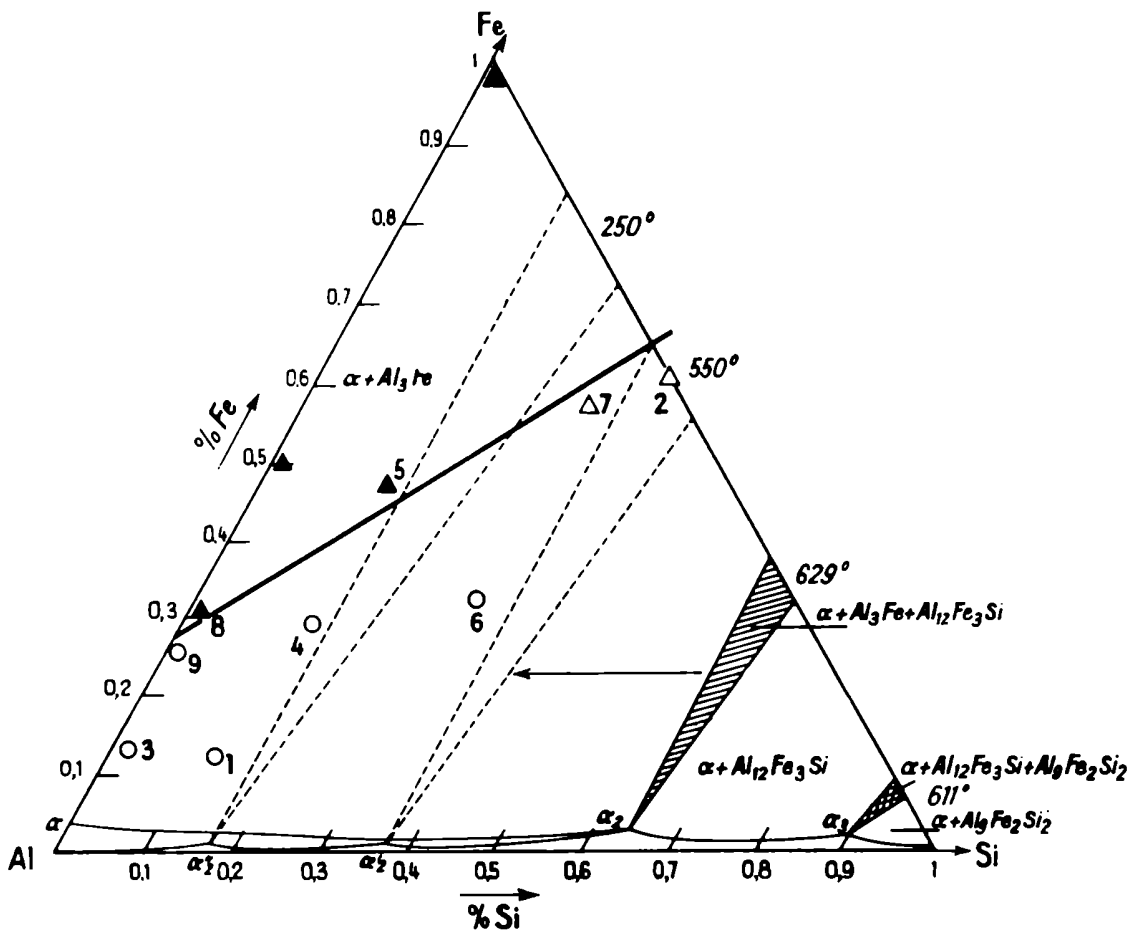


Figura 1.

Draley (10.-) halló que una aleación con 1%Ni 0,5%Fe y 0,1%Ti al prepararse cuidadosamente, evitando toda contaminación con Si, mostró una resistencia particularmente buena a la corrosión. No fué afectada por pequeñas adiciones de Mg o Zn pero un pequeño agregado de Si disminuía su resistencia. El mismo efecto se encontró en la aleación Al-1%Ni-0,1%Ti a 350°C con un contenido de Si no mayor de 0,002%. Lo que mostraría que no es indispensable la presencia del Fe para obtener una buena resistencia. Es interesante observar que estas aleaciones a 350°C se corroen menos que las que contienen Si, pero a 290°C las velocidades de corrosión son similares.

En base a los trabajos de Draley y col. la aleación más resistente conocida hasta ahora, desde el punto de vista de la corrosión y de la sección de captura, es la Argonne Alloy A-288 con 1%Ni 0,5%Fe 0,1%Ti y (máx.) 0,002% Si. Esta aleación muestra una corrosión estática similar a la X-8001 para temperaturas de hasta unos 300°C; a mayor temperatura la corrosión disminuye, y a 350°C es muy baja. (2.-)

7.2. Importancia de la estructura de la aleación. Se sabe actualmente que la resistencia a la corrosión en agua de las aleaciones de aluminio depende en forma muy importante de la estructura y distribución de fases que tenga la aleación.

Respecto a la estructura, Draley (21.-) usando probetas de aluminio 2S fundidas en vacío, encuentra que presentan buena resistencia a la corrosión, no aparecen ampollas en ensayos de hasta 30 días a 300°C. Pero si se trabaja mecánicamente el metal, éste se vuelve tan atacable como al principio y no recupera su resistencia ni con recocidos de hasta 4½ horas a 550°C. Se ensayó lo mismo con aluminio puro pero las condiciones eran muy severas, 24 horas a 290°C y las probetas se destruyeron.

La razón de este comportamiento puede deberse a que el aluminio fundido presente mayor resistencia al creep que el trabajado, como ocurre con algunas aleaciones.

Huddle y Wilkins (41.-) al estudiar una serie de aleaciones binarias de aluminio estudiaron también la influencia de la estructura sobre la resistencia a la corrosión de dichas aleaciones. Compararon el comportamiento de materiales laminados frente a los recocidos, hallando los siguientes resultados: con adiciones de 0,5 a 2,5% de berilio, cobalto, níquel o tungsteno se observa que el material recocido resiste menos a la corrosión que el material laminado. En cambio con adiciones de cromo, cobre, manganeso, molibdeno, titanio o circonio se observa que el material recocido es el que resiste mejor y el trabajado en frío reduce su resistencia. En algunas de las aleaciones se observa que hay más ataque junto al precipitado, en tanto que en otras, como en el caso del Zr, el precipitado no parece afectar la distribución de la corrosión.

Mazza y Bravo (48.-) estudiaron una aleación de Al-0,26%Cr con probetas solubilizadas, trabajadas en frío y recocidas a distintos tiempos. Hallan que la corrosión es máxima en las probetas deformadas y consideran que las diferencias de comportamiento

to entre probetas laminadas y recocidas se deben a distintos grados de enriquecimiento en soluto de los bordes de grano.

Draley y Ruther (8.-) ensayando una aleación de Al-Fe-Ni-Si observaron que algunas probetas presentaban gran diferencia en la magnitud de la corrosión de sus caras opuestas. No había diferencias en la composición y la única diferencia entre las caras era la distribución de la segunda fase. La cara más atacada presentaba una distribución más gruesa de precipitado. Ensayos sistemáticos con aleaciones de 0,5% a 1,0% de Ni mostraron que las probetas que tenían una distribución gruesa de precipitados se desintegraban en ensayos de un día a 350°C; en tanto que las muestras con precipitados finamente dispersos resistían bien.

Coriou y col. (7.-) estudiando aleaciones de Al-Fe-Ni hallaron que las variaciones de composición afectaban poco a la corrosión, pero una misma aleación presenta distinto comportamiento si tiene distinta distribución del precipitado. Las distribuciones finas son las que resisten mejor. También comprobaron, como ya dijimos, que el ataque se intensifica en las zonas de soldaduras, donde se produce coalescencia del precipitado.

En las soldaduras la zona fundida presenta buena resistencia, pero se atacan las zonas vecinas que sufrieron el recalentamiento. (43.-)

En cuanto a las propiedades térmicas de las aleaciones resistentes, se considera que durante la corrosión no se producen variaciones de su estructura. No se observaron variaciones luego de un calentamiento de 2000 horas a 395°C. (7.-) Según W. Evans (3.-) las aleaciones de Al-Fe-Ni son resistentes a la recristalización primaria en recocidos de hasta 600°C, y no muestran indicios de recristalización secundaria. Para evitar un tamaño de grano recristalizado muy grande el trabajado en frío debe ser mayor que un 25% y sería preferible un 50 a 75%. Con trabajados en frío en este rango el tamaño de grano luego de 4 horas de recocido es independiente de la temperatura en el rango de 400° a 600°C.

Hart y Heyduk (49.-) mencionan que las aleaciones X-8001 y A-225 trabajadas y corroídas hasta un mes a 250° y 350°C no muestran variaciones en su estructura por este tratamiento térmico. Con 20 horas a 500°C el precipitado comienza a coalescer y a hacerse esférico.

Lelong y Hérenguel (5.- 44.- 50.-) mencionan el "hypercorroyage" como un método conveniente para obtener distribuciones muy finas de precipitado. Las distribuciones muy finas son afectadas por calentamientos cuando: a) se suelda el material; b) las piezas son sometidas a temperaturas de servicio altas; c) hay sobrecalentamientos locales o generalizados accidentales, durante el servicio o la construcción. A esto se debe el estudio ya mencionado sobre la influencia del Ti y Zr.

7.3. Metalografía de la corrosión de aleaciones de aluminio. Draley y Ruther (33.-) fueron los primeros en observar que el producto de corrosión del Al 2S formado en agua relativamente pura aparece en dos capas. Además observaron que cuando se corroe el Al 2S a temperaturas mayores a los 200°C se desarrolla primero una capa adherente de óxidos. Con temperaturas y tiempos grandes, la superficie comienza a arrugarse. Comienzan a aparecer ampollas conteniendo mezclas de metal y óxido. El ataque se inicia en imperfecciones del metal tales como límites de grano. Se observan pedazos de metal, aparentemente granos, que son socabados por la corrosión. El tiempo necesario para la aparición de este ataque varía, en probetas recocidas, desde unas pocas semanas para los 250°C hasta unas horas para 315°C (21.- 33.-)

En las aleaciones de aluminio se presenta durante la corrosión un período inicial de ataque rápido seguido por una corrosión lineal, mucho más lenta pero apreciable. En el caso del aluminio puro esta segunda etapa corresponde casi a una detención del ataque. A temperaturas suficientemente elevadas se observa a veces que el período de corrosión lenta es seguido por una reacción mucho más rápida. Cohen (31.-) observó la aparición de este ataque para la X-8001 luego de unos 90 a 100 días a temperaturas del orden de los 360°C. Este fenómeno ya se mencionó para aleaciones menos resistentes.

En cuanto a la forma en que progresa la corrosión, Carlsen (32.-) encuentra que en las aleaciones Al-1%Fe y Al-1%Ni las zonas más atacadas a 100° y 230°C corresponden a las de eutéctico, en tanto que la matriz se ataca menos.

Coriou y col. estudiaron en detalle la distribución de capas en los productos de corrosión. (7.- 42.- 43.-). En las aleaciones de Al-Fe-Ni corroídas en agua a 350°C, se observa, luego de un tiempo suficientemente largo (de 300 a 500 horas), la existencia de tres capas de óxido en el siguiente orden; partiendo del metal:

- a-) una capa muy fina de productos granulosos que cubre perfectamente todos los contornos del metal. Contiene alúmina alfa.
- b) Una capa espesa, amorfa y muy densa, cuyo límite exterior es muy plano y regular. Su naturaleza es incierta.
- c) Una capa cristalina y frágil, existente desde el comienzo de la corrosión, y formada por una mezcla de alúmina alfa y alúmina hidratada.

La capa fina de la interfase metal-óxido, a), es la última en aparecer, y su presencia coincide generalmente con la estabilización en espesor de las otras capas. La observación detallada de la interfase metal-óxido muestra que esta puede presentarse en forma lisa con pequeñas penetraciones, en forma heterogénea con cavidades de penetración, o en estructuras muy alteradas con ataques profundos del metal. Estos aspectos están muy estrechamente relacionados con la distribución de la segunda fase y es evidente la importancia de una distribución fina y uniforme del precipitado.

En Chalk River trabajando con aleaciones de Al-Fe-Ni-Si (45.-) encuentran también que los productos de corrosión forman por lo menos dos capas y que la mayor protección se obtiene con una gran densidad de partículas de segunda fase. Luego de 15 semanas en autoclaves a 300°C los productos de corrosión forman un film interior de 19 a 33 micrones y un film exterior de 12 a 14 micrones. Para las mismas aleaciones Perryman (3.-) menciona que la capa fina de la interfase metal-óxido que es visible al corroer a 350°C no puede distinguirse cuando se trabaja a 300°C. Encuentra también que en la capa intermedia aparecen incluidas partículas de la segunda fase, solo quedan las mayores ya que las mas finas van corroyéndose lentamente.

Coriou y col. (43.-) estudiaron la formación de las ampollas mencionadas por Draley. Se corroyó durante 6200 horas a 350°C una aleación de Al-0,5%Fe-1%Ni. El aspecto general es el de un metal muy corroído, con un ampollado numeroso y profundo. Haciendo cortes se observan ampollas cuya superficie interior está cubierta por óxido y que presentan salida al exterior, en tanto que hay otras cuyas paredes están completamente limpias; estas observaciones confirman la teoría de Draley sobre su formación (ver más adelante). Además de las ampollas se observan nódulos llenos de óxido en el interior del metal. Se formarían de la siguiente manera: en un determinado punto se produce una penetración de tipo intercrystalino que entra en el metal y rodea un número de granos; todos estos granos se van corroyendo progresivamente hasta que queda un bloque compacto de óxido que constituye el nódulo. Se observan tales nódulos en formación.

Hart y Ruter (51.-) y Draley (21.-) observaron en las aleaciones con Ni la presencia, sobre los precipitados de Al_3Ni , de un depósito negro. A medida que progresa la corrosión este depósito se va extendiendo a toda la superficie. Su naturaleza no es clara.

7.4. Corrosión de sinterizados. Los sinterizados son composiciones similares a las aleaciones resistentes muestran una resistencia a la corrosión semejante a la de estas últimas (2.-)

El interés por los sinterizados de aluminio se debe a que:

- a) Presentan una resistencia mecánica superior a altas temperaturas. Especialmente una mayor resistencia al creep.
- b) Puede obtenerse una dispersión más fina y mejor controlada de las segundas fases.
- c) Permitirían introducir inhibidores dentro del metal.

Lelong y col. (52.-) estudiaron las propiedades mecánicas de fritados de composiciones resistentes a la corrosión (1 a 2%Fe, 1%Ni) comparándolos con los fritados de aluminio puro y con las aleaciones coladas. Las propiedades mecánicas resultan ser semejantes a las de los fritados de aluminio puro y la acción del Fe y Ni sobre dichas

propiedades es de segundo orden. Las determinaciones se hicieron a 25° y a 350°C.

En un trabajo reciente (5.-) mencionan que los sinterizados pueden prepararse agregando el Fe y Ni como óxidos o carbonatos o usar directamente la fase Al_9FeNi . Los sinterizados obedecen las mismas reglas a la corrosión que las aleaciones. Las estructuras más finas son las más resistentes. Sus propiedades mecánicas, tanto en frío como en caliente, son casi las mismas que las de los S.A.P. comunes.

7.5. Corrosión en vapor de agua. Los primeros ensayos de corrosión en vapor presentaron numerosas contradicciones, hasta que se descubrió la influencia de nuevos factores, que no intervienen a menores temperaturas.

Ensayos hechos en vapor mostraban que la corrosión es más severa en agua aunque parece seguir el mismo mecanismo (8.-) En base a los conocimientos de la corrosión a menores temperaturas, Draley y Ruther desarrollaron una aleación que debía ser resistente a la acción del vapor. Se requería una segunda fase muy bien dispersa, para ello se preparó una aleación cercana al eutéctico Al-Ni, se le agregó Fe para obtener una distribución de precipitado en los granos y Ti para afinar el grano. Esta aleación, la A-203: Al-5,5%Ni-0,3%Fe-0,1%Ti, mostró buena resistencia a la acción del vapor sobrecalentado a 400°C y 4000 psig.

En el mismo trabajo (8.-) a fin de estudiar el óxido que se forma en vapor a 450°C y 300 psig. se usó una probeta de aluminio puro, observando con sorpresa que luego de 7 días de ataque mostraba una buena resistencia a la corrosión. En ensayos a 290°C y 300 psig. se destruye a los 2 días.

Coriou y col. (7.- 43.-) menciona que la corrosión en vapor a 350°C es más severa que en agua a la misma temperatura. Las variaciones de estructura son más importantes que en el caso del agua y se observa que también aquí las aleaciones con dispersión fina son las más resistentes. A los 430°C se observa un aumento en la velocidad de corrosión de las aleaciones y se supone que se debe a la formación de corindón ya que se observa su presencia al corroer aluminio puro en vapor a 400°C. A 400°C el aluminio puro se destruye luego de 15 minutos de corrosión.

Draley y col. (31.-) encuentran que aunque varias aleaciones resisten bien la acción del agua hasta los 360°C, muchas de ellas pasada la temperatura crítica muestran un gran ataque localizado. La X- 8001 a 450°C y 300 psig. se desintegra luego de varios días de exposición. La aleación A-203 mostró una buena resistencia a la corrosión. El aumento de peso luego de dos semanas a 450°C y 300 psig. era de 0,03 mg/cm²; en tanto que en un ensayo de 75 días a 400°C y 4000 psig. la corrosión parece detenerse luego de 15 días con un aumento de peso de 1,2 mg/cm².

Lelong, Moisan y Hérenguel (53.-) estudian la corrosión en vapor de agua de la aleación Al-1%Fe-1%Ni y consideran que la aceleración que se produce a 374°C (7.-)

se debe exclusivamente al aumento de temperatura. Para los materiales más resistentes y con estructuras adecuadas no se observa ningún cambio en el mecanismo o en la cinética al pasar la temperatura crítica. En cambio se observa que al alcanzar los 430°C, y por encima de esta temperatura, hay una agravación seria con la aparición de centros de destrucción que se extiende rápidamente y en forma continua a toda la probeta. Se estudió este tipo de ataque en vapor a 440°C y bajo una presión de 170 Km/cm². Se observa que, fuera de los focos de ataque acelerado la corrosión de la probeta presenta la misma apariencia que a menores temperaturas. En los centros de destrucción hay un ataque por picado que se introduce profundamente en el metal, a lo largo de las uniones de solución sólida con el precipitado. Según dichos autores, este tipo de ataque hace que las mejores aleaciones resistentes conocidas actualmente solo puedan usarse hasta los 430°C.

Draley, Ruther y Greemberg (19.-) estudiaron en detalle la corrosión del aluminio en vapor sobrecalentado. Para ello construyeron un nuevo equipo de ensayo y comenzaron corroyendo aluminio de fusión zonal (99,9999%), a 400° y 540°C entre 150 y 600 psig. En todos los casos las probetas aparecieron destruidas luego de una breve exposición. Como con dicho equipo la temperatura y presión de trabajo solo se lograban luego de varias horas, se lo modificó de modo que entrara en régimen a los 10 minutos. En tales condiciones el aluminio de fusión zonal mostró buena resistencia con muy baja velocidad de corrosión. El aluminio puro no presenta utilidad práctica, debido a su baja resistencia a la corrosión a menores temperaturas, por lo que se continuaron los ensayos con la aleación A-203. Se usó el equipo modificado y se ensayó a 540°C y 600 psig. observándose con gran sorpresa que a las 48 horas las probetas parecían destruidas, en tanto que el aluminio de fusión zonal no mostraba alteraciones. Este fue un resultado inesperado, ya que se habían hecho numerosos ensayos satisfactorios de esta aleación en el equipo anterior. Para observar la influencia de la velocidad de calentamiento se corroyeron dos probetas similares de la aleación, pero teniendo una de ellas una pre corrosión de 2 horas en agua a 350°C. Un ensayo de 18 horas a 540°C y 600 psig. mostró que la probeta pre corrosida no presentaba alteraciones, en tanto que la expuesta sin tratamiento previo estaba considerablemente ampollada. Otros ensayos mostraron que una vez pre corrosidas las probetas de la aleación resisten bien en los ensayos con calentamiento rápido. Según los autores en las etapas iniciales entra hidrógeno en el metal. Este forma burbujas que llegan a romperse exponiendo metal nuevo sin óxidos protectores. El resultado es que comienza a atacarse produciendo más hidrógeno y acelerando el proceso. Parece que un buen tratamiento inicial puede hacer que la entrada de hidrógeno sea mínima, alargando suficientemente el período de inducción. Con un adecuado

tratamiento de iniciación las probetas de aluminio puro y las aleaciones pueden resistir muy bien la acción del vapor sobrecalentado. Las probetas que sobreviven a un ensayo de 260 días a 540°C y 600 psig., presentan un aumento de peso menor de 1 mg/cm². En los casos desfavorables una vez iniciado el ataque en un punto, la probeta se destruye rápidamente.

8. INFLUENCIA DE LA COMPOSICION DEL MEDIO

8.1. Acción de distintos iones. Se ha observado que la corrosión del aluminio en agua a alta temperatura, puede afectarse notablemente cuando se varía la composición del medio corrosivo.

En lo que respecta al agua, ensayos hechos con agua pesada muestran que la corrosión es algo menor que en agua destilada común (3.-)

En cuanto al oxígeno y al agua oxigenada, se sabe que reduce la corrosión a temperaturas menores de los 100°C (33.-) Para altas temperaturas su efecto no parece ser apreciable.

8.1.1. Acción de los aniones. Carlsen (26.-) estudió la influencia del agregado de distintas sales sobre la corrosión del aluminio 2S en agua a 250°C. Como el pH de las soluciones variaba con el tipo de agregado, es difícil a partir de sus datos distinguir la acción de los iones de la de pH. La solución de 1% Al₂(SO₄)₃, pese a tener un pH bajo: 3,6 produce una corrosión indeseable. El ion cromato da resultados moderadamente buenos, pero los mejores resultados corresponden a las mezclas de dicromato de sodio y silicato de sodio:

PROPORCION dicr.:silic.	pH inicial	ASPECTO FINAL DE LA PROBETA	CORROSION mdd
1:1	6,7	muy bueno	0,9
1:5	10,2	muy bueno	3,4
1:10	10,8	muy bueno	4,1

Usando solo dicromato se observa un estado final muy bueno pero hay picado; con dicromato más silicato el picado desaparece. Los ensayos hechos con soluciones con silicato de sodio solamente, pH 10,6 dan resultados muy malos.

Troutner (16.-) estudió detalladamente la acción de numerosos iones sobre la corrosión uniforme. Para ello usó la aleación 1245 en ensayos de hasta 2 semanas a 92°C. Los resultados los extiende a mayores temperaturas. Ensayó los siguientes iones: Cloruro, bicarbonato, nitrato, sulfato, silicato, dicromato, acetato, oxalato, citrato, arseniato, molibdato, fosfato y mezclas de dichos iones, así como también el agregado de agua oxigenada. Los resultados aparecen resumidos en la figura 2 en la que se graficó la penetración en función del pH. La expresión "hot pH" se debe a que las mediciones se hicieron en caliente unos 80°C, al sacar las probetas luego de dos semanas de corrosión. Se encontró que esta forma de medición es más representativa que la medición en frío de la solución inicial. Los únicos iones que mostraron un efecto es-

pecífico fueron el citrato y el fosfato. Una solución de 100 ppm de citrato muestra un aumento en la corrosión, en tanto que adiciones de 0,5 a 100 ppm de fosfato al agua destilada inhiben la corrosión (ver curva B en la figura 2) el oxalato que generalmente se considera peligroso para el aluminio, no mostró ningún efecto iónico definido. El citrato forma un complejo que aumenta la solubilidad de la alúmina. La acción del fosfato se atribuye a la formación de una película de fosfatos básicos.

Como no se hallaron los efectos iónicos esperados en muchas de estas soluciones, se repitieron algunos ensayos con mayores concentraciones. Por ejemplo, al no influir el agregado de 100 ppm de Cl⁻ se ensayó con 10.000 ppm. A medida que se continuaban los ensayos se hacía cada vez más evidente que el pH era la variable más importante. Como ilustración veamos algunos de los resultados obtenidos por Troutner, luego de 308 horas de corrosión a 92°C. Las variaciones que se observan se explican por el pH de las soluciones. La penetración está dada en mils/308 horas:

SOLUCION	PENETRACION MEDIA
Agua destilada	0,002 a 0,029
10 ppm H ₂ O ₂	0,018
1000 ppm H ₂ O ₂	0,015
1 ppm Cl ⁻	0,014 a 0,022
50 ppm Cl ⁻	0,020 a 0,024
100 ppm Cl ⁻	0,018
1.000 ppm Cl ⁻	0,018
10.000 ppm Cl ⁻	0,015

Los resultados obtenidos con la aleación 1245 pueden extenderse a otras aleaciones ya que se ha observado que la corrosión homogénea no es afectada apreciablemente por el aleado.

La acción de los boratos interesa ante la posibilidad de usar sus soluciones como control de reactores, y fué estudiada para el caso de la aleación X-8001 (13.-). Se ensayaron soluciones de ácido bórico y de octaborato de sodio con contenidos de 0,41 y 0,69 g de boro por litro; en ensayos estáticos de hasta 120 días a 215°C. Los resultados indican que puede usarse el ácido bórico sin dificultad, pero debe evitarse el uso de octaborato en presencia de la X-8001 y probablemente de otras aleaciones de aluminio.

8.1.2. Acción de los cationes. Para temperaturas relativamente bajas, 100°C o menos, se menciona que cantidades menores de una parte por millón de cobre son suficientes para provocar pitting (10- 54.-)

Para mayores temperaturas Draley comprobó (21.- 38.-) que agregando al agua ciertos cationes era posible reducir notablemente la corrosión. Como la intención de los ensayos era proveer a la superficie de la probeta de sitios catódicos el estudio se limitó a los iones precipitables por el aluminio. Se ensayaron soluciones de cobalto, cadmio, níquel, estaño, cobre y plomo en concentraciones de 15 ppm y regulando el

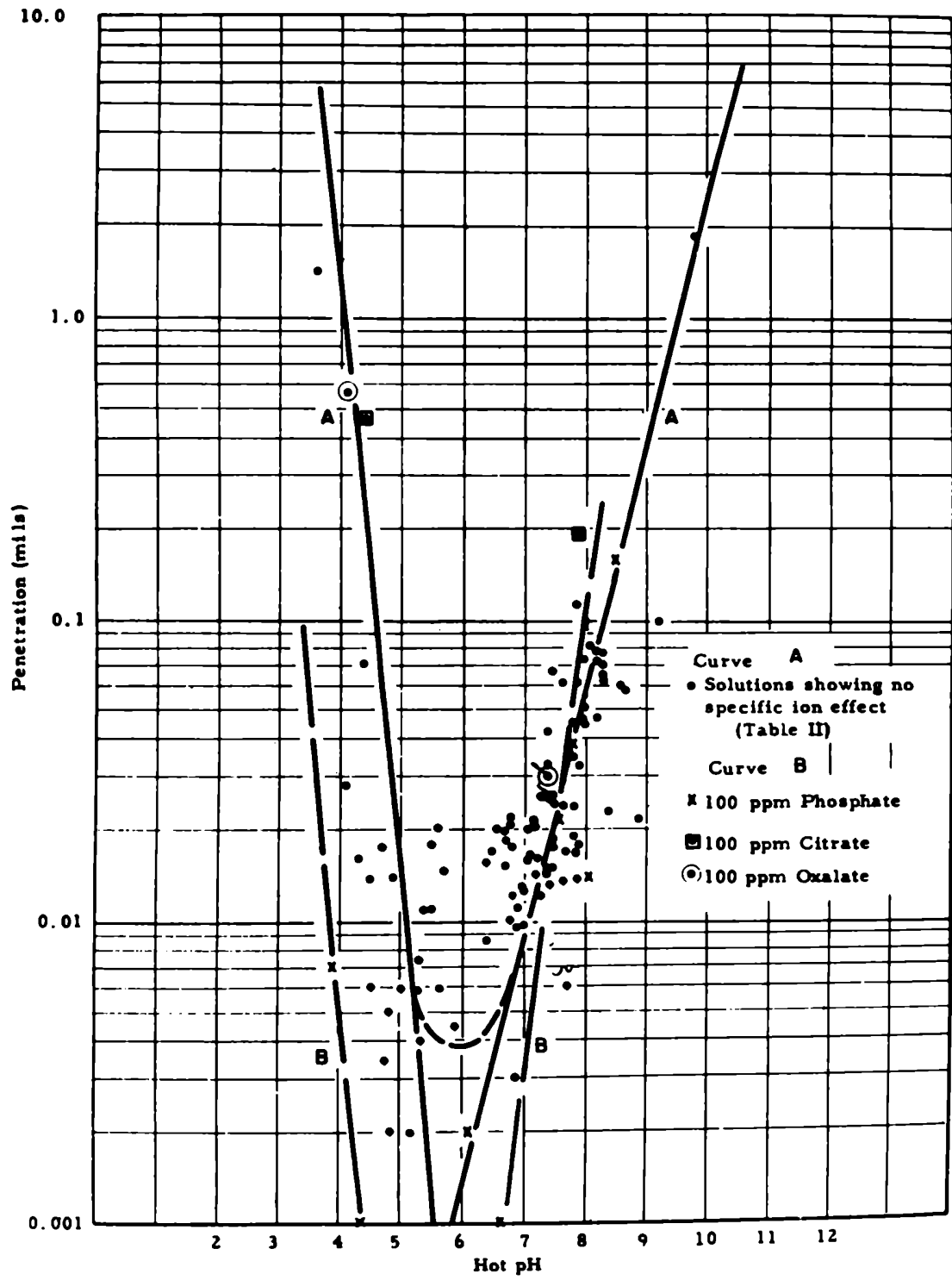


FIGURE 9

CORROSION AS A FUNCTION OF pH

Figura 2.

pH con ácido sulfúrico o hidróxido de potasio. Los ensayos de selección se hicieron corroyendo probetas de aluminio 2S durante 48 horas a 300°C. En las probetas atacadas por soluciones de cobalto, cobre, cadmio y níquel no se observó ampollado. El efecto no es de corta duración ya que se ensayó una solución de 50 ppm de cobalto a pH 3,0 durante 24 días a 300°C con buenos resultados. Con 1 a 5 ppm de Ni sin ajustar el pH se obtienen resultados malos debido a que el Ni precipita en forma de sal básica. Para evitarlo es necesaria la adición de ácidos a la solución. En cuanto al anión usado, se ensayaron sales de sulfatos, fosfatos y nitratos con resultados similares. En el caso de los nitratos, el anión es oxidante y dificulta la reducción del níquel por lo que los resultados son malos. Usando un pH de 3,5 y haciendo circular lentamente la solución a fin de renovarla, se observó que 5 ppm de níquel protegen al aluminio 2S de modo que no se observan ampollas luego de 70 días a 275°C. Ensayos de 124 días a 275°C en agua con 20 ppm de Ni, sin control del pH, muestran corrosión uniforme, no aparece ampollado y la corrosión es del orden de 20 mdd. La protección de estos catiónes se debe al metal depositado en la superficie de las probetas y puede obtenerse el mismo resultado depositando electrolíticamente el metal.

También se estudió la acción de los cationes sobre la corrosión del aluminio puro (17.-). Se ensayó en agua destilada y con agregados de 50 y 250 mg por litro de níquel, corroyendo durante 5½ horas a 210°C. En agua pura hay un ataque severo y apreciable aumento de la superficie; con 50 mg/l (pH 5,7) no hay aumento de superficie pero el ataque intergranular es intenso. Con 250 mg/l el ataque intenso solo se produce en algunos puntos del metal.

8.1.3. Adición de compuestos orgánicos. Para el aluminio puro en corrosión estática a 200°C, Videm menciona (22.-) que el ataque intercrystalino es muy sensible a ciertos agregados al agua. Agregados de 0,1% de pirogalol, ciclohexanol, octilalcohol, y benzenotriol previenen la corrosión intercrystalina.

Para el aluminio 2S, Carlsen menciona los siguientes resultados, luego de dos días de corrosión a 230°C: (26.-)

COMPOSICION	pH (INICIAL)	ASPECTO DE LA PROBETA	PENETRACION mdd
1% pirogalol	5,7	Muy bueno pero algo oscurecido.	0,3
1% hidroquinona	3,9	Bastante bueno.	3,1
1% piridina	8,4	Malo.	---

8.2 Influencia del pH de la solución. Draley y Ruther estudiaron el efecto del pH en la corrosión del aluminio 2S (33.-) observando que a medida que disminuye el pH disminuye la corrosión, desde pH 6 a pH 2; a pH 1 aparentemente comienza un ataque ácido. El pH se reguló con ácido sulfúrico o nítrico, sin notar diferencias entre ambos.

Carlsen, trabajando con varias aleaciones a 230°C (26.-), encuentra que el pH de las soluciones ácidas no reguladas aumenta rápidamente durante la corrosión; y

que para valores del pH entre 3,5 y 5,0 la corrosión es mínima, mientras que si el pH desciende a menos de 3,0 puede ocurrir un ataque ácido grave.

A temperatura ambiente el pH óptimo para el aluminio 2S es de 6,5 (38.-); cuando la temperatura crece por encima de los 100°C el pH de corrosión mínima parece descender casi del mismo modo que la concentración del ion HO⁻ crece debido a la ionización del agua.

El efecto del pH también se observa en la corrosión del aluminio puro. Con pH 2,0 y 3,3, mediante la adición de ácido sulfúrico, la corrosión luego de 5½ horas a 205°C es mucho menor que en agua pura (17.-)

De acuerdo con los trabajos de Troutner, el efecto del pH sobre la corrosión se debe a su acción sobre la solubilidad de los productos de corrosión (16.-31.) Esto puede verse comparando las figuras 2 y 3. La figura 2 nos muestra que para la mayoría de las soluciones usadas en pH es el parámetro más importante en la corrosión uniforme. Respecto al "Hot pH" luego de dos semanas de corrosión a 92°C se sacan las probetas y se mide el pH de la solución remanente en las celdas; la solución está entonces a unos 80°C y esta lectura del pH es la que da las mejores correlaciones debido a que es la que se acerca más al pH durante la corrosión. El efecto del pH sobre la solubilidad se muestra en la figura 3; donde se grafica el logaritmo del cociente del peso del producto de corrosión sobre la pérdida de peso de la probeta, expresados en función del "hot pH". Las dos rectas se trazaron por cuadrados mínimos, al igual que en la figura 2; dividiendo los datos en dos grupos. En ambas figuras la curva de trazos es probablemente la que representa más fielmente la relación. En la figura 3 la curva de trazos no indica solo un cambio gradual entre la disolución ácida y la básica del producto de corrosión, sino también el cociente máximo entre el peso del producto de corrosión y el peso del aluminio corroído al pH de solubilidad mínima. Si el producto de corrosión era alúmina monohidratada el cociente máximo sería 2,22 su- puesta la no disolución de la alúmina. Para el trihidrato la relación sería 2,90. Aún si el óxido tuviese agua absorbida es poco probable que la relación fuese tan alta como la indicada por la intersección de las rectas.

La comparación de las figuras 2 y 3 nos muestra que ambas son casi idénticas.

Troutner estudió también los pH de corrosión mínima a altas temperaturas (16.) Midió el pH a temperatura ambiente usando como medio corrosivo soluciones buffer diluidas de acetatos. Sus resultados fueron:

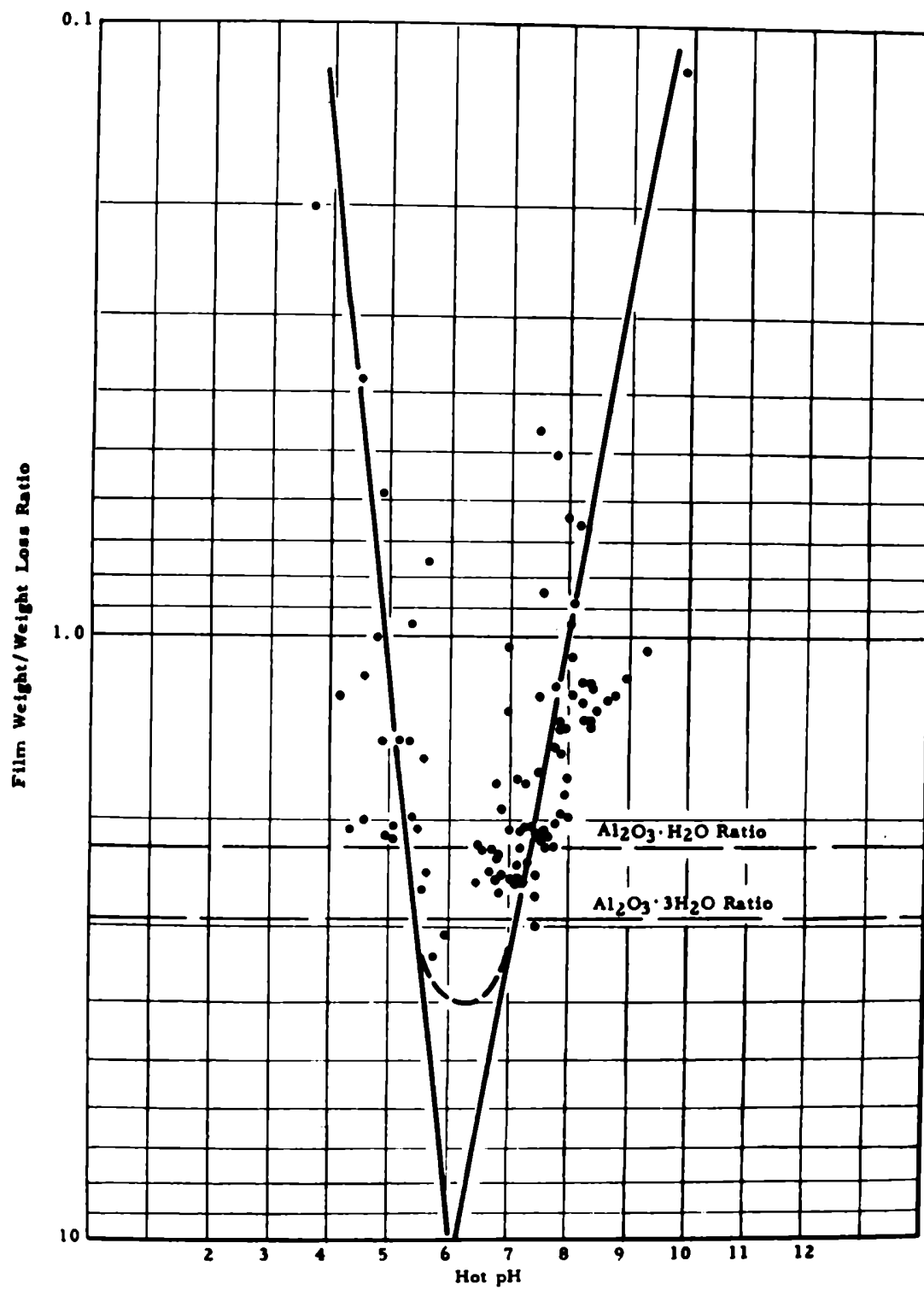


FIGURE 10

FILM WEIGHT/WEIGHT LOSS RATIO AS A FUNCTION OF pH

Figura 3.

Ensayos con la aleación aluminio 1245:

TEMPERATURA	pH DE CORROSION MINIMA
300° y 280°C	3,1
255°C	4,0
205°C	4,9

Para evitar el efecto de la corrosión intercrystalina ensayó también con la aleación M-388:

TEMPERATURA	pH DE CORROSION MINIMA
305: y 255°C	3,1 o menor
210°C	4,9

Como se ve, al variar la composición no se observa variación en el pH de corrosión mínima. Estos valores coinciden con los publicados por otros autores. (21.- 25.-)

8.3. Inhibidores de la corrosión del aluminio en agua

8.3.1. Acción de la sílice disuelta. Bieffer y col (18.- 45.-) estudiaron detalladamente el comportamiento de la sílice como inhibidor. El descubrimiento de las propiedades de la sílice fue accidental, pues se observó que las probetas sostenidas con soportes de Pirex se corroían menos.

Se observa una reducción de cinco veces en la corrosión de las aleaciones Al-Fe-Ni cuando se agrega hasta 1000 ppm de sílice al agua. En estas condiciones, las aleaciones que normalmente forman una doble capa de boehmita, ahora forman capas simples de montmorillonita ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O \cdot nH_2O$) o caolín ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$) dependiendo de la temperatura y del pH. Las películas que se forman dan buena resistencia, en presencia de SiO_2 , con espesores relativamente pequeños (4 a 5 micrones) (45.-). Las temperaturas elevadas favorecen la formación de películas protectoras (o sea conteniendo montmorillonita); en cambio a pH altos y temperaturas bajas se favorece el ataque acelerado (formación de caolín).

En ensayos estáticos a 300°C (18.-) la corrosión es independiente del pH en el rango de 6 a 7 y se acelera a pH 11,5. A 260°C se inhibe con pH 6 pero con pH 7 se tiene ataque acelerado.

En los ensayos dinámicos a 260°C hay inhibición pero se observa un intenso picado. Parece convenir un "prefilming" en autoclave.

Draley y Ruther indican que 30 ppm de SiO_2 inhiben la corrosión del aluminio 2S en agua a 200°C si se mantiene el pH a 3,6.

En cuanto al aluminio puro, se observó (18.-) que la SiO_2 no es suficiente para detener la corrosión. En ensayos de 64 días a 300°C con 1000 ppm de sílice la probeta se destruye.

Resultados obtenidos por Krenz, Bieffer y Graham usando sílice como inhibidor. Ensayos en autoclaves y usando la aleación 155: 0,49%Ni-0,50%Fe-0,22%Si. (45.-):

EFECTO DE 1000 ppm de SiO₂ EN LA CORROSION DE LA ALEACION 155.

TEMP. °C	SiO ₂ ppm	pH	HORAS DE ENSAYO	PELICULA FORMADA	ESPESOR micrones	PENETRACION mic.
300	0	7	516	Boehmita	30	15
300	1000	6	516	Montmorillonita	4	3
300	0	7	516	Boehmita	30	14
300	1000	7	516	Mont. y Caolín	5	3
260	0	7	510	Boehmita	21	10
260	1000	6	510	Mont. y Caolín	4	1
260	0	7	63	Boehmita	—	6
260	1000	7	63	Caolín	—	13

8.3.2. Los fosfatos como inhibidores. Draley y Ruther (8.-) suponiendo que el ion HO causaba la degradación de la capa protectora, consideraron que un inhibidor adecuado sería aquel que permita una buena adsorción sobre la alúmina de iones inocuos, en reemplazo de los iones OH-, y que a la vez reduzca la concentración de los oxhidrilos. De cromatografía se sabe que el ion que mejor se adsorbe sobre la alúmina, luego del oxhidrilo, es el fosfato. Se obtuvieron muy buenos resultados con soluciones de ácido fosfórico de pH 3,5.

Troutner al estudiar el efecto de distintos iones sobre la corrosión homogénea del aluminio (16.-) encontró que el ion fosfato inhibe la corrosión a 92°C. Supone que se forman fosfatos básicos, pero debido a la pequeña cantidad de productos de corrosión no puede determinar su naturaleza. En una probeta corroída en 5 ppm de ácido fosfórico a 195°C durante 24 días, halló que el producto formado correspondía, por difracción de rayos X, a la augelita: $2Al_2O_3 \cdot P_2O_5 \cdot 3H_2O$ ó $Al_2PO_4(OH)_3$.

Draley y col (31.- 39) ensayaron el comportamiento de la X-8001 en presencia de ácido fosfórico de pH 3,5 en corrosión a 290°C. La corrosión fue sorprendentemente baja, menor que la estimable por los métodos de medida usados que es de unos 0,1 mmd. Estudiaron la importancia relativa del ion fosfato respecto al pH. Para hacer estas comparaciones fué necesario medir el pH a la temperatura de la experiencia. Esto se hizo usando un electrodo de referencia de Ag/AgCl frente a un electrodo de platino platinado-hidrógeno. Para evitar que la plata se depositara sobre el platino debió usarse una barrera de difusión. A todas las temperaturas se mantuvo una presión parcial de 200 psi de hidrógeno. Se calibró con soluciones de ácidos perclórico y clorhídrico obteniendo curvas para ambos ácidos, hasta los 290°C. Los resultados fueron los siguientes:

CORROSION DE LA X-8001 A 290°C DURANTE 25 DIAS

ENSAYO	COMPONENTES	pH a 290°	CONCENTRACION TOTAL DE PO_4^{3-}	VELOCIDAD DE CORROSION mdd
1	H_3PO_4	4,8	$3,2 \cdot 10^{-5}M$	1,5
2	H_3PO_4	3,8	$3,3 \cdot 10^{-4}M$	Muy bajo. Menor que 0,1
3	H_3PO_4 H_2SO_4	3,8	$3,2 \cdot 10^{-5}M$	Algo mayor que el anterior Probablemente 0,3
4	H_3PO_4	4,8	$3,3 \cdot 10^{-4}M$	Disperso, aprox. 3 mdd
5	H_2SO_4	3,6	0	2,0

Como puede verse es esencial un pH bajo. Aparentemente no es necesario mantener la concentración del ion fosfato al valor del ácido fosfórico, pues una reducción de diez veces mantiene aún baja la corrosión.

El ácido hipofosforoso, H_3PO_2 , a pH 4,7 se comporta tan bien como el fosfórico, pero a pH 3,3 no es tan efectivo. (31.-)

En ensayos dinámicos, luego de 220 días a 315°C la X-8001 muestra el siguiente comportamiento:

MEDIO	PERDIDA
Agua destilada-----	62 mg/cm ²
H_3PO_4 pH:5,5 -----	17 mg/cm ²
H_3PO_4 pH:3,5 -----	1,1 mg/cm ²

En el mismo trabajo (39.-) se observa que hasta los 240 días las probetas aparecen cubiertas por un producto de corrosión liso azul-verdoso, que se oscurece con el tiempo. A los 240 días aparecen algunas ampollas. El ampollado se acelera durante el resto del ensayo. En los cortes aparecen ampollas en formación junto con otras que se han roto exponiendo su superficie interior a la corrosión. En ensayos estáticos de larga duración se mencionan aceleraciones de este tipo en la X-8001, por lo que no se cree que sea un efecto debido al fosfórico, Ensayos de difracción sobre productos formados a los 307 días muestran la presencia de augelita, tal como lo indican otros autores.

(1)
9. CORROSION EN "LOOPS" Y SOLUBILIDAD DE LA ALUMINA.

En la corrosión en sistemas dinámicos se observó, Krenz y col. (45.-), que variando la relación: superficie expuesta-volumen de agua, varía notablemente la velocidad de corrosión. Por ejemplo en la aleación 155 a 300°C con una relación de 2cm²/litro la velocidad de corrosión es mayor de $130 \cdot 10^{-3}$ cm/año, en tanto que con una relación de alrededor de 170 a 567 cm²/litro la velocidad de corrosión es aproximadamente $25 \cdot 10^{-3}$ cm/año.

Draley y col. (31.-) indican que existe una aparente falta de reproductibilidad en los ensayos en loops de aleaciones del tipo X-8001, en los casos en los que la velocidad de flujo es la misma. Uno de los aspectos de esta falta de reproductibilidad

(!) Ver 2.2.2

lidad es la diferencia entre la corrosión de probetas puestas al principio del ensayo y las que se van colocando luego. A veces estas últimas se corroen mucho más rápido que las primeras, especialmente durante la primer parte de la exposición; en etapas más avanzadas el comportamiento se hace más parecido. Otro punto de falta de reproductibilidad se encuentra al comparar ensayos de distintos laboratorios. Esta divergencia desaparece cuando se tiene en cuenta la relación entre volumen total de agua y superficie de las probetas sometidas a corrosión. Parece ser que este tipo de comportamiento se debe a la contaminación del agua con productos de corrosión.

Lobsinger y Dillon (56.-) mostraron que introduciendo torneaduras de Al 99,45% en la corriente de agua se logra disminuir la corrosión de la X-8001 en las zonas de alto flujo. La relación volumen-superficie es importante con altas velocidades de flujo, del orden de 5 metros por segundo en las zonas donde el flujo es muy lento la corrosión es independiente de la relación superficie-volumen.

Videm menciona (46.-) que en el loop JENER a 230°C la velocidad de corrosión aumentó 50 veces cuando se hizo bajar la relación superficie-volumen desde 200 cm²/litro hasta 0,1 cm²/litro. Con la relación de 200 cm²/litro a 230°C la aleación X-8001 se corroyó a 0,1 mm/año.

Cuando los ensayos dinámicos se hacen en agua pura el efecto del reemplazo suele ser apreciable. Veamos por ejemplo la corrosión de la X-8001 hasta 211 días a 260°C: (13.-)

FLUJO	PROBETAS	VELOC. CORR.	RELACION	pH
5,5 m/seg	Originales	8,0 mdd	58 cm ² /litro	5 a 6
" "	Reemplazo	13,9 mdd	" "	"
2,1 "	Originales	4,7 mdd	" "	"
" "	Reemplazo	7,6 mdd	" "	"

En otras condiciones puede no observarse diferencia entre las originales y las de reemplazo. Por ejemplo en los ensayos en presencia de fosfórico no se observa diferencia entre tales probetas (39.-) Lo mismo ocurre en ensayos en presencia de ácido bórico. (13.-)

Dillon estudió (57.-) el efecto de la alúmina disuelta sobre los ensayos en loops. Para ello determinó la solubilidad de la alúmina en agua destilada entre 100° y 350°C. Los resultados corresponden a los productos de corrosión de la X-8001, y no se sabe con certeza a que compuesto de aluminio corresponden. Los resultados aparecen en la figura 4:

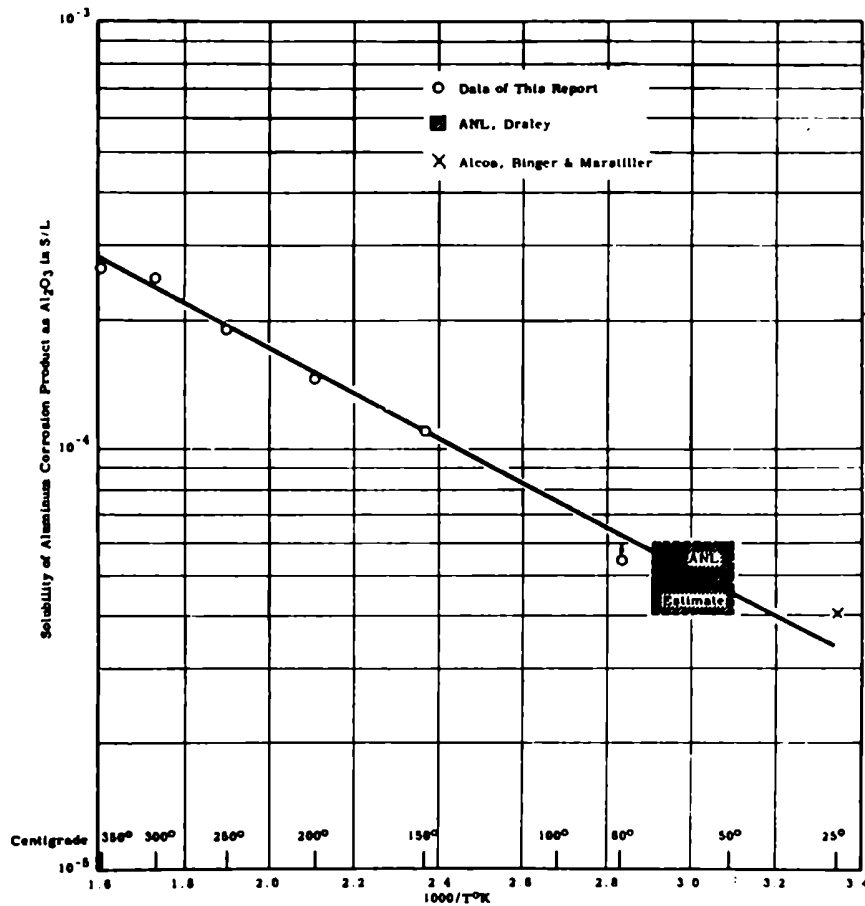


FIGURE 5

The Solubility of Aluminum Corrosion Product as a Function of Reciprocal Temperature. Heat of Solution at Infinite Dilution, ΔH_s , Calculated from the Slope Equals 2.3 Kcal.

Figura 4.

Dillon supone que la corrosión en autoclaves del aluminio sigue un proceso parabólico, y desarrolla una fórmula para la velocidad de degradación del óxido en sistemas dinámicos. A partir de esta fórmula traza un gráfico que permite conocer la velocidad de corrosión en un sistema dinámico, conocidas la velocidad de renovación del agua y la temperatura. Estas curvas permiten calcular en forma aproximada la velocidad de corrosión en un reactor. Del desarrollo hecho por Dillon resulta que una apreciable parte de la capa de óxido debe ser porosa. El autor menciona que hay hechos que indican que realmente es así. La porosidad se produciría en el proceso de disolución del óxido. O sea que espesores de óxido equivalentes, son mucho menos protectores en sistemas dinámicos que en los estáticos o con bajos flujos.

En los loops, luego de algún tiempo de corrosión se encuentran agujas de alúmina cristalizada de la solución, lo que demuestra la existencia de un proceso de disolución. (15.-)

En los ensayos dinámicos no se observa gran diferencia en los resultados, cuando se varía la composición de las aleaciones. Whatley (11.-) ensayó 10 aleaciones a base de Al 99,0 ó 99,99% con agregados de 1 a 4% de Ni hasta 1,5% de Fe y en algunos casos menos del 1% de Cr, Ti ó Cu; hallando que las velocidades de corrosión diferían en valores insignificantes luego de 95 días de ensayo. La x-8001 dió una velocidad de corrosión de 1,5 mils/mes para un flujo de 20 pies/segundo a 260°C y para una relación de 1,41 cm²/litro.

Bieffer y Anderson (18.-) tampoco notan diferencia al corroer dos aleaciones completas una conteniendo 0,60% de Ni y la otra 2,00% de Ni. Estos autores mencionan que una preoxidación en autoclaves parece ser conveniente. Hallan que en ensayos dinámicos de 1500 horas a 260°C se reduce notablemente la corrosión total si se preoxida en autoclaves a 300°C.

Perryman (3.-) encuentra que en los ensayos dinámicos la corrosión es mucho menos sensible a las diferencias de estructura que en los ensayos estáticos. Pequeñas diferencias en las estructuras no se evidencian tanto en la corrosión como ocurriría en las autoclaves.

Wilkins y col. (14.-) tampoco encuentran diferencias apreciables entre diferentes aleaciones corroídas en loops. Observan también el efecto favorable de una pre-corrosión en autoclaves. La mayoría de los datos determinados en loops corresponden a la aleación X-8001. Tales datos pueden tomarse como típicos de las aleaciones resistentes hasta 320°C (55.-) En general parece que los efectos de la erosión son despreciables para velocidades razonables, menores de 60 pies por segundo.

10. MECANISMOS DE LA CORROSION. TEORIAS EXISTENTES.

10.1. Acción del hidrógeno. En las aleaciones de aluminio, en las fases finales de la corrosión se observa la aparición de un ampollado y un ataque acelerado que causa la destrucción del material. Tal como se detalló arriba, se comprobó que la unión del aluminio a metales más nobles o la circulación de una corriente eléctrica que polarice al aluminio anódicamente, aumentan la resistencia a la corrosión, retardando la aparición del ampollado. Esto llevó a Draley a desarrollar su teoría sobre la acción del hidrógeno en la corrosión del aluminio. Al reducirse el ampollado se consideró que la reacción catódica de liberación de hidrógeno era la responsable de la forma más grave de ataque. Por analogía con la fragilización por hidrógeno de otros metales, se desarrolló la siguiente hipótesis: Los protones de la solución difunden a través de la capa barrera de óxido de aluminio, y son reducidos a hidrógeno atómico en la interfase metal-óxido. El hidrógeno atómico puede combinarse para formar moléculas o difundir dentro del metal. Aparentemente ni los átomos ni las moléculas pueden salir a través del óxido. Se supone que a altas temperaturas una apreciable cantidad pasa al metal para

acumularse en las grietas o cavidades para formar hidrógeno molecular, que ya no puede difundir. La presión aumenta deformando el metal blando y formando ampollas. Cuando las ampollas se rompen, entra agua que se pone en contacto con metal sin atacar produciendo más hidrógeno en un punto apreciablemente debajo de la superficie. El proceso puede entonces volverse autoacelerante tal como aparece en la práctica.

Esta hipótesis llevó a adicionar al agua cationes que pudiesen ser precipitados dando sitios catódicos y, finalmente, a adicionar dichos elementos al aluminio desarrollándose así la aleación X-8001 que sirvió de base para aleaciones mejoradas. (21.- 38.-)

Draley hizo numerosos ensayos tendientes a comprobar su teoría. Siguiendo la idea básica de que es el hidrógeno el causante del ataque acelerado, se estudió la penetración de hidrógeno durante la corrosión. (8.-) Se supone que las aleaciones resistentes desprenden el hidrógeno a la solución, por lo tanto no debe notarse su penetración durante la corrosión de aleaciones resistentes. Para comprobarlo se corroyeron durante dos días a 290°C probetas de aluminio 1100 y M-388.

En la M-388; analizando la probeta junto con sus productos de corrosión se halla la presencia de cierta cantidad de hidrógeno, probablemente proveniente de la reacción durante el análisis entre el agua de la boehmita y el aluminio sin atacar. Quitando el óxido por el método del ácido bórico, el contenido de hidrógeno resulta ser del orden de 0,1 ppm, lo que indica la ausencia de penetración en el metal.

Probetas de aluminio 1100: Terminado el ensayo de corrosión las probetas ya muestran ampollado. La determinación hecha en presencia de los productos de corrosión da un contenido de hidrógeno similar al hallado en la M-388 en las mismas condiciones. Pero a diferencia del caso anterior, el metal decapado también muestra un apreciable contenido de hidrógeno. Para estudiar la penetración se fueron quitando capas de metal mediante ataque con HNO₃-HF diluido, y analizando probetas con distinto grado de decapado. Los resultados fueron los siguientes:

TRATAMIENTO	METAL QUITADO	HIDROGENO (')	HIDROGENO (")
Con los prod. de corrosión	---	12,1 ppm	---
Sin los prod. de corrosión	---	7,3	---
Atacada (HNO ₃ -HF)	0,016 mm	3,0	280 ppm
"	0,041	1,8	59
"	0,071	1,1	24
"	0,120	1,0	5
"	0,22	0,8	3
Blanco (sin corroer)	---	0,6	---

(') Expresado sobre el total restante de probeta.

(") Estimación en las fracciones quitadas. Los datos de esta columna son solo aproxima-

dos ya que provienen de diferentes probetas, sin embargo muestran que casi todo el hidrógeno se encuentra a pocas décimas de la superficie metálica.

Los autores consideraron la posibilidad de que el hidrógeno proviniese de la reacción entre el metal y boehmita retenida luego de decapar. Pero, si se atribuye al óxido inicial la diferencia, 4,8 ppm H₂, resulta que tal óxido retenido debe ser mayor que el quitado al decapar y sería fácilmente visible al microscopio, en cambio después del decapado no se observan indicios de óxido. Los resultados muestran pues la penetración del hidrógeno en la aleación atacada y la ausencia del mismo en la resistente.

Como ya se vió, Draley y col. recurren a la misma teoría para explicar el comportamiento del aluminio en vapor sobrecalentado (19.-)

La presencia de hidrógeno en el metal antes de corroer, no muestra influencia sobre la corrosión intercrystalina ni sobre el ampollado. (22.-)

Moisan, Herenguel y Lelong, refiriéndose a la teoría de Draley y Ruther indican que aunque útil, puede ser demasiado simple. Se observa, por ejemplo, que las zonas que más se atacan son precisamente aquellas que contienen las fases fuera de solución y que actuarían como cátodos, en tanto que la matriz, ánodo, sufre menos corrosión; como si se tratase de una protección catódica (5.-)

10.2. Corrosión homogénea. Cuando se somete al aluminio a la acción del agua destilada, a altas temperaturas, se forma una capa lisa de productos de corrosión. El ataque inicial es rápido pero luego se va frenando hasta alcanzar velocidades muy bajas, en ocasiones no detectables. En general se considera que el espesor de óxido alcanzado en esta etapa es considerablemente superior al que debiera esperarse para tener una capa protectora (33.-).

En cuanto a la forma de la curva de aumento de peso en esta etapa, Dillon encuentra que sigue una relación parabólica, cuando se corroe en agua pura a alta temperatura y con flujos bajos (16.- 35.-) Menciona también que la velocidad de corrosión parabólica es independiente de la composición de la aleación.

Por el contrario, Perryman (3.-) encuentra que luego de la corrosión rápida inicial sigue un proceso lineal. Draley y col. (31.-) hallan que la X-8001 a 350°C, en ausencia de flujos apreciables, no sigue un proceso parabólico. Pasado el período inicial de corrosión rápida el ataque prosigue en forma marcadamente lineal. Corro- yendo a varias temperaturas encuentra que la variación de esta velocidad lineal corresponde a una energía de activación de 6,3 kcal/mol.

Draley graficando los logaritmos de las velocidades de corrosión en función de las temperaturas encuentra una discontinuidad por debajo de los 125°C (33.-) Esta discontinuidad se produce probablemente debido a un cambio en la composición de los

productos de corrosión. A 90°C y menos, la difracción de rayos X indica la presencia de Beta- $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Por encima de los 100°C se encuentra Alfa- $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. La temperatura de transformación no se conoce con mayor exactitud y parece depender de la pureza o composición del medio corrosivo.

En principio parecía indiscutible, en base a los diagramas de rayos X, que el producto formado en agua pura a alta temperatura era boehmita. Sin embargo estudios mas detallados ponen ciertos reparos a esta afirmación.

Haag sintetiza y estudia varios oxi-hidratos de aluminio. Entre dichos productos se encuentra uno que da un diagrama de rayos X igual al de la boehmita, pero su espectro infrarrojo es distinto. Lo identifica como pseudo-boehmita. El análisis químico de estos productos de $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ donde X toma valores entre 2,0 y 3,0 en tanto que para la boehmita X vale 1. En los productos de corrosión formados sobre el aluminio 2S a 200°C encuentra solo pseudo-boehmita. A 250°C en el espectro infrarrojo aparecen líneas de boehmita y a 300°C se observa el espectro de la boehmita. También se observa boehmita en la M-388 a 300°C (58.-)

Altemphol (59.-) considera que probablemente la verdadera boehmita solo se forma por encima de los 250°C, mientras que a menores temperaturas aún hay trihidrato presente. Menciona (60.-) que entre 70° y 100°C el óxido formado semeja ser un trihidrato, pero con rayos X no se identifica ninguno de los dos trihidratos conocidos. A 150°C o mas se forma pseudo-boehmita.

En (61.-) puede verse un estudio cristalográfico de la boehmita.

La morfología del óxido formado fue estudiada por Hart y Ruther (51.-62.-) utilizando microscopia electrónica. Estos autores muestran que el óxido formado, no solo en agua sino también en varios otros medios, dista de ser liso. Se observan protuberancias de alúmina cristalizada sobre una base lisa, en general amorfa o mezcla de alúmina amorfa con algo de cristalizada. Estas protuberancias cristalizadas por su tamaño y distribución, pasan desapercibidas en los métodos comunes de rayos X. El aluminio puro, luego de 3 minutos de corrosión en agua a 250°C, muestra un óxido formado por partículas de tamaño uniforme de unos 0,5 micrones; ocasionalmente se encuentra alguna partícula de 1 micrón. Observando en silueta se ve una superficie en diente de Sierra con una rugosidad de unos 2 micrones, que permanece constante luego de 4 minutos de corrosión. Raramente se observan protuberancias o whiskers. En la aleación A-255, luego de 12 minutos de corrosión a 250°C se observa que el tamaño de las partículas no es uniforme y parece estar controlado por la estructura del metal subyacente. Observando en silueta se nota que la corrosión es menos uniforme que en el aluminio puro y aparecen numerosos whiskers y protuberancias. La X-8001 parece dar un óxido algo más uniforme que la A-255.

Respecto a los mecanismos del proceso, Dillon y Troutner (35.-) basados en lo que ocurre durante la oxidación en aire del aluminio, así como durante la oxidación anódica, consideran que el óxido formado en agua está compuesto también por dos capas: Una externa gruesa y una interior fina, la capa barrera. Dicha capa se mide por el método del potencial de ruptura: La muestra se hace ánodo en una solución al 3% de ácido tartárico a pH 5,5. Se sube progresivamente el voltaje hasta que aparece una discontinuidad en la corriente; dicho voltaje se toma como proporcional al espesor de la capa barrera. Mediciones hechas con probetas corroídas en agua a alta temperatura muestran voltajes máximos similares a los hallados en la oxidación en aire, probablemente también son iguales los espesores. Por ejemplo el voltaje máximo en aire o en agua para una oxidación a 300°C es aproximadamente 2,5 vóts, lo que corresponde a un espesor de 35 Å. En la oxidación en aire seco la capa barrera es la que controla el proceso; pero en agua parece ser controlada por la capa externa, Troutner llega a esta conclusión en base a las siguientes consideraciones:

- 1) Tal como se indicó, no encuentra diferencia con la corrosión entre una probeta polarizada anódicamente respecto a otra catódica y a un blanco por lo que concluye que aunque la capa barrera cambia de espesor al circular la corriente esto no afecta a la corrosión (ver sección 10.3)
- 2) Se sabe que la velocidad de corrosión del aluminio depende del medio; o sea que se corroe a distinta velocidad según sea en aire, vapor de agua o agua de distintas composiciones. Las mediciones indican que el espesor de la capa barrera es independiente del medio.
- 3) La corrosión uniforme decrece con el tiempo y la capa de óxido aumenta de espesor con el tiempo; la capa barrera, sin embargo, mantiene su espesor constante.

Bernard y Randall estudiaron la corrosión del aluminio puro en agua destilada a 100°C (63.- 64.-) y encuentran que la velocidad inicial de corrosión es similar a la de hidratación, a la misma temperatura, de una capa de óxido obtenida por anodizado en pentaborato de amonio. Los autores concluyen que la etapa reguladora de la corrosión en agua a 100°C esta dada por la velocidad de hidratación de los productos de corrosión. Esta explicación es nueva y aún no ha sido bien estudiada. Su aplicación a la corrosión del aluminio a mayores temperaturas es aventurada hasta tanto no se tengan más resultados.

Leach estudió las propiedades eléctricas de las películas de óxido formadas durante la corrosión en agua, hallando que el hidrógeno aumenta la conductividad de estas películas. El autor sugiere que esta puede ser la causa por la cual son necesarios films tan gruesos para alcanzar la protección del aluminio en agua (75.)

Otra probable explicación la discutiremos en la segunda parte de este trabajo.

10.3. Corrosión acelerada. El aluminio y sus aleaciones, luego de corroerse en forma normal por un cierto tiempo, muestran la aparición de un ataque acelerado. La corrosión se intensifica bruscamente, siguiendo un proceso lineal y no se detiene hasta la destrucción del material.

Debido a que en las aleaciones este ataque hace visible una intensa corrosión intercrystalina, algunos autores lo llaman indistintamente ataque acelerado o ataque intercrystalino. Si se acepta tal denominación, es necesario reconocer que los mecanismos de corrosión en el aluminio puro son distintos a los de las aleaciones. El aluminio puro muestra ataque intergranular desde el comienzo de la corrosión; independientemente del ataque acelerado que se presenta después. Si embargo la experiencia muestra solo diferencias de grado más que de forma. El ataque intercrystalino inicial también existe en las aleaciones resistentes, aunque en forma mucho más reducida que en el aluminio puro (ver 20)

En las aleaciones el ataque acelerado aparte de una intensificación del ataque intercrystalino muestra la aparición de ampollas y la formación de nódulos llenos de óxido. El ampollado llevó a la teoría del hidrógeno que ya vimos. En cambio en las formas de ataque localizado no es tan evidente la acción del hidrógeno. Tampoco es evidente la acción del hidrógeno en la corrosión acelerada del aluminio puro. Sobre esto volveremos en la segunda parte.

Troutner (35.-) compara el ataque acelerado con la oxidación del aluminio en el aire. En la oxidación en aire por encima de los 370°C se observa la cristalización de la capa barrera. Observando los tiempos de inducción para la aceleración en aire a diferentes temperaturas encuentra que las energías de activación son similares a las halladas en agua. En base a estas similitudes Troutner propone que la corrosión acelerada se debe a la cristalización de la capa barrera. Sin embargo el autor no explica porqué la capa gruesa, que según el mismo es la que regula la corrosión uniforme, deja de actuar.

Siguiendo la idea de la cristalización de la capa barrera, Troutner estudió la naturaleza de los productos formados durante la corrosión. (20.-) Corroee en tiempos breves las aleaciones 1245 y X-8001 a 310°C. Por rayos X no puede detectar ninguna capa amorfa debido a que la penetración de los rayos es demasiado alta, comparada con los espesores del óxido. Observa también los óxidos mediante microscopía electrónica. La capa externa de los óxidos muestra una apariencia netamente cristalina. El tamaño de los cristales crece al aumentar el tiempo de exposición. En la 1245 los cristales son en general mayores que en la X-8001. La capa interna, en ambas aleaciones, presenta una apariencia amorfa. Las conclusiones del autor son las siguientes:

1) La capa exterior es definitivamente cristalina y la interior parece ser amorfa.

- 2) La única diferencia observada entre las aleaciones X-8001 y 1245 es que en la primera la capa exterior es más uniforme.
- 3) No se observa relación entre la superficie metálica inicial y las capas exterior e interior.
- 4) En la 1245 con ataque acelerado no se observan grietas. Si fuesen mayores que 0,05 micrones deberían verse. Con todo podrían ser muy pequeñas o no verse por alguna causa.

Otra causa de ataque acelerado podrían ser las tensiones que se forman en la interfase metal-óxido debidas al crecimiento del óxido (4.- 65.-) Basándose en las variaciones de tamaño durante la corrosión, Lelong y Herenguel relacionan la corrosión del aluminio con la oxidación del circonio en aire. (4.-) En el circonio el ataque acelerado se produciría por tensiones en el óxido y aparece cuando éste alcanza un espesor crítico. Una descripción de la oxidación del circonio puede verse en (66.-). Sin embargo esta similitud es criticable, ya que en el aluminio el ataque acelerado no se produce al alcanzar un determinado espesor de óxido sino que requiere un determinado tiempo de inducción. Además, en el aluminio, la aparición del ataque acelerado puede retardarse mediante la aplicación de corrientes eléctricas, lo que no concuerda con un proceso puramente mecánico.

En los trabajos recientes sobre corrosión encontramos un caso de corrosión muy similar al que sufre el aluminio en agua. Se trata de la oxidación del berilio en vapor de agua o en oxígeno seco (67.-). Corroyendo en presencia de una presión parcial de agua de 1,2 cm, se observa una corrosión inicial rápida seguida por una detención y luego de un tiempo, aparece una aceleración en el ataque. La similitud del proceso es grande y se discute en la segunda parte.

10.4. Corrosión intercrystalina. El ataque intercrystalino en el aluminio corroído en agua fue mencionado por primera vez por Lavigne. (4.-)

Tanto el aluminio puro como las aleaciones resistentes muestran ataque intercrystalino desde el comienzo de la corrosión. En las aleaciones, debido a los mecanismos de protección, el ataque intercrystalino inicial es muy pequeño y pasa fácilmente desapercibido. Sin embargo usando microscopía electrónica, tal ataque aparece en forma neta. (20.-) Se encuentra que en la X-8001 corroída a 310°C, la penetración intercrystalina es de 1,6 micrones a los 2 minutos y 2,6 micrones a los 20 minutos.

Herenguel y Lelong (6.-) trabajando con aluminio puro, hallan que a 180°C hay un frenado en la corrosión intercrystalina al tiempo que comienza el ataque por picado. Los autores dicen que el ataque por picado sería el responsable de esta detención, al quitar el oxígeno necesario. Los ensayos terminan a las 20 horas, y, de a-

cuando con nuestras observaciones, la penetración intercristalina llega a un tiempo, siendo independiente del tiempo. Véase la segunda parte.

Carlsen (32.-), basándose en las observaciones sobre el efecto de las co-rrientes eléctricas durante la corrosión, deduce que el ataque intensificado e intercristalino se debe al álcali formado en las zonas catódicas. Esta teoría es refutada por Draley, (8.-) ya que no explica la presencia de hidrógeno y de burbujas en las probetas corroídas. En la segunda parte veremos otra probable explicación del ataque intercristalino, basada en la acción del hidrógeno.

Tal como se mencionó antes, Videm (22.-) observó que el ataque intercristalino en el aluminio puro es sensible a la adición de ciertos inhibidores orgánicos. No se conocen más estudios sobre el tema y la razón de este comportamiento no es clara.

SEGUNDA SECCION

PARTE EXPERIMENTAL

EMULFOS

AUTOCLAVES: La corrosión se lleva a cabo en autoclaves de acero inoxidable de 500 c.c. de capacidad.

El cierre herético se asegura mediante una junta de "Teflon" (2 en Figura 1). Las tapas de las autoclaves llevan una válvula de seguridad a disco de aluminio (Fig.3). El sistema de cierre se ve en la Figura 2. En el exterior de las autoclaves hay una termocupla de Ni-NiCr adherida a la pared del tubo y aislada del exterior por una cubierta de amianto. Se mide la temperatura de los tubos durante la Corrosión. Las autoclaves se introducen totalmente en hornos de temperatura controlada.

Suspensión de probetas: El par de probetas a corroer se cuelga de un tubito de alúmina fritada, separadas por cuenta de alúmina y apoyadas en un soporte de alambre de acero inoxidable. (fig.4). Durante la corrosión las probetas están en contacto sólo con alúmina.

MATERIAL

Probetas de aluminio puro: Se usa aluminio 99,99% de origen Inglés con la siguiente composición: Análisis espectrográfico semicuantitativo.

Si	< 0,001 g%g	.
Fe	< 0,01 g%g	
Mn	< 0,001 g%g	
Mg	- 0,01 - 0,001 g%g	
Cu	≈ 0,001 g%g	

Del lingote de fábrica se corta una sección de 20 mm de espesor, que se frentea al torno, usando herramientas de carburo de tungsteno para evitar cualquier contaminación con hierro. Se pule químicamente a 90°C durante 15 minutos con el siguiente reactivo:

ácido sulfúrico	25%	en volumen
ácido fosfórico	70%	"
ácido nítrico	5%	"

y finalmente se ataca con ácido nítrico al 15% a 90°C para quitar cualquier película de fosfatos remanente.

El material así tratado se lamina en caliente (450°C-500°C) hasta obtener una chapa de unos 8 mm. Finalmente se lamina en frío con pasadas cruzadas hasta 1mm. Las deformaciones en frío son del 50% con recocidos intermedios de una hora a 500°C.

De la chapa así tratada se cortan probetas de 20 x 30 mm, que se marcan y agujerean. Estas probetas se desengrasan y se las pule químicamente y trata con ácido nítrico, tal como se indicó antes. El pulido químico se hace para quitar cualquier inclusión que pueda quedar en la superficie.

Las probetas así obtenidas se recuecen durante 15 días a 600°C. Se logra así un material estabilizado y de tamaño de grano grande (aprox. 1,5 mm). Los granos tienen el espesor de la probeta y los límites son pasantes y practicamente perpendiculares a las caras de la misma.

Antes de someterlas a la corrosión las probetas son pulidas electrofíticamente hasta quitar el óxido del recocido y obtener una superficie microscópicamente lisa.

El baño de pulido usado es:

600 cc anhídrido acético
300 cc ácido perclórico ————— a 25 V y entre 0° y 15°C.

De esta manera se obtiene un material adecuado para observar microscópicamente el progreso de la corrosión. Tal como lo comprobaron Lelong y Herenguel (17.-) este tratamiento no afecta el comportamiento posterior del metal, ya que no se observan diferencias entre probetas pulidas químicamente o electrofíticamente y probetas sin pulir.

Las probetas, antes de corroer, se observan al microscopio para asegurar un buen pulido, se pesan y se miden con un calibre.

Probetas de aluminio-níquel.

Las aleaciones de aluminio-níquel estudiadas se obtuvieron usando níquel de pureza espectroscópica (Origen: Johnson, Matthey y Co.Ld.) y el aluminio 99,99% ya mencionado. Se fundieron bajo corriente de argón y la preparación de las probetas fué similar a las de aluminio puro, excepto el recocido final. Las probetas con 300 ppm Ni se recocieron 10 días a 550°C y a continuación 15 días a 300°C. Las probetas con 100 ppm de Ni se recocieron 5 días a 600°C dejando enfriar en horno,

MÉTODOS

Corrosión: se usan dos probetas por ensayo. Antes de colocar las probetas se hierve el agua para degasarla. Luego se colocan las probetas y cuando vuelve a hervir el agua se cierra la autoclave. Desde el momento de ser colocadas las probetas hasta que la autoclave alcanza la temperatura del ensayo pasan aproximadamente 50 minutos para 175°C, 60 minutos para 200°C y 70 minutos para 225°C. El momento en el cual la autoclave llega a temperatura se toma como tiempo cero.

Concluído el ensayo se cambia totalmente el agua y para cada ensayo se usa un nuevo par de probetas. En ningún caso se continuó corroyendo probetas sacadas de las autoclaves.

Análisis: Parte de las probetas corroídas fueron sometidas a análisis para determinar el aluminio corroído. Para ello se usó el método de Pryor y Keir (27.-)

El método consiste en disolver el aluminio en una solución de iodo-metanol, dejando el óxido intacto. En nuestro caso se hizo del siguiente modo:

1º) Se raya la probeta para asegurar que en todos los granos queda expuesto el metal.

2º) Se seca la probeta a 120°C durante una hora.

3º) Se pesa.

4º) Se ataca a reflujo en un Erlenmeyer con una solución de 10 gr de iodo en 100 ml de metanol anhidro. Se usan 200 ml de solución por cada gramo de aluminio.

5ª) Se lo deja a 50°C hasta fin del ataque (aproximadamente 24 horas)

6ª) Se filtra en un crisol de vidrio poroso, tarado. Se lava bien con metanol y se seca el crisol en estufa a 120°C durante una hora o más.

7ª) Se pesa el crisol.

Conocido el peso de aluminio más óxido (3ª) y el peso del óxido solo (7ª) se determina el del aluminio no corroído, que con el peso de la probeta antes de corroer da la pérdida producida.

En nuestro caso el calentamiento se hizo en un termostato a agua caliente. Se observó que se condensaba dentro de los refrigerantes agua suficiente como para detener el ataque, por lo que debieron agregarse tubos con cloruro de calcio a los refrigerantes.

Corte de probetas: Para observar las probetas en corte se incluyen en frío en plástico "araldite". Se tornean hasta la zona a observar. Luego, usando papeles parafinados, se desbasta en una desbastadora a disco hasta papel 600. A continuación se pule con polvo de diamante (4-8/u) hasta obtener una superficie lisa. Terminando el pulido con un breve electrolítico (15 a 20 segundos) en el baño antes mencionado.

Para obtener un buen acabado es necesario repetir el ciclo diamante-pulido electrolítico dos o tres veces. Además, para que no se desgarre el óxido es conveniente no girar la probeta durante el pulido.

Para probetas corroídas a 200°C se hicieron dos cortes a distinta profundidad; el resto de las observaciones corresponde a un solo corte por probeta.

RESULTADOS

Aluminio puro:

Se estudió la corrosión del aluminio a tres temperaturas distintas: 225°C, 200°C y 175°C. No se usaron temperaturas mayores porque con el presente equipo solo pueden asegurarse $\pm 10^\circ\text{C}$ y por encima de los 225°C tales variaciones de temperatura producen una dispersión superior a la de los fenómenos que se desea observar. (En base a lecturas hechas con la termocupla adyacente al tubo puede asegurarse que en la mayoría de los datos presentados no hubo variaciones superiores a los $\pm 5^\circ\text{C}$). No se usaron temperaturas inferiores a los 175°C porque se requieren tiempos demasiado prolongados, del orden de los meses, para llegar a la aceleración.

Para las tres temperaturas citadas se determinaron: aumento de peso, pérdida, cambio de dimensión, espesor de óxido, penetración intercrystalina y observación microscópica de todas las probetas corroídas.

Aumento de peso:

Las tablas N° 1, 2, y 3 resumen los datos de aumento de peso para 225°C, 200°C y 175°C respectivamente, y en las figuras 5, 6, y 7 aparecen dichos datos tabula-

dos.

En esas figuras se observa que el aluminio sufre un aumento de peso rápido al principio, y la velocidad de dicho aumento, que es marcadamente lineal, es mayor cuanto mayor es la temperatura:

225°C	-----	16 X 10 ⁻⁴ g/cm ² .hora
200°C	-----	4,8 x 10 ⁻⁴ "
175°C	-----	1,5 x 10 ⁻⁴ "

Alcanzado un valor límite, el aumento de peso se detiene bruscamente. Los tiempos a los cuales se detiene son distintos para cada temperatura, y el valor de aumento de peso es mayor a menor temperatura:

225°C	-----	1,5 horas	-----	0,00310 g/cm ²
200°C	-----	8 "	-----	0,00403 "
175°C	-----	27 "	-----	0,00410 "

Luego sigue un período durante el cual el peso de las probetas se mantiene constante. Esto se observa claramente en las curvas de 200°C y 175°C. En la curva de 225°C el período es muy breve, pero el valor correspondiente a las 2 hs. está dado por cuatro probetas obtenidas en dos ensayos distintos por lo que también se confirma la constancia.

A este período de constancia, le sigue una etapa en la cual la corrosión se reinicia bruscamente y prosigue en forma lineal semejante a la etapa inicial. El período de inducción desde el comienzo de la corrosión hasta que aparece la aceleración, es de:

2 horas	-----	225°C
17 horas	-----	200°C

y puede estimarse en:

170 horas	-----	175°C.
-----------	-------	--------

La dispersión que se observa en la curva de 200°C se debe a pequeñas variaciones de temperatura de las autoclaves. La curva trazada es la más probable de acuerdo a las lecturas de temperatura durante el ensayo.

Los ensayos no pueden prolongarse mucho más de lo indicado por las curvas, porque las probetas comienzan a desgranarse haciendo imposible la determinación de los cambios de peso.

En la curva a 175°C, la aparición de la aceleración podría ser discutible ya que en este caso las probetas presentan un ataque intercrystalino muy avanzado. Sin embargo fue confirmado usando probetas de dos milímetros de espesor: Tabla 3, probetas M-22 y M-23.

Debe destacarse que la dispersión de los resultados entre probetas de un

mismo ensayo es casi despreciable. Esto indica que no hay diferencia apreciable entre las probetas y que el tamaño de las mismas es adecuado para representar el comportamiento del aluminio en estas condiciones.

Curvas de pérdida:

Según lo mencionado por algunos autores (31.- 46.-) las curvas de aumento de peso son inexactas pues se pierde óxido, especialmente en las etapas avanzadas de la corrosión. Por esta razón se trazaron las curvas de pérdida de aluminio por el método de Pryor y Keir ya mencionado. Tal como puede verse en las figuras 8 y 9, las curvas de aumento de peso guardan estrecha relación con las de pérdida de aluminio, indicando que en estos casos la pérdida de óxido no es apreciable. De todos modos la utilidad cuantitativa de estas curvas, muy grande cuando se trata de corrosión uniforme, se ve disminuida en nuestro caso por la complejidad del proceso. Este tipo de curvas ignora fenómenos tan importantes como la penetración intercrystalina, por lo que resulta más adecuado trabajar con los datos de espesores de óxido y penetración.

Cambios de dimensión:

En las tablas 1, 2 y 3 aparecen las lecturas de aumento de dimensiones de nuestras probetas. Los cambios de dimensiones observados son muy inferiores a los vistos por otros autores que trabajaron con tamaños de grano mucho menores (17.-).

En la tabla 5 aparecen los datos obtenidos con probetas de 0,5 y 2 mm de espesor. Las probetas más finas, L, que presentan también un tamaño de grano menor, muestran un apreciable cambio de dimensiones, hasta un 3,7% a las 24 horas. Como se ve, el tamaño de grano afecta la magnitud de la deformación final. No se observan influencias sobre el tiempo de inducción para el ataque acelerado.

Espesor de Óxido:

Los espesores de óxido se miden en los cortes transversales de las probetas corroídas. Los datos aparecen en las tablas 6, 7 y 8, y cada una de las lecturas corresponde a un grano distinto. Los promedios aparecen graficados en las figuras 11, 12 y 13.

El espesor del óxido varía de grano en grano, tal como puede apreciarse en las tablas, pero es constante en el mismo grano e igual en ambas caras de la probeta. (Los granos abarcan todo el espesor de las probetas) La estructura del óxido no presenta variaciones apreciables y la interfase metal-óxido es lisa (Fig.42). No se observan los ataques localizados ni los arracimamientos indicados por Lelong y Herenguel (4.- 6.- 17.- 36.-) y las irregularidades que pueden observarse son despreciables comparadas con el espesor del óxido. El único indicio de ataque localizado se observó en la probeta de 190 horas a 175°C (Fig. 40).

Observando las figuras 11, 12 y 13 se ve que los aumentos de espesor guardan estrecha relación con los aumentos de peso. La planicie es aún más neta que en las curvas de aumento de peso.

Las velocidades de aumento de espesor para la etapa inicial son:

225°C	-----	10,0	μ /hora
200°C	-----	3,26	"
175°C	-----	0,87	"

y los espesores medios a los cuales se produce la detención temporaria son:

225°C	-----	19,9	μ
200°C	-----	23,3	μ
175°C	-----	28,5	μ

Penetración intercrystalina (cortes):

En las tablas 10, 11 y 12 se encuentra reunidas y ordenadas las lecturas de penetración intercrystalina. Como puede verse el ataque intergranular es importante ya desde las primeras etapas; observándose penetración de 6 a 7 veces mayores que el espesor del óxido.

En estas tablas puede observarse que la penetración aumenta a medida que aumenta el tiempo y también que aún para los mayores grados de corrosión se siguen presentando lecturas bajas. Esta variación en las penetraciones se debe a una presunta relación entre la desorientación cristalina y el ataque intergranular. Se ha observado que en los límites de baja energía, tales como maclas (Fig.26) o límites de pequeño ángulo, son los que sufren menor ataque. En cuanto a los límites con mayor ataque aún no se ha determinado la relación entre desorientación y ataque.

OBSERVACION MICROSCOPICA:

Se observaron todas las probetas corroídas. Una secuencia típica del progreso de la corrosión puede verse en las figuras 17 a 25. Aparece el ataque a 225°C para 0; 0,5; 1; 1.5; 2; 3; 4; 4, 5 y 6 horas respectivamente.

Ataque intercrystalino (observación directa):

Se observa su presencia desde las primeras etapas (0 horas) y su magnitud varía de grano a grano. Hay límites practicamente no atacados en presencia de otros, con ataque muy pronunciado. Las maclas practicamente no sufren ataque (Fig.26) habiendo otros tipos de límites que tampoco son atacados apreciablemente (Figs. 18 y 29).

Un tipo intermedio de ataque se presenta como una sucesión de puntos (Figs. 18 y 19) que en su máxima densidad daría ataques como el observado en la (Fig.30).

Finalmente estan los límites muy atacados, cuya clasificación solo puede hacerse en base a cortes, pero que según su apariencia exterior se presentan en dos ti-

pos: límites de borde liso (Figs. 23 y 31) y límites de borde escalonado (Figs. 18, 19 y 32). La naturaleza en este escalonamiento es poco clara, pudiendo ser líneas de "slip" en el metal o deformaciones en el óxido. Un decapado mecánico del óxido muestra que deben hallarse en la interfase metal-óxido y que corresponden a zonas en las que el metal aparece en relieve (Figs. 33 y 34). Esto hace suponer que se forman por tensión lateral del óxido en el límite del grano que mueve al metal hacia afuera o que aparecen debido al esfuerzo producido al aumentar el espesor del óxido en el límite, o a ambos fenómenos simultáneamente. El escalonamiento aumenta con el tiempo de corrosión y se observa desde los primeros ensayos.

"Pits" o "Piques" (1)

Son los puntos que aparecen en la superficie de todas las probetas corroídas. En la secuencia de figuras de 17 a 25 puede apreciarse como aumentan de tamaño durante la corrosión. Todos los puntos que se ven al observar una probeta, también aparecen si se aísla el óxido, con iodo-metanol, y se lo observa por transparencia (Fig. 35). En estas condiciones se observa que algunos presentan formas claramente geométricas (cuadrados, triángulos, rombos).

Observando con bajos aumentos y luz rasante, se ve que la mayoría de estos puntos son burbujas. Puliendo superficialmente una probeta oxidada, se comprueba que algunos de estos "pits" penetran en el metal, aunque solo superficialmente. Algunas de las figuras geométricas antes mencionadas, también se observan al mirar la superficie de las probetas corroídas.

Cuando se usan probetas que fueron laminadas en una sola dirección, antes de ser recocidas, se observa que los puntos o "pits" tienden a alinearse en la dirección del laminado.

Mazza y Bravo (48.-) observaron que el número de estos puntos no aumenta durante el ataque acelerado.

Un lugar donde aparecen estas figuras en forma muy densa es en el óxido formado en los límites de grano (Fig. 37). Aquí muchas de las figuras toman forma geométrica.

Punteado fino:

Un fenómeno que se presenta en una etapa avanzada (18 y 26 horas a 200°C) es un punteado muy fino, que aparece en la superficie metálica. En la Fig. 38) se lo puede ver y comparar con los "pits" comunes.

Picado junto a los límites, rajaduras del óxido, etc.

Al comenzar el ataque acelerado, se observa la aparición de un picado más denso junto a los límites de grano. (Fig. 22) Este picado es similar al indicado por Lelong y Herenguel (4.- 17.- 36.-), pero no se observa que aumente su extensión.

1) picaduras

Simultáneamente aparecen algunas rajaduras en el óxido y se notan lugares en los que se han desprendido escamas de óxido. En la (Fig.23) puede verse, junto a uno de los límites de grano, una escama de óxido a punto de desprenderse.

A partir de las 6 horas a 200°C, se observan en algunos granos líneas finas, paralelas entre sí, que semejan ser líneas de "slip" (Figs. 33 y 38) y su orientación varía de grano a grano. En algunos casos se observan en el mismo grano dos sistemas de estas líneas entrecruzados.

Observación con luz oblicua y polarizada:

Observando con luz oblicua probetas poco atacadas, de 0 a 1,5 horas a 200°C, se notan débiles colores de interferencia que varían de grano a grano. Con luz polarizada se comprueba que todas las probetas corroídas polarizan la luz distinguiéndose cada grano en forma distinta (Fig.33).

El fenómeno de polarización varía en sensibilidad según el espesor del óxido. Su origen no se debe a un escalonamiento de la superficie, como ocurre en los films anódicos de aluminio (68). Esto último se hace evidente puliendo con polvo de diamante la superficie de una probeta muy atacada, el fenómeno no desaparece sino que se hace más nítido (Fig.33).

La polarización puede deberse a un escalonamiento desarrollado por la oxidación en la interfase metal-óxido; o tal como lo supone Lelong y Herenguel (17.-) a un crecimiento anisótropo del óxido.

CORTES:

En los cortes, luego del pulido electrolítico, se observan una serie de puntos alineados a lo largo de muchos límites (Fig. 27 a y b) son raros en los límites muy atacados pero aparecen muy claramente en los límites con poco ataque. No son debidos al método de pulido, ya que no aparecen cuando se repite el mismo proceso de inclusión y pulido con una probeta sin corroer.

Estos puntos o burbujas también se observan en el óxido de límites poco atacados, en probetas muy corroídas (Fig. 43).

Los cortes muestran que el óxido tiene espesor constante, y que la interfase metal-óxido es apreciablemente lisa, aún en los ataques avanzados (Fig.42.) Solo se observa un comienzo de ataque desordenado a las 190 horas a 175°C (Fig. 40). En la misma zona, observando con luz polarizada y enfocando el interior del óxido (Fig. 41) se ven nitidamente una serie de puntos, que son más frecuentes en los lugares de ataque desordenado. En las restantes probetas también se observan estos puntos en el óxido, pero solo raramente. Probablemente sean las burbujas que se mencionaron al hablar de los "pits".

Corrosión de aluminio-níquel:

Aluminio con 100 ppm de Ni: En la tabla 4-b aparecen los datos de corrosión del aluminio con 100 partes por millón de níquel. Comparando con el aluminio puro (Tabla 2) se observa que durante la etapa inicial el aumento de peso es similar en ambos. Sin embargo, las probetas con níquel no muestran aceleración luego de 48 horas de ataque, en tanto que las de aluminio puro se aceleran a las 17 horas.

No se observan otras diferencias, aparte de la mejora del tiempo de inducción. El aspecto de las probetas corroídas es muy similar al del aluminio puro.

En la (Figura 45) puede verse una probeta corroída 29 horas a 200°C. Aparte del ataque intercrystalino y los puntos ya vistos al hablar del aluminio puro, aparecen otras reticulaciones, presumiblemente ubicadas sobre los precipitados de Al_3Ni . No se observa ningún depósito oscuro sobre las probetas.

Efecto del trabajado en frío: Se estudió el efecto de una deformación previa a la corrosión. para ello algunas probetas Al-Ni recocidas fueron laminadas en frío hasta una reducción del 50%. Se comparó la corrosión de estas probetas con las recocidas. Para evitar variaciones entre ensayos se corroyeron simultáneamente probetas recocidas y laminadas.

Los resultados pueden verse en la Tabla 4-b. Como puede verse, el aumento de peso y por lo tanto la corrosión, es menor en las probetas laminadas. El aumento de peso de las probetas recocidas es más del doble del de las laminadas. Esto muestra que una deformación plástica puede reducir la magnitud del ataque inicial y afecta esta parte del proceso.

En cuanto al aspecto de las probetas laminadas, el picado se hace más denso, cubriendo toda la probeta (Fig. 46).

Aluminio con 300 ppm de Ni: En la Tabla 4-a se reúnen los datos de corrosión del aluminio con 300 partes por millón de níquel. A los 14 días de corrosión aún no se observa la aparición del ataque acelerado, en tanto que en las mismas condiciones el aluminio puro se acelera a las 17 horas. La adición de 300 ppm de Ni aumenta en más de 20 veces la vida del aluminio.

Con este contenido de níquel, no solo aumenta el tiempo de inducción, sino que se reduce apreciablemente la magnitud de la corrosión. En la planicie, el aumento de peso es cinco veces menor en la aleación que en el aluminio puro.

La (Fig. 10) muestra el aumento de peso del Al-Ni en función del tiempo. Los espesores de óxido están tabulados en la Tabla 9 y aparecen graficados en la (Fig. 14); en tanto que la penetración intercrystalina puede verse en la Tabla 13.

Como se ve, la penetración intercrystalina se observa desde el comienzo, y es de 8 a 10 veces mayor que el espesor del óxido. Tanto la penetración intercrystalina

como el espesor del óxido aumentan en forma lenta pero medible. Debe destacarse que, a diferencia de lo que ocurre con el aluminio puro, aquí los espesores del óxido no son uniformes ni tan regulares. El espesor varía de punto en punto aún en el mismo grano.

La observación microscópica de las probetas, permite apreciar, sobre las partículas de Al_3Ni , la aparición de una capa oscura que va cubriendo la superficie (Figs. 47 y 48). Esta capa ya fué observada por otros autores (21.- 51.-) y su naturaleza no es clara. A medida que aumenta el tiempo de corrosión, la capa se vá extendiendo hasta cubrir toda la probeta.

En numerosos límites de granos se aprecia la aparición de ampollas que levantan al metal y son sitios donde se observa una corrosión más intensa (Fig.49). Estas ampollas parecen ser los nódulos de óxido mencionados por varios autores (33.-43.) Debe destacarse que aparecen antes que la probeta muestre una aceleración en el aumento de peso.

DISCUSION:

Ataque intercrystalino:

El ataque intercrystalino se inicia con la corrosión misma y la presencia de la planicie en la curva de corrosión indica que el óxido que se está formando es protector (35.-). En estas condiciones llama la atención que pueda producirse un ataque intercrystalino. La corrosión intercrystalina no puede llevarse a cabo en condiciones en las que la oxidación fuese controlada por difusión a través del film (69.-) pues la resistencia de una vía profunda dentro del metal sería muy grande. En nuestro caso, aluminio, no puede pensarse en segregaciones de elementos más ávidos de oxígeno que el metal base.

De todo esto resulta que el ataque intercrystalino no se produce por ninguno de los mecanismos comunmente conocidos.

En base a las observaciones enumeradas en párrafos anteriores, es posible bosquejar un probable mecanismo del ataque intercrystalino:

La (Fig. 28) muestra que el óxido del límite de grano no es continuo, sino que está dividido en su centro. Hay una grieta a lo largo del límite que permite el acceso del agente agresivo. La presencia de esta discontinuidad se nota también en la facilidad con que se desgrana una probeta muy corroída.

Hay dos hechos más que merecen recordarse: los puntos observados a lo largo de los límites de grano en los cortes (Figs. 27 y 43) y el ataque punteado de algunos límites, al observar la superficie de las probetas, (Figs. 18 y 19). Además ya se mencionó la aparente relación entre la corrosión intercrystalina y la desorientación.

Finalmente, observando los datos de espesores de óxido y penetración intercrystalina se encuentra una relación que puede ser interesante: Aún no se conoce la relación penetración-desorientación para los límites muy atacados, pero se pueden estudiar los valores tabulados (Tablas 10, 11 y 12) con un criterio semejante al que se sigue comúnmente con los datos de penetración máxima de pitting. Observando dichos valores, se ve que la penetración intercrystalina va creciendo progresivamente. Su distribución de valores máximos para cada ensayo no presenta magnitudes arbitrarias, sino que permite suponer la existencia de una velocidad límite de penetración. Según esto, entre los valores máximos debe haber una proporción de ellos cuyos valores difieren levemente por factores accidentales, independientes del mecanismo de ataque. Tomando un promedio entre estos valores se tendrán los datos más probables de penetración máxima. Para esto tomemos una cantidad arbitraria de lecturas máximas: el 20% del total de cada serie. Se tienen así las curvas de la (Fig. 15). Si se halla la relación penetración máxima-espesor y se la representa en función del tiempo (Fig. 16) se ve que crece linealmente, siendo independiente de la temperatura y siendo aparentemente afectada por los espesores de las probetas.

Resumiendo, se parte de los hechos siguientes:

- a)- Fractura en el óxido del límite.
- b)- Puntos observados en los cortes (metal y óxido)
- c)- Ataque punteado superficial de algunos límites
- d)- Relación entre desorientación y ataque.
- e)- Aparente relación entre espesor y penetración.

Recurriendo a la idea de Draley y Ruther sobre el efecto nocivo del hidrógeno (38.-) puede explicarse el ataque intercrystalino del siguiente modo:

Parte del hidrógeno se acumula en imperfecciones de los límites, en forma de burbujas, b)- La densidad y tipo de las imperfecciones varía con la orientación, siendo mínima en los límites de baja energía y maclas, d)-.

Las burbujas de hidrógeno formarán en la superficie de la probeta, una grieta que expondrá el metal a la oxidación. Debido a la separación resultante entre granos, el óxido formado en cada grano no estará adherido a su vecino, a)-. El óxido del límite al crecer, actuará como cuña profundizando la grieta lo que explicaría la relación, e)-.

En los límites de poca desorientación, las burbujas serán menos numerosas por lo que crecerán más, antes de romper el óxido e iniciar el ataque, c)- y la continuación del ataque dependerá de la proximidad y tamaño de las burbujas.

Este sería el mecanismo del ataque intercrystalino en el aluminio en agua a alta temperatura, y probablemente también en vapores y en aire húmedo.

La acción perjudicial del hidrógeno la indicaron Draley y Ruther, pero ellos no ubicaron burbujas en los límites de grano, probablemente debido a que usaron tamaños de grano muy pequeño; esto lo mencionan Blakburn y Gulbransen (70.-) quienes hallaron este fenómeno en probetas oxidadas en oxígeno húmedo y en vapor de agua entre 500° y 625°C. Sin embargo el material que usaron estos autores ya contenía burbujas y una apreciable cantidad de hidrógeno. Los mismos autores atribuyen a Coriou, Grall, Huré, Lelong y Hérenguel (17.-) el haber afirmado que las burbujas de hidrógeno en los límites de grano eran los responsables del aumento de tamaño del material policristalino. En realidad en dicho trabajo solo se afirma que el aumento de superficie puede deberse al efecto de cuña del óxido intergranular; y las fotos de burbujas presentadas por estos autores aparecen entre los productos de reacción y no en zonas en las que aún no hubo ataque.

Según el mecanismo de ataque intercrystalino aquí propuesto, el ataque será menor si es menor la cantidad de hidrógeno presente. Esto explica porqué es tan reducido el ataque en las aleaciones. Como el espesor del óxido es mucho menor la cantidad de hidrógeno producido también es menor. Además las segundas fases pueden actuar como cátodos, sea eliminando parte del hidrógeno, sea protegiendo anódicamente cualquier falla que se produce en el óxido. Esto último explicaría porqué en las aleaciones resistentes una vez iniciado el ataque intercrystalino en un punto, éste continúa profundamente dentro del metal.

Los trabajos de Ells y Evans (71.-) muestran que el mecanismo de ataque intercrystalino que se propone es muy factible. Estos autores irradian aluminio con protones y encuentran que a temperaturas superiores a los 100°C es suficiente 1 ppm de hidrógeno para la aparición de aglomerados o burbujas. Hay una amplia formación de aglomerados en los límites de grano y son mayores que los formados en los granos. Con más de 10 ppm de hidrógeno, el calentamiento de una hora a 500°C produce numerosas fracturas intercrystalinas.

Etapa inicial, ataque homogéneo: Es el que se produce al comienzo de la corrosión, y va acompañado por el ataque intergranular ya estudiado. Este ataque homogéneo produce sobre las probetas una capa lisa de óxido. Al principio el óxido crece en forma rápida y luego, el crecimiento se detiene o se vuelve muy lento.

Según lo hallado en este trabajo, en aluminio puro hay un proceso inicial rápido que sigue un comportamiento lineal. Luego la corrosión se detiene. En el aluminio con 300 ppm de níquel, la etapa inicial es muy breve, por lo que no puede determinarse su forma con los datos disponibles. Luego de la primer etapa la corrosión del Al-Ni no se detiene sino que sigue con una velocidad muy baja pero medible, aprox. 1,5 mdd.

En la primer parte ya se mencionó cuál es el conocimiento actual sobre la estructura y composición de los productos de corrosión que se forman. Respecto al óxido que se va formando, conviene recordar lo siguiente: Las probetas al someterse a la corrosión traen ya una capa de óxido, sea debido al pulido electrolítico o a la exposición al aire. Al ser colocadas en los autoclaves, agua a 100°C a los pocos segundos comienza a desprenderse hidrógeno y se forma una capa mayor de óxido. (Esto ya fué observado por Bernard y Randall) (64.- 72.-). Luego de cerrar las autoclaves, y a medida que la temperatura aumenta hasta alcanzar la del ensayo, el óxido sigue creciendo. Finalmente, durante el ensayo en si, se forma una capa mucho mayor de óxido. Se ha observado que las películas iniciales no afectan visiblemente a la corrosión (17.-). En cuanto a la película que se forma durante el calentamiento hasta la temperatura del ensayo, su acción no es conocida.

Ya se indicó en la primer parte que se considera que los espesores a los que se detiene la corrosión son muy elevados tratándose de un film protector. También se mencionó la explicación que proponía Leach. Existen otras dos posibles explicaciones:

Una es que el óxido es atacado por el agua, por lo que no es protector en todo su espesor.

La otra es la siguiente: Ya se vió que en el aluminio puro alcanzado un determinado espesor, la corrosión se detiene, y que éste espesor es mayor cuanto menor es la temperatura. Puede suponerse que los óxidos e hidróxidos que se forman inicialmente son amorfos y por lo tanto poco protectores. Luego de un cierto tiempo la capa de productos de corrosión cristaliza, aumentando su poder protector y deteniendo la corrosión. Cuanto mayor es la temperatura tanto más rápida es la cristalización, por lo tanto menor es la capa de productos formada. Pese a haberse estudiado en numerosos casos la estructura de los óxidos, todos los diagramas de Raxos X se hicieron sobre etapas avanzadas de la corrosión, por lo que faltan datos que confirmen o refuten esta hipótesis.

Esta suposición se basa en la similitud con lo que ocurre durante la oxidación del aluminio en oxígeno seco. Aylmore, Gregg y Jepson (73.-) estudiaron la oxidación del aluminio en oxígeno seco entre 400° y 650°C. Encontraron que la curva de aumento de peso no concuerda con ninguna de las teorías de la oxidación basadas en films idealizados. Las curvas muestran que pasado un cierto tiempo la oxidación prácticamente se detiene. La variación de peso que se observa corresponde a la adición de una capa atómica cada dos horas. El aumento de peso al que se presenta la planicie al igual que en la corrosión en agua, es menor a mayor temperatura:

450°C	-----	75	microgramos/cm ²
500°C	-----	54	"
550°C	-----	43	"
600°C	-----	40	"

El proceso presenta tres etapas: Primero un proceso corto de velocidad decreciente, luego un proceso lineal tanto más corto cuanto mayor es la temperatura, y finalmente otro proceso de velocidad decreciente donde la oxidación es muy lenta. La primera etapa se debería a la cristalización de la capa barrera, formada por el óxido que existía a temperatura ambiente. La segunda sería lineal debido a que se forma una capa amorfa de óxido, y la capa barrera es la que controla el proceso. La tercera etapa decrece rápidamente pues cristaliza el óxido formado. Cuanto mayor es la temperatura tanto más rápido cristaliza dicho óxido. Los autores llegan a esta idea en base a los resultados que obtienen al detener la oxidación, calentar en vacío la probeta, y continuar luego oxidándola. Lamentablemente este tipo de pruebas no puede hacerse en la corrosión en agua, ya que pueden afectar la composición del óxido. En la corrosión en agua el único modo de estudio que parece ser posible, es la difracción de rayos X antes y después de la planicie.

Al hablar del aluminio con 100 ppm de níquel, se vio que una deformación en frío de un 50% hacía que la corrosión se redujese a menos de la mitad. Como se ve, la deformación plástica afecta en forma notable la magnitud de la corrosión homogénea. El hecho de que una deformación plástica reduce la corrosión, en aluminio puro y en parte de sus aleaciones, fue mencionado por numerosos autores. Sin embargo, es muy poco lo que se conoce al respecto. No se saben las causas de este comportamiento. Un conocimiento más claro sobre el tema sería útil aún para el estudio de la corrosión del aluminio puro y recocido. Como se mencionó, el aluminio al corroerse aumenta de dimensiones. Esto podría deberse a tensiones en el óxido y en los límites de grano. Como resultado el metal al corroerse se deforma, y aparecen líneas de "slip" y otros fenómenos ya mencionados. La deformación del metal puede comprobarse haciendo un diagrama de rayos X sobre un grano del metal corroído y decapado (Fig.50). No se conoce el efecto de estas deformaciones sobre la corrosión.

En la aleación de aluminio con 300 ppm de níquel se vio que, pasada la etapa inicial, la corrosión no se detiene, sino que continúa con un valor determinado. Es un hecho que en las aleaciones resistentes el espesor del óxido, durante la corrosión homogénea, es mucho menor que en el aluminio puro. Draley, al exponer su teoría sobre la acción del hidrógeno, no hace mención del efecto de los aleantes sobre el espesor del óxido. Además tampoco se conoce de que manera la disminución del contenido del hidrógeno puede afectar la corrosión homogénea. En la presente aleación se encuentra que

el espesor del óxido no es uniforme, y se sabe que su homogeneidad es afectada por la distribución del precipitado. A esto debe agregarse el hecho observado por varios autores (7.- 8.- 43.-), de que cambiando la distribución del precipitado puede modificarse la velocidad de corrosión remanente. Todos estos hechos hacen pensar que la protección anódica por las segundas fases no se reduce, como supone Draley, a disminuir el contenido de hidrógeno, sino que también modifica el proceso de formación del óxido. Aparentemente la protección anódica actúa produciendo un óxido más resistente. El hecho de ser los medios corrosivos de muy alta resistencia eléctrica, hace que sea necesaria una segunda fase muy bien distribuida para obtener una buena protección.

Ataque acelerado: El ataque acelerado se nota, como ya se vió, por una reiniciación del crecimiento de óxido. Esta forma de ataque difiere de la descrita por Lelong y Hérenguel (4.- 6.- 17.- 36.-) en el hecho de que en los cortes no se observó ataque localizado en forma de pits o arracimamientos de óxido, sino que el óxido es liso y de espesor constante. El ataque descrito por dichos autores es explicado por los mismos (17.-) como una acción debida al efecto de cuña del óxido en los límites de grano. Las probetas que usaron tenían un tamaño de grano pequeño (del orden de los 70 micrones) en tanto que en el presente trabajo se usaron probetas con tamaños de grano considerablemente mayores (del orden de 1,5 mm). En base a los datos de Hérenguel y Lelong no es posible determinar si se produce también un aumento en el espesor de la capa homogénea, similar al observado aquí. Esto se debe a que terminan los ensayos antes del momento en el cual comenzaría dicho fenómeno. Hérenguel y Lelong estudian la corrosión hasta 20 horas a 180°C, en tanto que como se vió arriba son necesarias 17 horas a 200°C ó 170 horas a 175°C para que comience la aceleración.

La causa del ataque acelerado homogéneo no es clara. Tampoco es claro si se presenta en la misma forma en las aleaciones. Este tema requiere mayor estudio. Se conocen tres hipótesis sobre el ataque acelerado:

- 1) La propuesta por Draley, referente al hidrógeno y al ampollado, y que ya se detalló en la primer parte. Explica la aparición de ampollas pero no se aplica al ataque acelerado que acaba de describirse para el aluminio puro. Aún en las aleaciones puede ser que el ampollado sea una consecuencia del ataque acelerado.
- 2) Hérenguel y col., como también se vió, suponen, por semejanza con la oxidación del circonio, que la aceleración se debe a tensiones en la interfase metal-óxido. Sin embargo queda sin explicación la presencia del tiempo de inducción, que no aparece en el caso del Zr. Durante el desarrollo del presente trabajo, graficando según Arrhenius los tiempos de inducción, se obtuvieron valores similares a las energías de activación del "creep" en aluminio puro. La aceleración podría deberse entonces a que el metal

→ Pluencis

cede bajo la acción de tensiones, haciendo que el óxido deje de ser protector, (relación de Pilling y Bedworth menor que uno). Las tensiones pueden deberse al óxido formado por burbujas en el metal. Esta probable explicación es interesante, pero no hay datos suficientes que puedan corroborarla.

3) La tercera hipótesis es la propuesta por Troutner, basada en una cristalización de la capa barrera. Los ensayos hechos por dicho autor para confirmarla resultaron negativos. En la primer parte se discutió esto con más detalles.

Al hablar de la corrosión del aluminio no puede dejar de mencionarse la sorprendente semejanza que presenta el comportamiento del berilio. Aylmore Greeg y Jepson (67.-) estudiaron la oxidación del berilio en vapor de agua y en oxígeno húmedo entre 500° y 750°C. Por encima de los 650°C se produce un "breakaway" y se observa también la aparición de ataque intercrystalino. El tiempo para la aparición del ataque acelerado es menor a mayor temperatura, y al aumentar la temperatura disminuye también el aumento de peso al que se detiene la corrosión:

650°C	-----	planicie a 65 microgramos/cm ²	-----	aceleración a las 35 hs.
750°C	-----	planicie a 5	"	-----
				" luego de 1 hora.

La explicación de los procesos parece ser similar a la del aluminio. Ells y Evans (74.-) encuentran que también en el berilio, la irradiación con protones produce la formación de aglomerados y el calentamiento de una hora a 1000°C produce un extenso fracturado de los límites de grano.

CONCLUSIONES

De los resultados anteriores se pueden sacar las siguientes conclusiones:

1º) En el aluminio puro se presentan las siguientes formas de corrosión:

a) Un ataque inicial rápido, con aumentos de peso y espesor de óxido lineales. La forma de esta etapa fue discutida por varios autores en las aleaciones (16.- 31.- 35.) en cambio aún no fue mencionada para el aluminio puro (4.- 5.- 6.-).

b) A la primer etapa sigue una detención en la corrosión. Esto ya se conocía anteriormente pero ahora se ha observado que la detención se produce a mayor espesor de óxido cuanto menor es la temperatura.

c) Finalmente, luego de un tiempo de inducción que es tanto mayor cuanto menor es la temperatura aparece un ataque lineal que no se detiene hasta la destrucción del material. Este ataque va acompañado por un aumento continuo y homogéneo del espesor del óxido y no fue observado anteriormente (4.- 5.- 6.-).

Aquí conviene llamar la atención sobre un error muy frecuente en la literatura (2.- 16.- 20.-). Comunmente se afirma que el ataque acelerado aparece por encima de los 200°C. No existe ninguna prueba que apoye tal afirmación. Como se vió, en

el aluminio puro, hay aceleración a los 175°C luego de unas 170 horas de corrosión. Un cálculo sencillo indica que a 150°C serían necesarios ensayos de más de dos meses para que aparezca la aceleración, en tanto que para 125°C son necesarios casi dos años de corrosión. No se conocen ensayos tan largos con aluminio puro, pero no se debe considerar 200°C como una temperatura singular. Recien a los 100°C puede esperarse algún cambio notable, ya que a esta temperatura hay un cambio en la estructura del óxido formado. Estas mismas consideraciones pueden aplicarse a las aleaciones, con el agravante de que se requieren tiempo aún más largos para alcanzar la aceleración.

- 2ª)- Se propone que la detención en la corrosión, etapa b), puede deberse a una cristalización del óxido formado.
- 3ª)- A diferencia de lo hallado por otros autores (4.- 5.- 6.-), se observa que durante todas las etapas de la corrosión, el óxido presenta un espesor uniforme, con una interfase metal-óxido lisa.
- 4ª)- En los cortes de probetas corroídas se observó la presencia de ampollas a lo largo de los límites de grano, tanto en el óxido como en el metal. No se conocen menciones anteriores sobre la existencia de estas ampollas en metal.
- 5ª)- El ataque intercrystalino, de acuerdo con las observaciones hechas es provocado por una acción mecánica conjunta del hidrógeno y el óxido en crecimiento.
- 6ª)- Hay una relación entre la orientación cristalina y el ataque intercrystalino. Se ha observado que las maclas y los límites con desorientaciones menores de 10 grados sufren muy poco ataque; las orientaciones se determinaron usando el método de las figuras de corrosión (Fig. 44). En cuanto al ataque de límite con mayores desorientaciones, aún no se conoce la relación.
- 7ª)- Como se sabe, las probetas al corroerse sufren deformaciones. En el presente trabajo no se ha hallado que cambios de dimensiones afecten el punto de iniciación del ataque acelerado.
- 8ª)- Se ensayó la adición de 100 partes por millón de níquel en aluminio puro, corroyendo a 200°C. No aparecen diferencias en la corrosión homogénea, respecto al aluminio puro. Se observa un retardo en la aparición del ataque acelerado, pero no se determinó la magnitud del mismo.
- 9ª)- Una deformación de un 50% por laminado en frío, en probetas de Al-100 ppm Ni, reduce a menos de la mitad la magnitud de la corrosión homogénea.
- 10ª)- La adición de 300 ppm de níquel al aluminio puro mejora notablemente la resistencia a la corrosión en agua a 200°C. El ataque intercrystalino, que está presente desde el comienzo de la corrosión se reduce apreciablemente. La aparición del ataque acelerado se retarda notablemente, aumentando en más de 20 veces la vida útil

del aluminio.

11º)- La adición del níquel, 300 ppm, reduce también en forma notable la magnitud de la corrosión homogénea. Este efecto no está previsto por teoría de Draley sobre la acción de las segundas fases (21.- 38.-)

12º)-En las probetas de aluminio con 300 ppm de níquel se observa la aparición de nódulos de ataque. Estos aparecen mucho antes que la corrosión acelerada. Parece ser que ni el ataque intercrystalino ni la aparición de los nódulos determinan la aparición del ataque acelerado, sino que esta etapa sería una intensificación de ta las formas de ataque. Esto muestra que es necesario un mayor conocimiento sobre el ataque acelerado de las aleaciones.

TABLA N° 1

DATOS DE CORROSION DE ALUMINIO PURO A 225°C

Tiempo horas	Probeta	Superficie cm ²	Aumento de peso g	Aumento de peso g/cm ²	Pérdida g	Pérdida g/cm ²	Aumento de dimensión %
0 (°)	N 137	14,49	0,0105	0,00072			0,0 a 0,3
0	N 159	12,82	0,0087	0,00068	0,0063	0,00049	0,0 a 0,3
0,5	N 143	13,47	0,0200	0,00148	0,0136	0,00101	0,3 a 0,4
0,5	N 150	13,10	0,0195	0,00149			0,0
1	N 172	12,88	0,0270	0,00209	0,0171	0,00133	0,3 a 0,6
1	N 173	12,77	0,0267	0,00209			0,3
1,5	N 135	14,47	0,0441	0,00305			0,0
1,5	N 152	12,73	0,0402	0,00315	0,0271	0,00213	0,0 a 0,4
2	N 169	12,78	0,0411	0,00321	0,0289	0,00226	0,6 a 0,7
2	N 171	12,95	0,0414	0,00320			0,3 a 0,6
2	N 154	12,44	0,0389	0,00312			0,3 a 0,7
2	N 155	12,53	0,0377	0,00301			0,0 a 0,7
3	N 184	12,63	0,0502	0,00397	0,0358	0,00283	1,3 a 1,7
3	N 185	12,67	0,0501	0,00395			1,0 a 1,3
4	N 186	12,41	0,0628	0,00506	0,0435	0,00350	1,0 a 1,3
4	N 187	12,63	0,0635	0,00503			1,0
4,5	N 177	13,12	0,0769	0,00586	0,0536	0,00408	1,0
4,5	N 181	13,63	0,0751	0,00551			0,3 a 0,6
6	N 192	12,53	0,0891	0,00711	0,0565	0,00451	1,2 a 1,3
6	N 194	12,54	0,0856	0,00683			1,3 a 1,5

(°): 0 horas, se toma el instante en el que la probeta llega a temperatura.

Pérdida: resultado del análisis con iodo-metanol.

TABLA Nº 2

DATOS DE CORROSION DE ALUMINIO PURO A 200°C

Tiempo	Probeta	Superficie	Aumento de peso	Aumento de peso	Pérdida	Pérdida	Aumento de dimensión
horas		cm ²	g	g/cm ²	g	g/cm ²	%
0	N 81	12,66	0,0015	0,00012	0,0007	0,00005	0,0
0	N 85	12,73	0,0012	0,00009			0,0 a 0,2
0	N 94	13,73	0,0021	0,00015			0,0 a 0,3
0	N 95	12,94	0,0026	0,00020			0,0
0	N 08	12,57	0,0031	0,00025	0,0013	0,00010	0,0
0	N 10	12,80	0,0031	0,00024			0,0
1	N 06	12,45	0,0090	0,00072			0,0
1	N 07	12,64	0,0086	0,00068			0,0
1,5	N 92	13,13	0,0112	0,00085			0,0
1,5	N 93	13,31	0,0116	0,00087	0,0075	0,00056	0,0
2	N 05	12,82	0,0123	0,00096	0,0073	0,00057	0,0
2	N 04	12,77	0,0126	0,00098			0,0 a 0,3
3	N 15	12,77	0,0208	0,00163			0,0 a 0,3
3	N 16	12,64	0,0200	0,00160			0,0 a 0,3
4	N 13	13,25	0,0255	0,00192			0,0 a 0,3
4	N 14	12,02	0,0243	0,00202	0,0158	0,00131	0,0 a 0,3
6	N 102	12,99	0,0441	0,00339	0,0310	0,00238	
6	N 103	12,85	0,0437	0,00340			0,0
8	N 72	13,35	0,0537	0,00402	0,0380	0,00285	0,0 a 0,3
8	N 75	13,31	0,0538	0,00404			0,3 a 0,7
10	N 138	14,30	0,0583	0,00407			1,0
10	N 161	12,84	0,0523	0,00407	0,0383	0,00298	0,7 a 1,0
14	N 141	14,16	0,0614	0,00433			1,0 a 1,7
14	N 163	12,82	0,0576	0,00449	0,0395	0,00308	0,7
16	N 60	13,06	0,0547	0,00419			0,7 a 0,8
16	N 76	12,80	0,0512	0,00400	0,0367	0,00287	0,7
18	N 66	13,21	0,0765	0,00579	0,0545	0,00412	0,7 a 0,8
18	N 68	13,19	0,0777	0,00589			1,0 a 1,3
22	N 108	13,40	0,0749	0,00559	0,0496	0,00370	
22	N 111	14,43	0,0794	0,00550			1,2 a 1,3
24	N 284	12,90	0,1176	0,00911			1,9
26	N 88	13,73	0,1130	0,00823			1,8
26	N 89	12,91	0,1117	0,00865	0,0716	0,00554	1,8

TABLA N^o 3Datos de corrosión de aluminio puro a 175°C

Tiempo	Probeta	Superficie	Aumento de peso	Aumento de peso	Pérdida	Pérdida	Aumento de dimensión
horas		cm ²	g	g/cm ²	g	g/cm ²	%
8	N 212	12,91	0,0168	0,00130			
8	N 228	12,76	0,0174	0,00136			0,0
32	N 210	12,75	0,0531	0,00416			
32	N 220	12,62	0,0509	0,00403			
48	N 200	12,75	0,0529	0,00415			0,3 a 0,7
48	N 201	12,89	0,0536	0,00416			0,7
64	N 214	13,09	0,0538	0,00411			0,6 a 1,0
64	N 215	12,31	0,0531	0,00431			0,5 a 1,0
72	N 204	13,09	0,0533	0,00407			0,2 a 0,5
72	N 208	12,48	0,0528	0,00423			0,5 a 0,7
190	N 218	13,35	0,0733	0,00549			2,3
192 (e)	M 23	14,16	0,0978	0,00690			1,0 a 1,3
195 (e)	M 22	14,11	0,0983	0,00696			1,3

(e): probetas de 2,0 milímetros de espesor.

TABLA N° 4 a

DATOS DE CORROSION DE ALUMINIO CON 300 ppm DE NIQUEL A 200°C

Tiempo	Probeta	Superficie	Aumento de peso	Aumento de peso
horas		cm ²	g	g/cm ²
0	0 4	12,57	0,0029	0,00023
0	0 11	12,85	0,0036	0,00028
3	0 3	13,05	0,0052	0,00039
3	0 18	12,71	0,0054	0,00042
24	0 12	12,88	0,0101	0,00078
24	0 16	12,81	0,0096	0,00075
48	0 17	13,20	0,0099	0,00075
48	0 20	13,12	0,0105	0,00077
168	0 7	12,83	0,0120	0,00093
168	0 19	12,92	0,0108	0,00083
336	0 5	13,05	0,0116	0,00089
336	0 8	12,88	0,0125	0,00097

TABLA N° 4 b

DATOS DE CORROSION DE ALUMINIO CON 100 ppm DE NIQUEL A 200°C

Tiempo	Probeta	Superficie	Aumento de peso	Aumento de peso	Tratamiento	Aumento de dimensión
horas		cm ²	g	g/cm ²		%
3	R 25	12,75	0,0280	0,00219	Recocida	0,3
3	R 26	12,74	0,0285	0,00224	Recocida	0,0 a 0,3
8	R 29	12,64	0,0443	0,00350	Recocida	
8	R 30	12,83	0,0424	0,00330	Recocida	0,0 a 0,3
27½	R 23	12,08	0,0287	0,00237	Deformada 50%	0,0 a 0,3
27½	R 22	12,38	0,0570	0,00560	Recocida	0,6
29	R 24	12,44	0,0359	0,00288	Deformada 50%	0,3
29	R 28	12,53	0,0810	0,00646	Recocida	0,6
48	R 43	12,14	0,0310	0,00255	Deformada 50%	0,0
48	R 44	12,82	0,0679	0,00529	Recocida	0,6

TABLA Nº 5Datos de corrosión de aluminio puro a 200°C. Probetas de 0,5 y 2 mm.

Tiempo	Probeta	Superficie	Aumento de peso	Aumento de peso	Aumento de dimensión
horas		cm ²	g	g/cm ²	%
3½	M 12	13,52	0,0172	0,00127	
3½	L 05	12,24	0,0158	0,00129	0,0
6	M 15	13,65	0,0453	0,00331	
6	L 12	12,58	0,0454	0,00360	1,0
12	M 18	13,56	0,0752	0,00554	0,3
12	L 11	12,69	0,0716	0,00564	2,3 a 2,6
24	M 11	14,08	0,1103	0,00783	0,7 a 1,0
24	L 07	12,45	0,0953	0,00765	3,7

NOTA: L corresponde a probetas de 0,5 mm y M a probetas de 2 mm.-

TABLA Nº 6

ESPESORES DE OXIDO EN ALUMINIO PURO CORROIDO A 225°C

Tiempo horas	Probeta	Lecturas de espesores (micrones)					Promedio
0	N 137	5 5	5 5	5	5	5	5
0,5	N 150	10 10 10	10 10	10 9,5	10 12,5	10	10,1
1	N 173	17,5 15	15	15	15	15	15,4
1,5	N 135	21,25 17,5 22,5	20 17,5 21,25	20 22,5 18,75	20 20 22,5	12,5 22,5 20	19,9
2	N 154	21,25 20	17,5 20	21,25 20	17,5 21,25	20	19,86
3	N 185	25 25	22,5 22,5	27,5 27,5	27,5 15	27,5 25	24,5
4	N 187	32,5 35 35	37,5 37,5 30	35 37,5 25	35 37,5 32,5	30 35 22,5	33,2
4,5	N 181	37,5 32,5 35 27,5	25 25 37,5	25 30,5 30	40 32,5 30	37,5 35 35	32,2
6	N 194	30 37,5 45	45 35 42,5	40 37,5 47,5	45 42,5	37,5 40	40,4

TABLA N° 7

ESPEORES DE OXIDO EN ALUMINIO PURO CORROIDO A 200°C

Tiempo horas	Probeta	Lecturas de espesores (micrones)					Promedio
1	N 06	5,75	5	5,5	5	5	5,0
		5	4,5	4,5	4,5	5	
		5	5	5	5	5	
		5	5				
3	N 16	10	10,75	11,25	11,25	12,5	11,0
		11,25	10	11,25	10	11,25	
		10	11,25	11,25	10	12,5	
4	N 13	12,5	10	8,75	10	10	11,0
		10	11,25	10	12,5	12,5	
		11,25	11,25	11,25	11,25	11,25	
		12,5	12,5	10	10		
6	N 103	22,5	20	22,5	21,5	22,5	22,6
		22,5	25	22,5	23,75	22,5	
		25	22,5	23,75	26,25	22,5	
		17,5	22,5	20	25		
8	N 75	23,75	17,5	20	27,5	25	
		23,75	22,5	17,5	22,5	22,5	
		25	23,75	25	22,5	23,75	
		28,75	23,75	28,75			
10	N 138	25	25	17,5	22,5	27,5	23,2
		26,25	25	27,5	25	22,5	
		27,5	17,5	22,5	27,5	22,5	
		12,5	20	22,5	25	25	
		20	20	27,5			
16	N 60	23,75	22,5	25	23,75	26,25	23,2
		22,5	27,5	27,5	17,5	26,25	
		26,25	20	22,5	17,5	17,5	
		27,5	17,5	20	27,5	22,5	
		25					
18	N 68	37,5	35	42,5	35	42,5	36,6
		35	37,5	42,5	42,5	25	
		35	40	40	37,5	40	
		40	27,5	32,5	37,5	40	
		25	37,5	37,5	32,5		
26	N 88	50	47,5	40	45	45	40,6
		50	32,5	25	50	31,25	
		37,5	45	37,5	30	30	
		50	37,5	32,5	47,5	32,5	
		42,5	37,5	40	42,5	42,5	
		47,5	37,5	45	50	32,5	
		35	40	37,5	40	42,5	
		42,5	42,5	40			
24	M 03 (prob de 2mm)	55	60	47,5	52,5	50	49,5
		47,5	45	40	47,5	47,5	
		50					

TABLA N° 8

ESPEORES DE OXIDO EN ALUMINIO PURO CORROIDO A 175°C

Tiempo horas	Probeta	Lecturas de espesores (micrones)					Promedio
8	N 212	10 7,5	10 10	10 10	7,5 10	7,5	92
32	N 210	30 25 25	30 31 25	27,5 27,5	27,5 30	27,5 30	28,0
72	N 203	32,5 27,5	32,5 32,5	27,5 30	22,5 27,5	30	29,1
190	N 223	85 85 55	82,5 85 55	80 62,5 57,5	82,5 75	55 77,5	72,1

TABLA N° 9

ESP. DE OXIDO EN ALUMINIO CON 300 ppm DE NIQUEL CORROIDO A 200°C

Tiempo horas	Probeta	Lecturas de espesores (micrones)					Promedio
24	0-12	3,75 4,4	5 5	6,25	5	3,75	4,7
168	0-7	5	6,25	5	5	3,75	5,0
336	0-8 (°)	5	5	6,25	7,5	5	5,7

(°): El espesor es irregular

TABLA Nº 10

PENETRACION INTERCRISTALINA EN ALUMINIO PURO CORROIDO A 225°C

Tiempo horas	Probeta	Lecturas de penetración intercrystalina (micrones)								
0	N 137	12,5	15,0	15,0	17,5	20,0	20,0	25,0	27,5	37,5
		15,0	15,0	17,5	20,0	20,0	25,0	25,0	37,5	
		15,0								
0,5	N 150	10,0	15,0	22,5	27,5	30,0	45,0	50,0	55,0	
		10,0	17,5	25,0	27,5	30,0	47,5	50,0	57,5	
		12,5	22,5	25,0	27,5	42,5	47,5	52,5	60,0	
1	N 173	17,5	55,0	57,5	65,0	65,0	72,5	87,5	100,0	
		25,0	55,0	65,0	65,0	72,5	75,0	87,5	112,5	
		25,0	57,5	65,0	65,0	72,5	77,5	90,0	125,0	
1,5	N 135	35,0	67,5	75,0	102,5	107,5	120,0	135,0	150,0	165,0
		45,0	67,0	80,0	102,5	112,5	125,0	137,5	152,5	175,0
		55,0	67,5	87,5	107,5	117,5	132,5	142,5	162,5	222,5
		67,5	72,5	92,5						
2	N 154	37,5	60,0	85,0	97,5	100,0	112,5	120,0	130,0	175,0
		47,5	72,5	87,5	100,0	100,0	112,5	127,5	140,0	175,0
		50,0	80,0	95,0						
3	N 185	25,0	42,5	80,0	100,0	122,5	125,0	147,5	160,0	175,0
		30,0	47,5	80,0	100,0	125,0	130,0	147,5	162,5	175,0
		32,5	67,5	85,0	100,0	125,0	135,0	152,5	172,5	182,5
		42,5	75,0	95,0	115,0	125,0	142,5	155,0	175,0	212,5
4	N 187	25,0	115,0	140,0	165,0	175,0	225,0	235,0	260,0	275,0
		60,0	115,0	145,0	175,0	190,0	225,0	250,0	260,0	285,0
		100,0	125,0	160,0	175,0	195,0	230,0	255,0	265,0	315,0
		105,0	130,0	160,0	175,0	225,0	230,0			
4,5	N 181	50	125	165	180	220	225	245	315	360
		60	140	165	195	225	240	260	325	365
		70	150	175	200	225	240	275	340	455
		105	155							
6	N 194	25	65	140	225	240	265	300	335	370
		25	75	150	230	250	275	300	350	375
		35	85	150	235	260	295	325	370	420
		40	135	185						

TABLA Nº 11

PENETRACION INTERCRISTALINA EN ALUMINIO PURO CORROIDO A 200°C

Tiempo horas	Probeta	Lecturas de penetración intercrystalina (micrones)								
1	N 06	12,5	20,0	20,0	23,75	25,0	27,5	30,0	32,5	42,5
		15,0	20,0	20,0	25,0	25,0	30,0	30,0	35,0	45,0
		17,5	20,0	22,5	25,0	27,5	30,0	32,5	37,5	
3	N 16	12,5	17,5	20,0	25,0	30,0	35,0	72,5	87,5	100
		15,0	20,0	23,75	25,0	30,0	65,0	75,0	90	110
		15,0	20,0	25,0						
4	N 13	10,0	25,0	30,0	37,5	50,0	52,5	57,5	75,0	100,0
		15,0	27,5	35,0	40,0	50,0	55,0	60,0	80,0	100,0
		22,5	30,0	37,5	42,5	50,0	57,5	72,5	95,0	105,0
		25,0	30,0	37,5	42,5	50,0	57,5	75,0	97,5	
6	N 103	7,5	30,0	62,5	100,0	132,5	150,0	190,0	200,0	215,0
		10,0	42,5	65,0	105,0	135,0	155,0	200,0	205,0	225,0
		12,5	55,0	67,5	115,0	137,5	157,0	200,0	207,5	235,0
		15,0	55,0	70,0	125,0	137,5	175,0	200,0	212,5	257,5
		25,0	55,0	92,5	125,0	145,0	182,5			
8	N 75	15,0	42,5	105,0	125,0	150,0	205,0	217,5	230,0	247,5
		20,0	50,0	107,5	125,0	152,5	210,0	220,0	235,0	255,0
		22,5	75,0	112,5	125,0	162,5	212,5	220,0	237,5	282,5
		25,0	85,0	112,5	147,5	175,0	212,5	225,0	237,5	337,5
		32,5	87,5	112,5	150,0	175,0	217,5	230,0	245,0	
10	N 138	15,0	50,0	77,5	125,0	150,0	197,5	225,0	257,5	310,0
		25,0	55,0	90,0	125,0	150,0	200,0	227,5	262,5	337,5
		27,5	57,5	102,5	132,5	155,0	212,5	230,0	267,5	350,0
		37,5	65,0	107,5	135,0	175,0	212,5	255,0	300,0	360,0
		50,0	75,0	125,0	140,0	175,0	222,5			
16	N 60	15	30	80	145	190	225	270	300	365
		15	40	85	150	190	225	275	330	395
		15	45	115	150	200	225	280	335	400
		15	45	120	165	200	230	280	335	435
		25	55	135	165	200	230	290	350	445
		25	60	135	185	200	250	295	360	450
		25	75	135	185	215	250	300	365	470
		25								
18	N 68	15	65	135	180	280	325	350	pasante	pas.
		25	85	145	230	285	340	365	"	"
		30	100	175	250	290	350	470	"	"
		35	100	175	275	300	350	475	"	"
		40	125	175	275	305				
26	N 88	25	75	130	200	250	350	pasante	pas.	pas.
		40	75	135	220	275	370	"	"	"
		40	75	140	225	285	375	"	"	"
		50	85	150	225	295	420	"	"	"
		50	90	160	225	305	465	"	"	"
		65	100	160	230	320	475	"	"	"
		65	110	175	235	350	pasante	"	"	"
		75	120	200	235	350	"	"	"	"
		75	130							
24	M 03 (2 mm)	20	130	135	205	315	380	480	535	600
		50	135	200	295	375	450	520	590	

TABLA N° 12

FENETRACION INTERCRISTALINA EN ALUMINIO PURO CORROIDO A 175°C

Tiempo horas	Probeta	Lecturas de penetración intercrystalina (micrones)								
8	N 212	20	45	45	55	55	85	115	135	150
		30	45	50	55	75	90	120	135	160
		35	45	50	55	85	90	125	150	165
		45								
32	N 210	20	55	95	195	305	335	400	525	pasante
		20	95	100	295	320	350	445	535	"
		25	95	120	295	320	380	480		
72	N 208	20	250	335	370	400	pasante	pasante	pasante	pasante
		70	260	350	400	430	"	"	"	"
		90	330	365	400	pasante	"			

TABLA N° 13

PEN. INETR. EN ALUMINIO CON 300 ppm DE NIQUEL CORROIDO A 200°C.

Tiempo horas	Probeta	Lecturas de penetración intercrystalina (micrones)								
24	0-12	7,5	15,0	25,0	25,0	27,5	35,5	37,5	42,5	52,5
		7,5	17,5	25,0	25,0	32,5	37,5	40,0	42,5	57,5
		15,0	22,5	25,0	32,5					
168	0-7	15,0	20,0	25,0	27,5	32,5	37,5	47,5	57,5	72,5
		17,5	22,5	25,0	30,0					
336	0-8	12,5	20,0	25,0	25,0	32,5	37,5	50,0	55,0	62,5
		15,0	22,5	25,0	27,5	37,5	40,0	50,0	62,5	

TABLA N° 14

RELACION ENTRE ESPESORES DE OXIDO Y PENETRACION MAXIMA

Ensayo	Tiempo horas	Probeta	Espesor mic,	Penetración máx. (mic.)	<u>penetración</u> espesor
225°C	0	N 137	5	31,9	6,4
Al puro	0,5	N 150	10,1	55	5,4
1 mm	1	N 173	15,4	103	6,7
espesor	1,5	N 135	19,9	171,2	8,6
de	2	N 154	19,9	155	7,8
probeta	3	N 185	24,5	179,3	7,3
	4	N 187	33,2	273,5	8,2
	4,5	N 181	32,2	360	11,1
	6	N 194	40,4	370	9,2
200°C	1	N 06	5,0	38,5	7,7
Al puro	3	N 16	11,0	96,8	8,8
(1 mm)	4	N 13	11,0	93,2	8,5
	6	N 103	22,6	219,7	9,7
	8	N 75	23,2	256,4	10,9
	10	N 138	23,2	305,6	13,1
	16	N 60	23,2	387,3	16,6
200°C	24	M 03	49,3	516,2	11,4
(2 mm)					
175°C	8	N 212	9,2	149,1	16,2
(1 mm)					

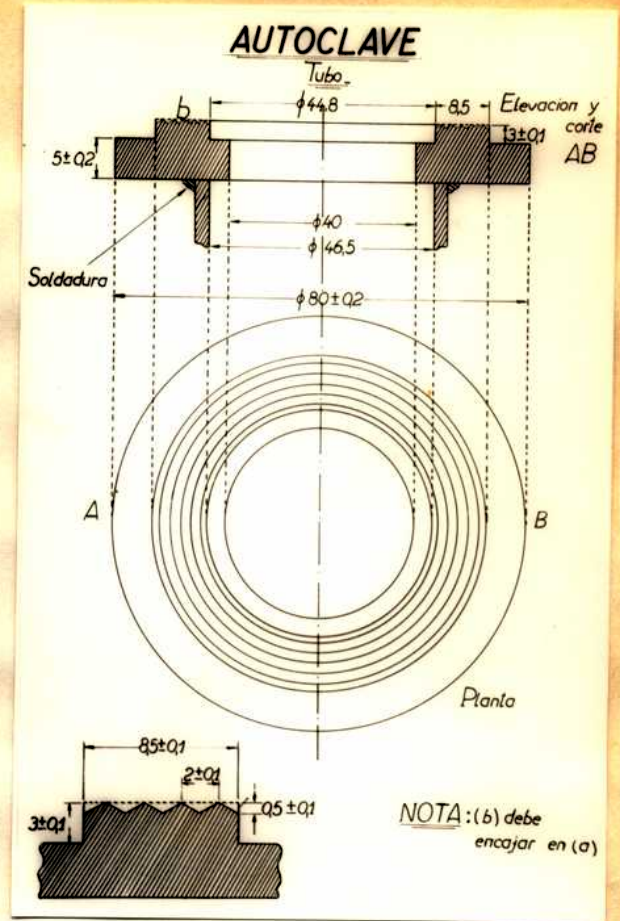
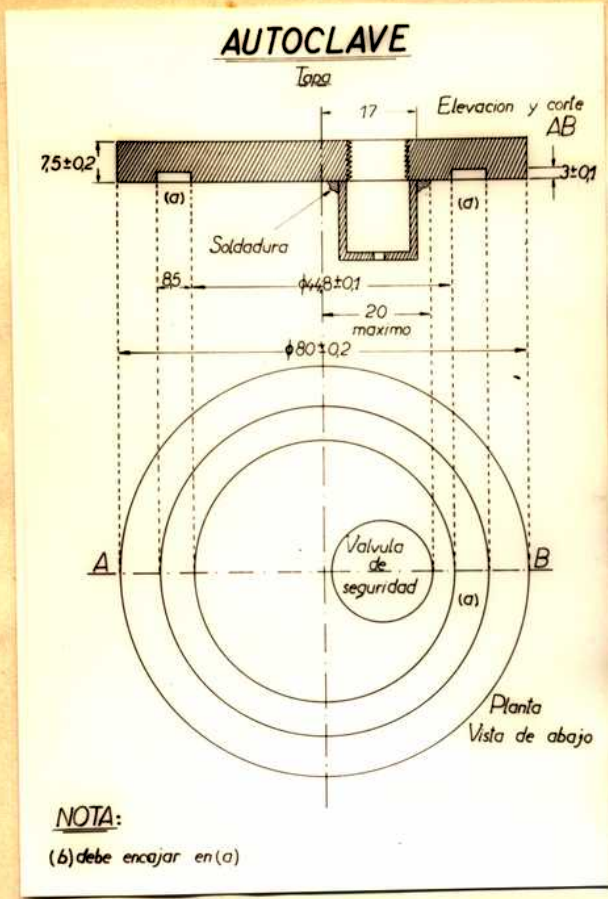


Fig.1-Tapas de las autoclaves.

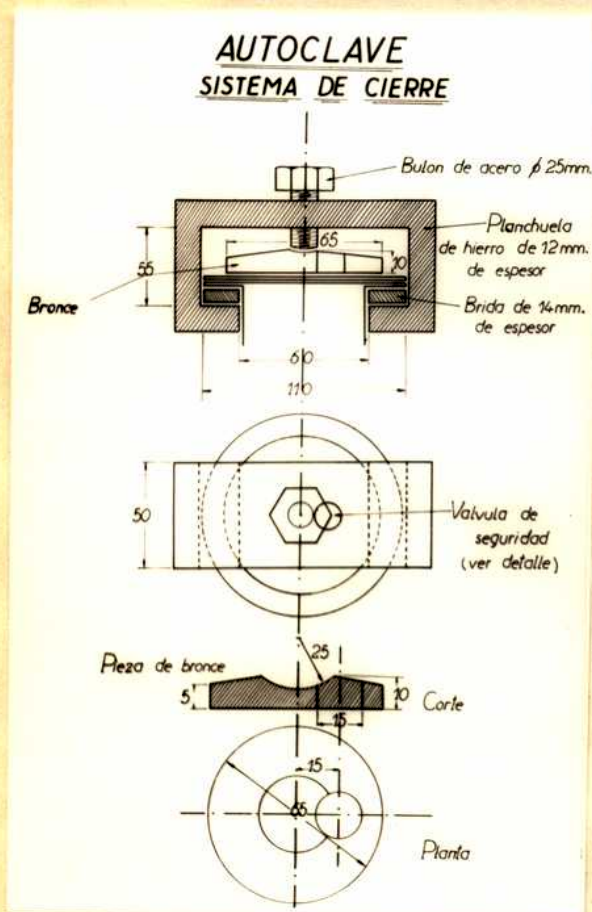


Fig.2-Sistema de cierre de las autoclaves

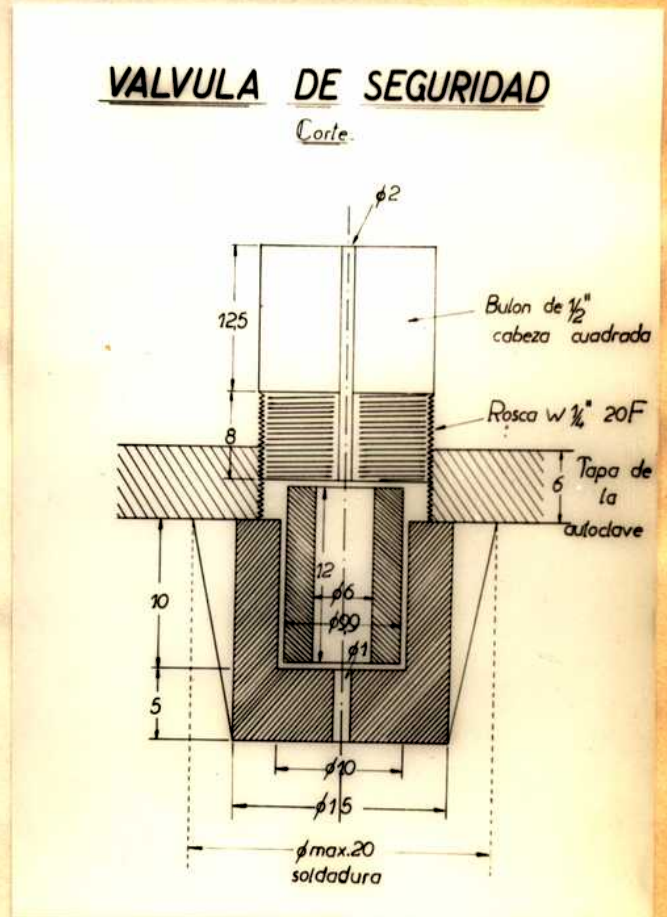


Fig.3-Válvula de seguridad de las autoclaves

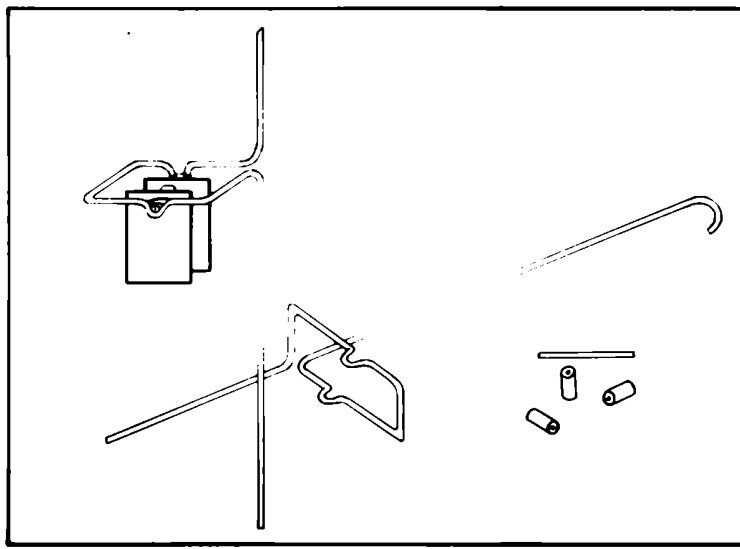
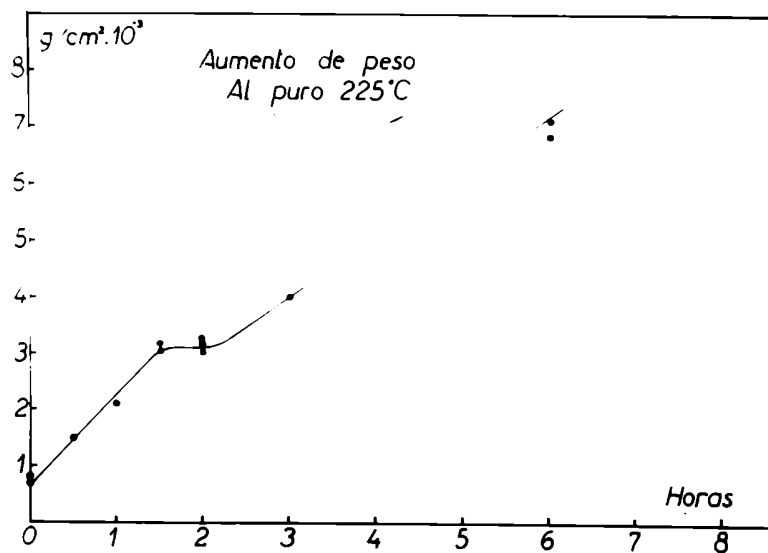


Fig.4-Sistema de suspensión de las probetas



Fig,5-Aumento de peso de aluminio puro en agua destilada, a 225°C.

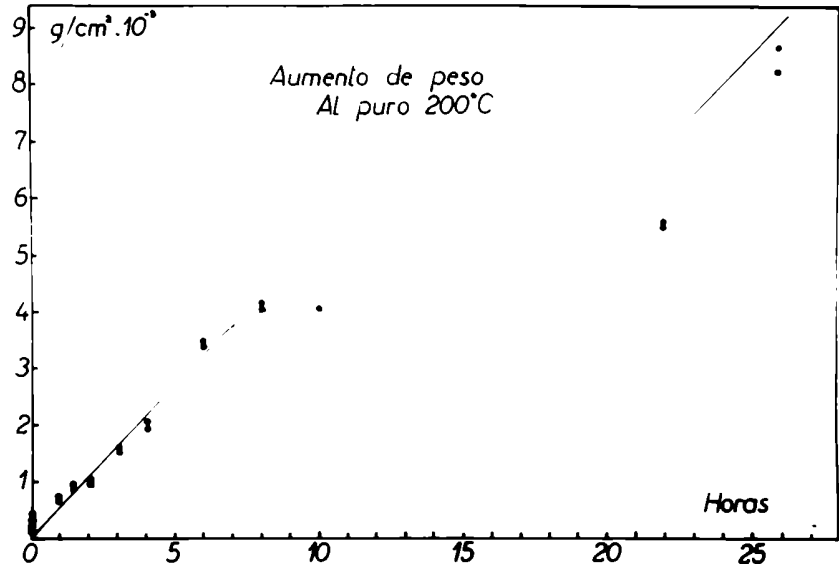


Fig.6-Aumento de peso de aluminio puro en agua destilada, a 200°C.

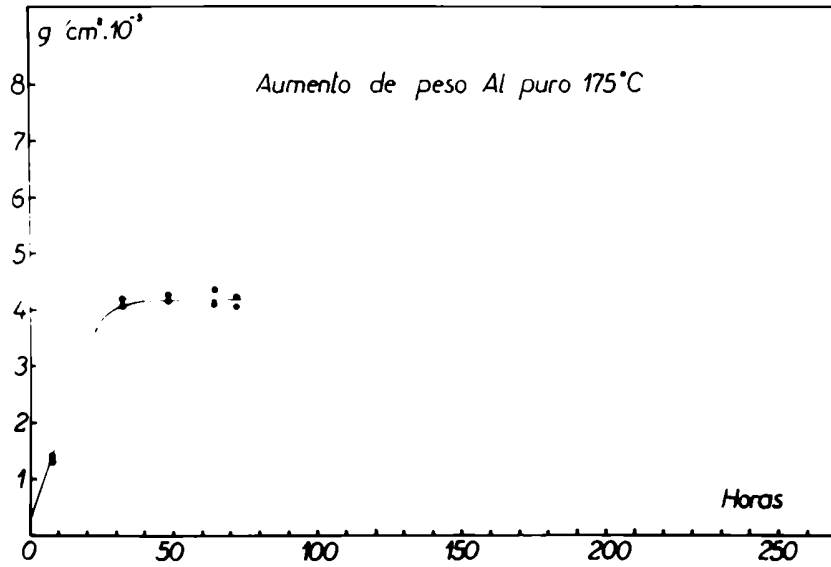


Fig.7-Aumento de peso de aluminio puro en agua destilada, a 175°C.

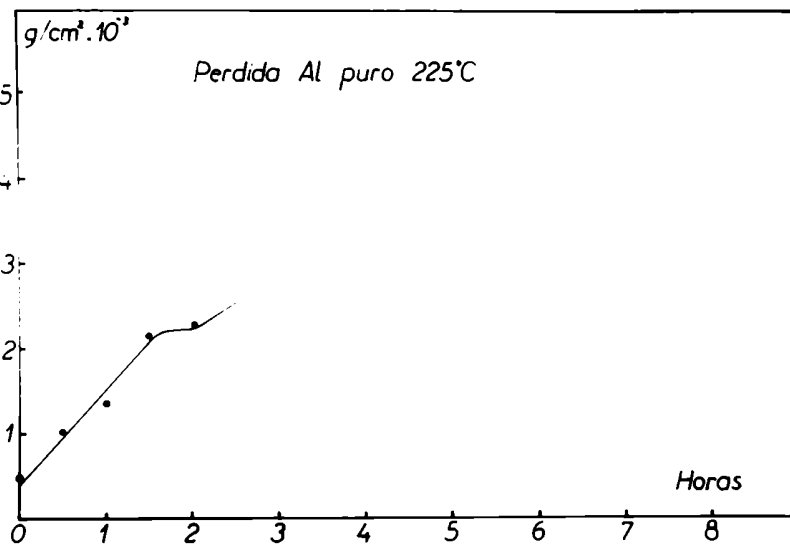


Fig.8-Perdida de aluminio puro corroído en agua destilada, a 225°C.

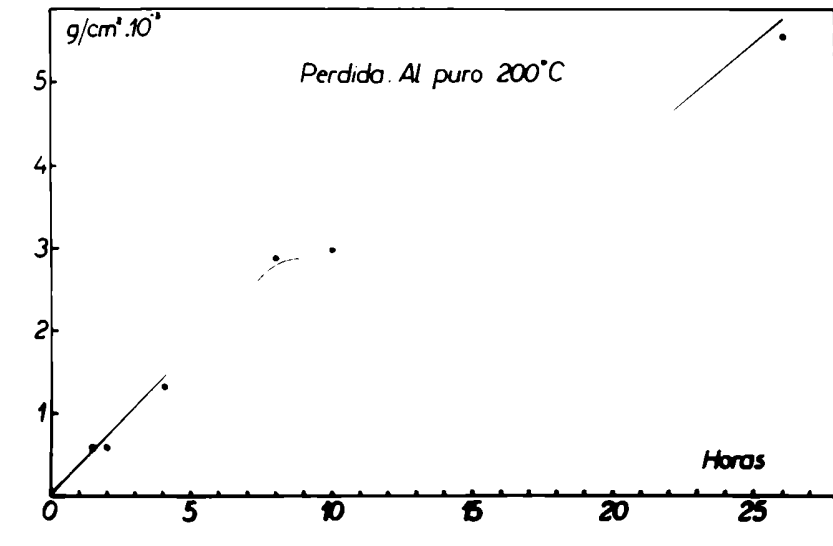


Fig. 9-Pérdida de aluminio puro corroído en agua destilada, a 200°C.

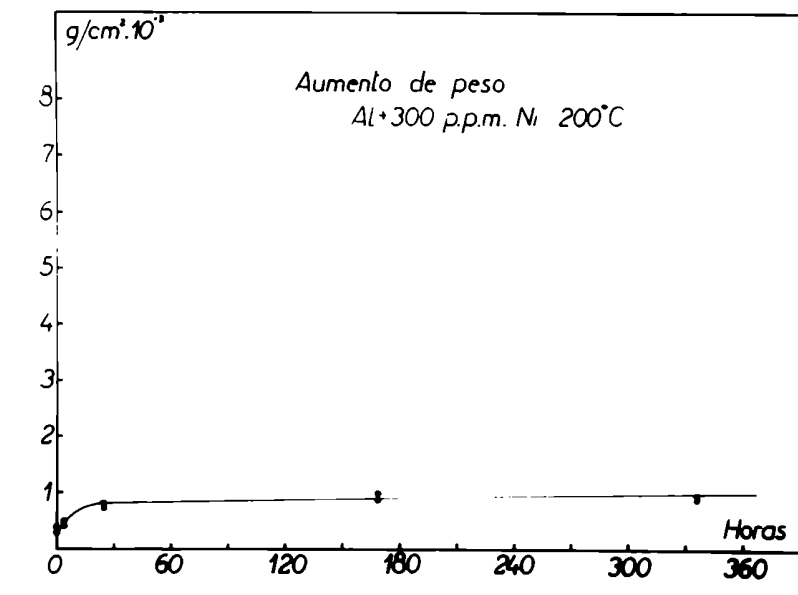


Fig. 10-Aumento de peso en Al-300 ppm Ni en agua destilada a 200°C.

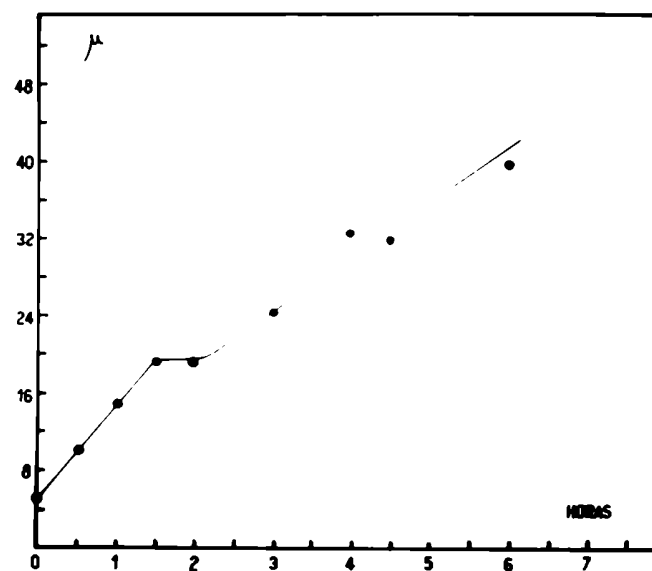


Fig. 11-Espesores de óxido del aluminio puro en agua destilada, a 225°C.

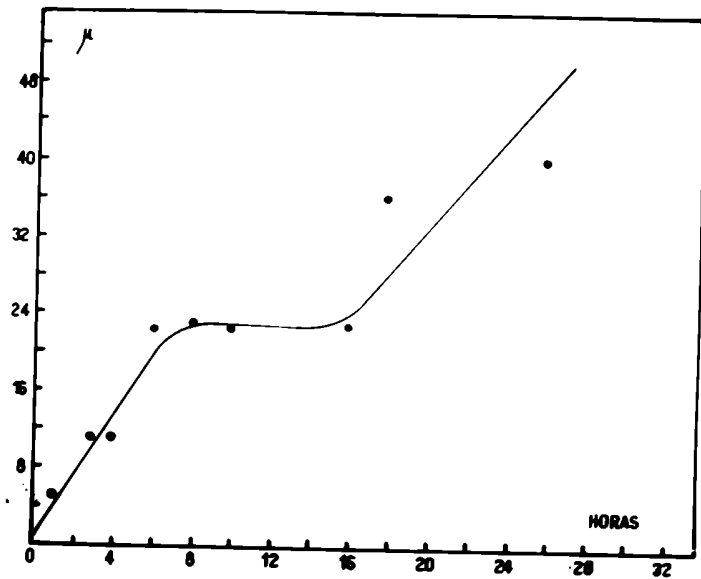


Fig.12-Espesores de óxido del aluminio puro en agua destilada, a 200°C.

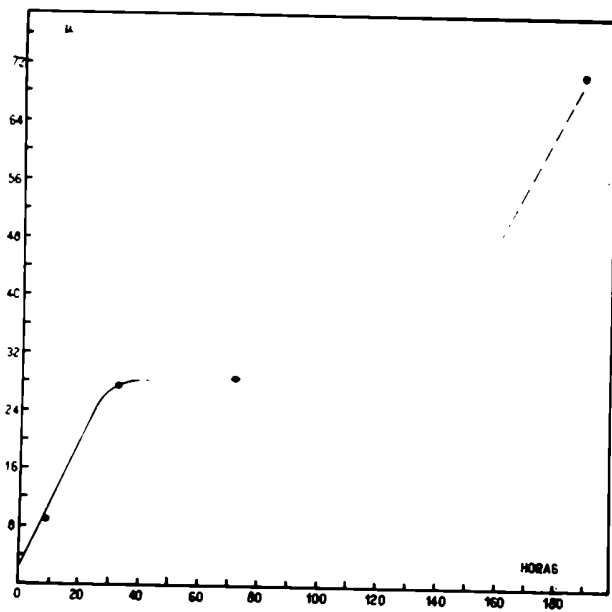


Fig.13-Espesores de óxido del aluminio puro en agua destilada, a 175°C.

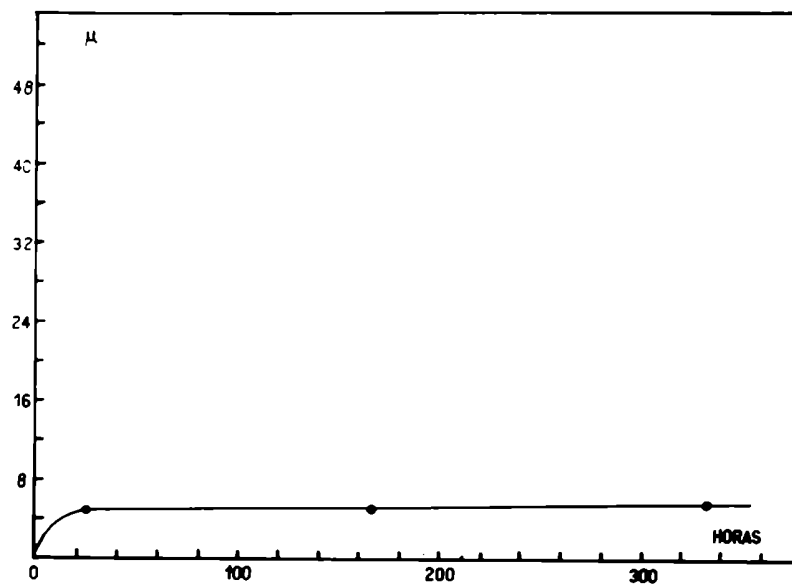


Fig.14-Espesores de óxido del aluminio con 300 ppm de Ni, en agua destilada a 200°C.

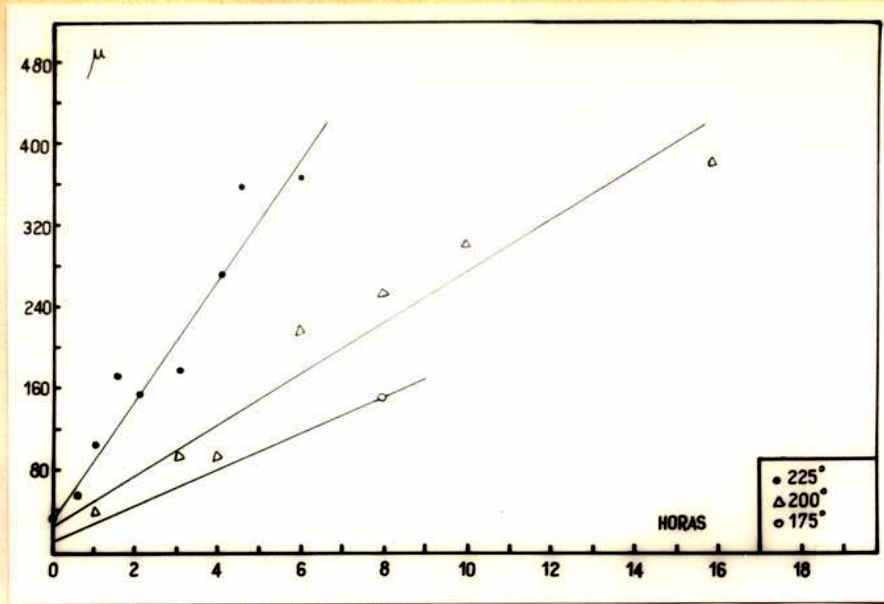


Fig.15-Penetración intercrystalina máxima vs.tiempo, para aluminio puro, en agua destilada a varias temperaturas.

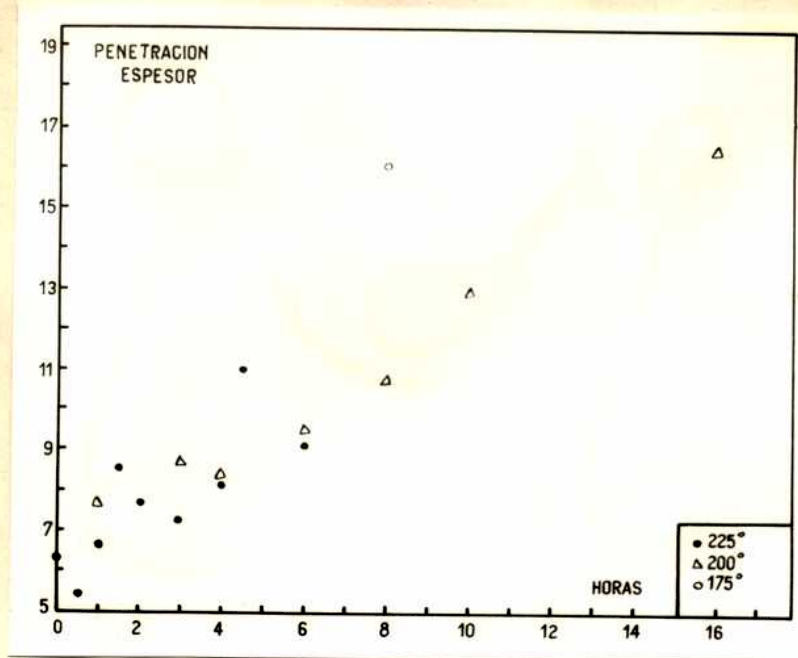


Fig.16-Relación: penetración máxima/espesor de óxido vs. tiempo.

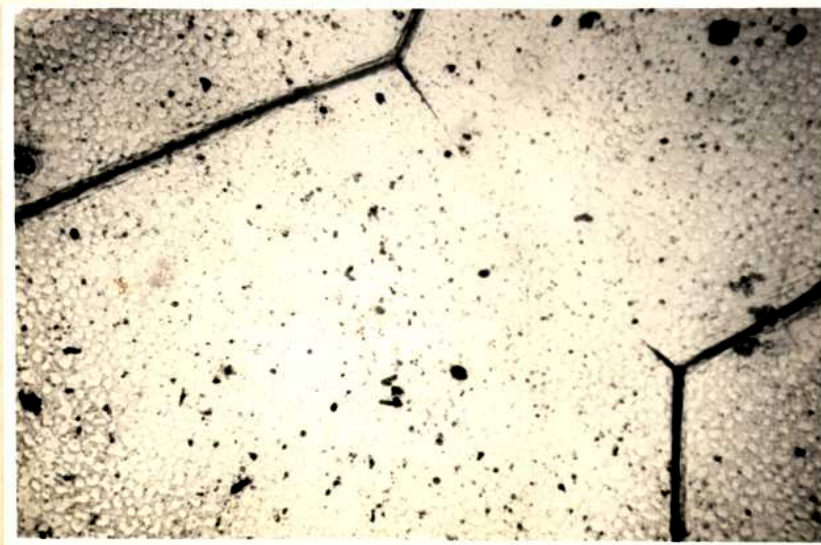


Fig.17-Probeta N 137, corroída 0 hs. a 225°C (100X).

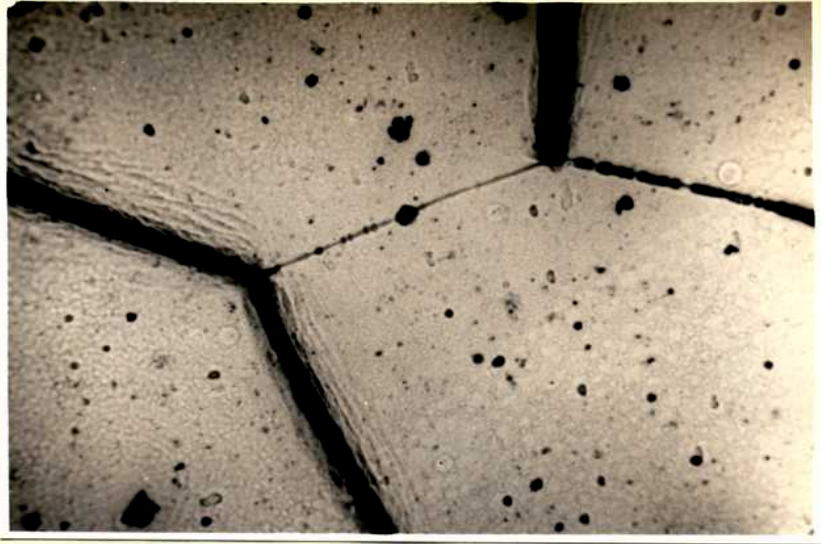


Fig.18-Prob. N 150, corr. 0,5 hs. a 225°C. Arriba al centro: límite muy poco atacado. Arriba derecha: límite con ataque punteado. Centro e izquierda: Límites muy atacados con borde escalonado. (100X)

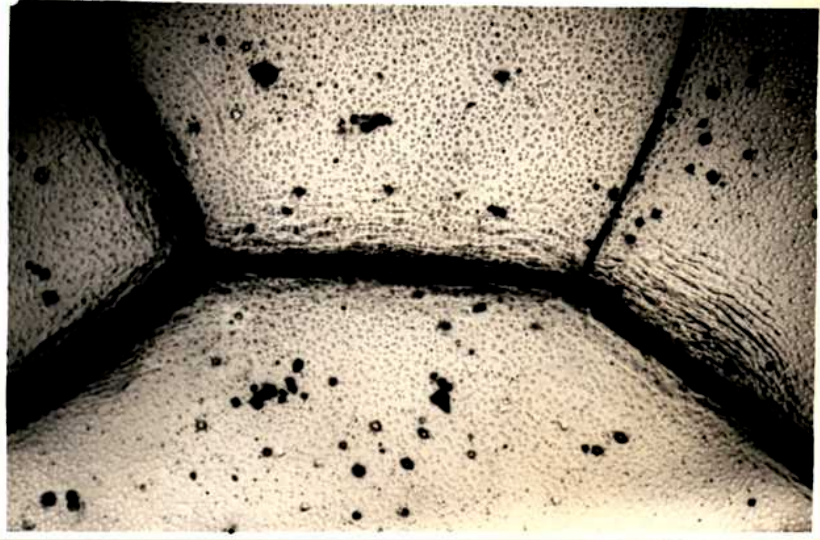


Fig.19-Prob. N 173, corr. 1 hs. a 225°C. Arriba derecha: Límite con ataque punteado. Los restantes son límites muy atacados con borde escalonado. (100X).

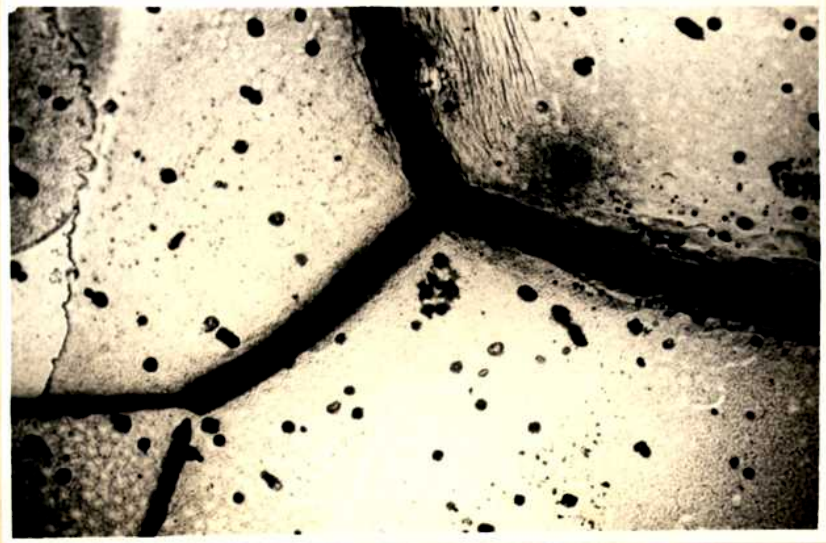


Fig.20-Prob. N 135, corr. 1,5 hs. a 225°C. (100X).



Fig.21-Prob. N 154, corr. 2 hs. a 225°C.(100X).

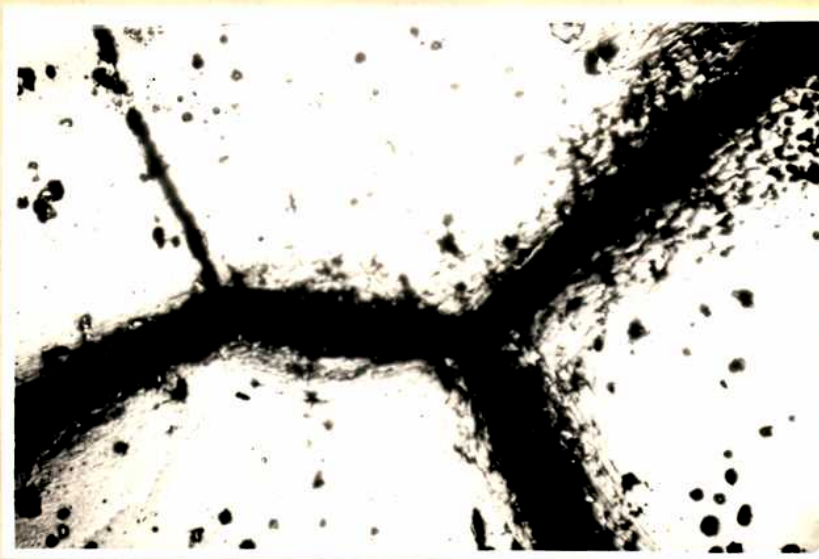


Fig.22-Prob. N 185, corr. 3 hs. a 225°C.Arriba, derecha se observa el picado denso que acompaña al ataque acelerado.(100X).



Fig.23-Prob. N 187, corr. 4 hs. a 225°C.Centro: límite muy atacado, de borde liso.La flecha indica una escama de óxido a punto de desprenderse.(100X).



Fig.24-Prob. N 181, corr. 4,5 hs. a 225°C.
(100X).

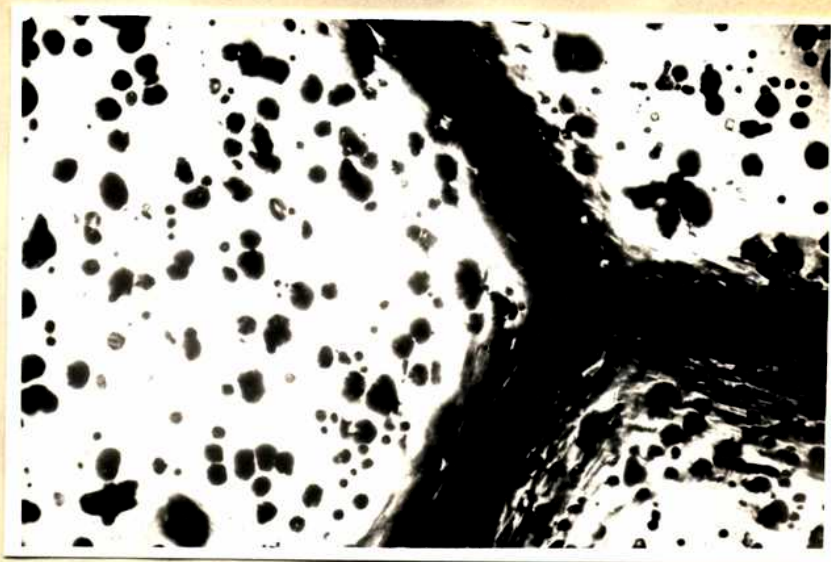


Fig.25-Prob. N 194, corr. 6 hs. a 225°C.
(100X).

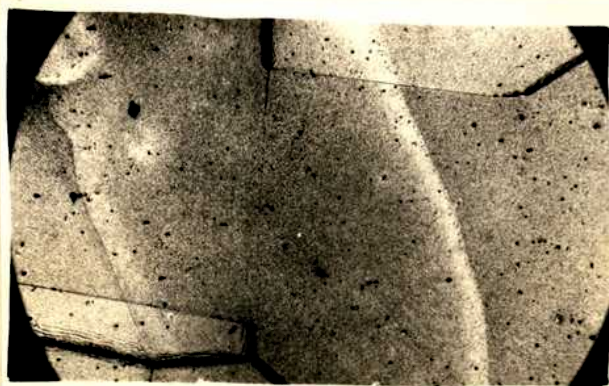


Fig.26-Prob. N 04, corr. 2 hs. a 200°C.
Ataque de un límite de macla. (100X).

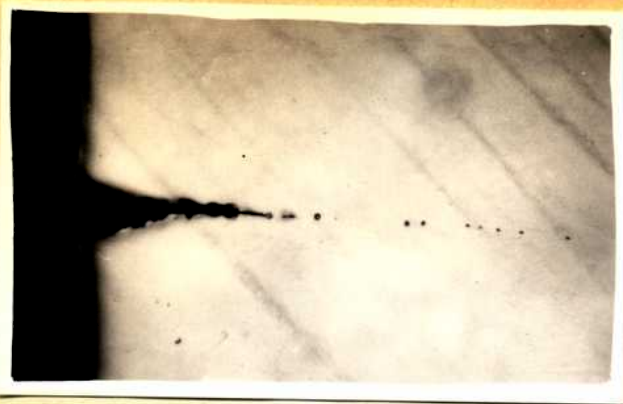


Fig.27(a)-Prob.N 138, corr.10 hs. a 200°C. Burbujas a lo largo de un límite de grano. (250X).



Fig.27(b)-Prob.N 89, corr.26 hs. a 200°C. Burbujas a lo largo de un límite de grano. (100X).



Fig.28-Prob.N 68, corr. 18 hs. a 200°C. Rajaduras del óxido a lo largo del límite de grano, (pulido mecánico) (60X).

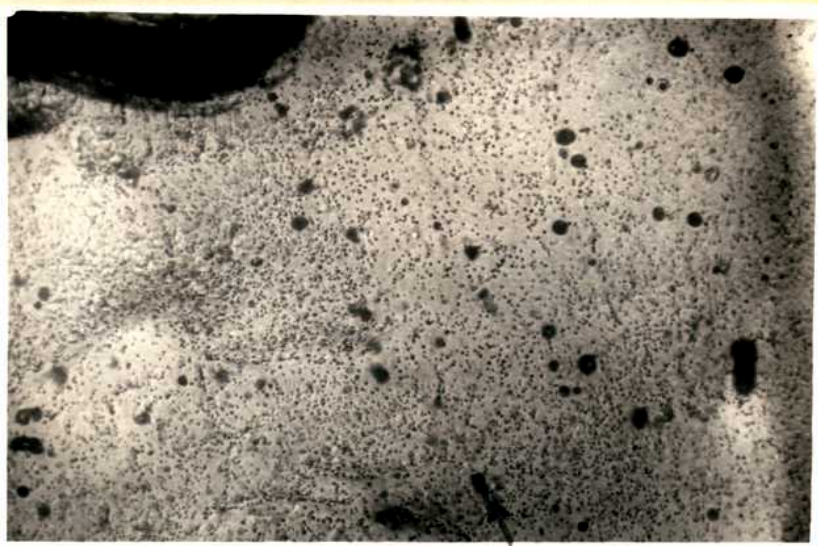


Fig.29-Prob.N 64, corr. aprox. 6 hs. a 200°C. Límite muy poco atacado. Se une arriba con dos límites muy atacados. (150X).

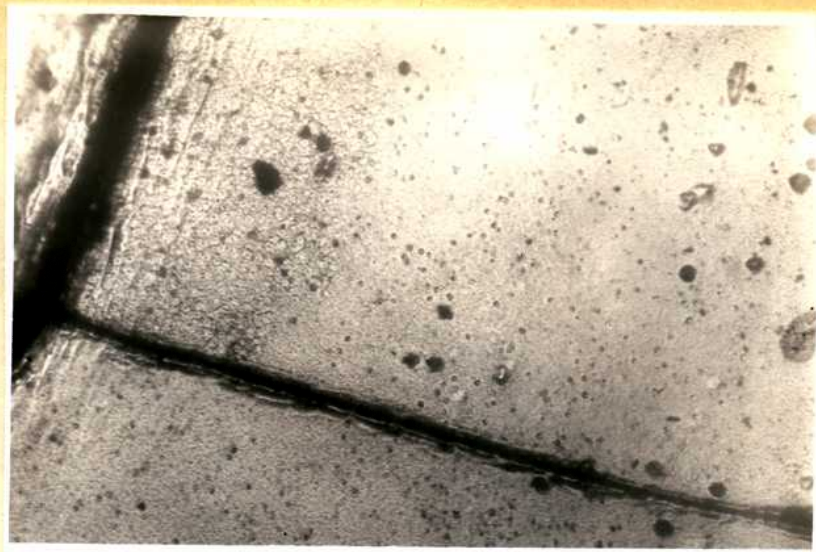


Fig.30-Prob.(id.fig.29).Límite con ataque intermedio entre los límites punteados y muy atacados. (150X).

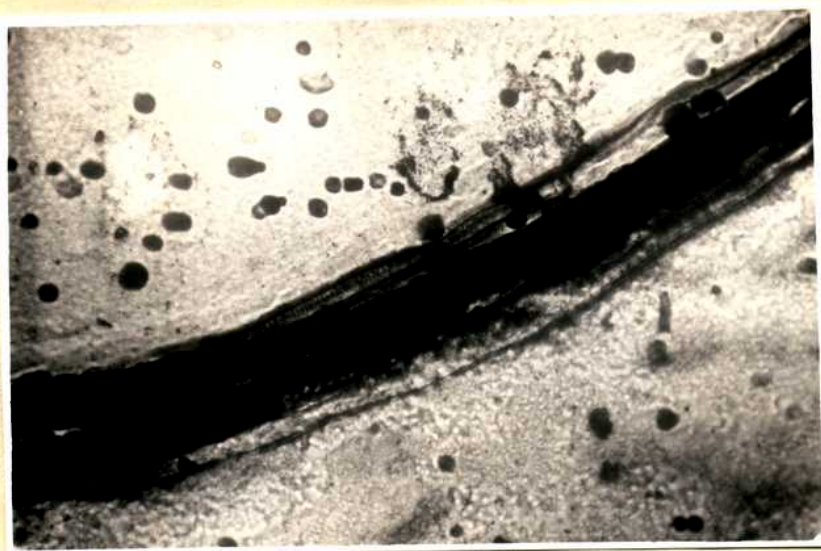


Fig.31-Prob.(id.fig.29)Límite muy atacado de borde liso.(150X).

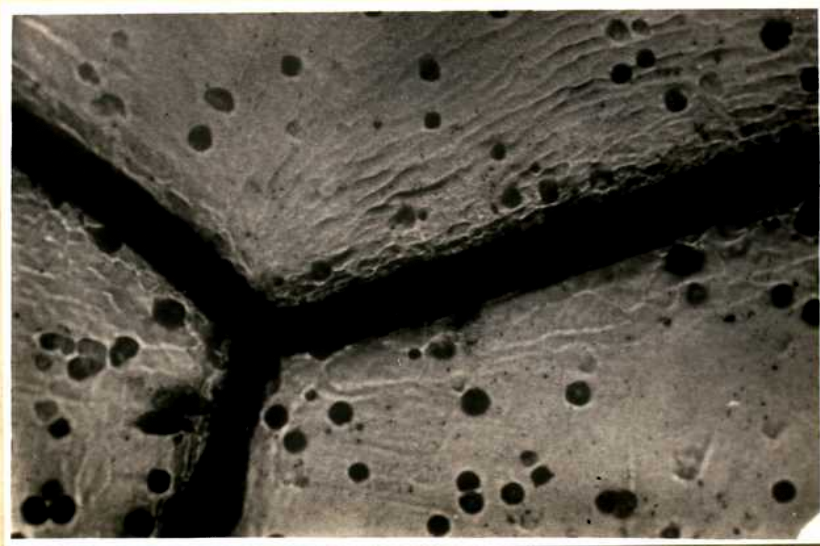


Fig.32-Prob.(id.fig.29).Límite muy atacado de borde escalonado. (150X).



Fig.33-Prob. N 127,corr.aprox.14 hs. a 200°C. Decapada superficialmente con polvo de diamante. Zonas blancas: aluminio al descubierto. Zonas oscuras: aluminio preoxidado.Tomada con luz polarizada, cada grano presenta un tono distinto. Arriba centro se observan líneas que serían de "slip".(50X).

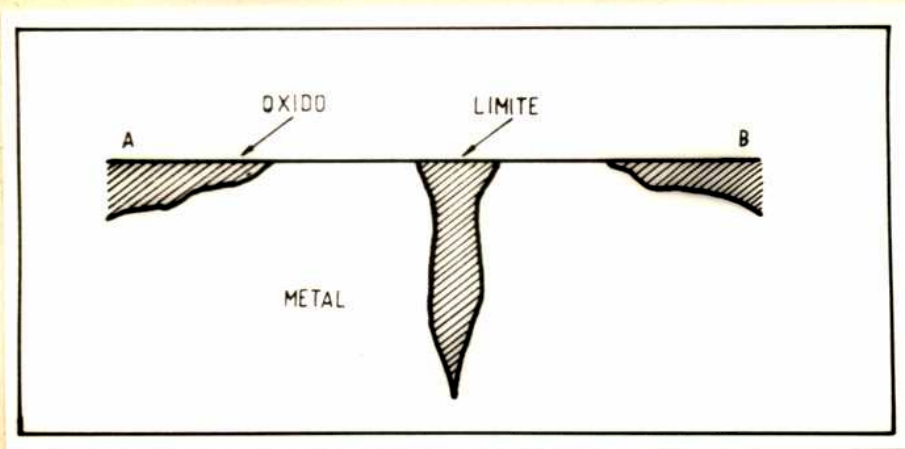


Fig.34-Corte A-B de la Fig.33.-



Fig.35-Prob.N 66, corr. 18 hs. a 200°C.Oxido desprendido con metanol iodado, y observado por transparencia.Las flechas muestran los cuadrados y triángulos mencionados en el texto.(100X).

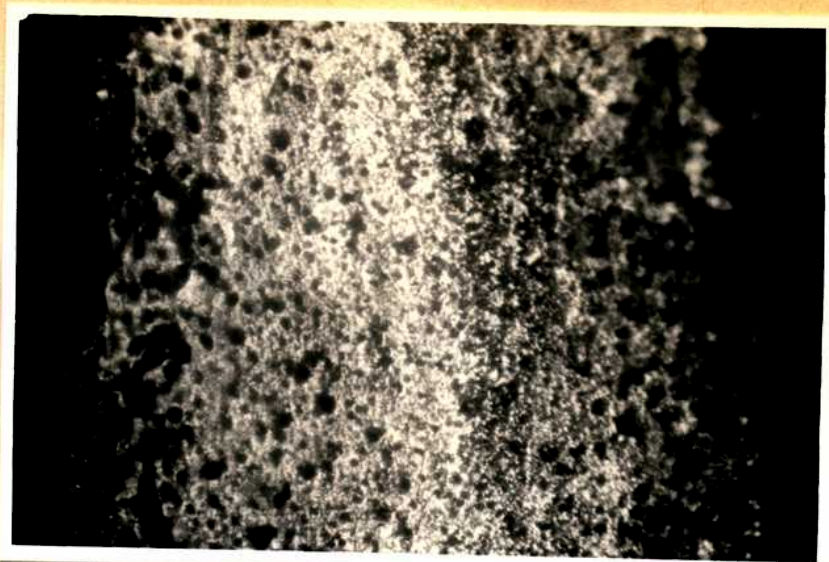


Fig.36-Probeta corroída hasta desgranarse. Superficie de fractura intercristalina a lo largo de un límite totalmente oxidado. Las zonas oscuras que aparecen a ambos lados corresponden a las caras de la probeta. (100X).

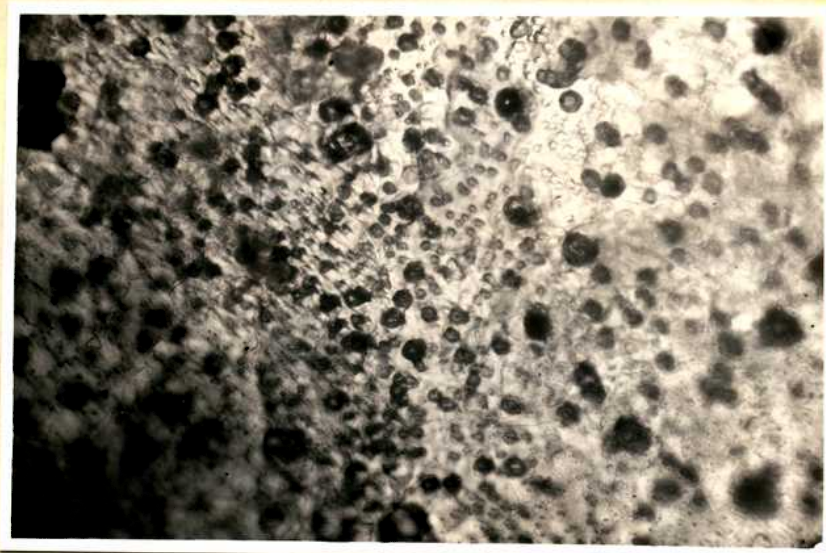


Fig.37-(Id.Fig.36)(250X).

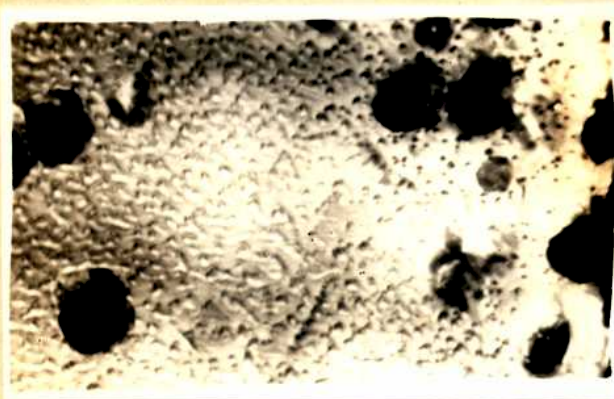


Fig.38-Prob.N 68, corr. 18 hs. a 200°C. Punteado fino observado en las etapas finales. Los círculos mayores corresponden a "pits" comunes. (500X).



Fig.39-Prob.N 75, corr. 8 hs. a 200°C. Líneas observadas en la superficie del Al corroído. Probablemente "slip". (50X).



Fig.40-Prob.N 223, corr. 190 hs. a 175°C. Comienzo de ataque localizado.(250X).



Fig.41-La misma zona de la figura 40, observada con luz polarizada y enfocando el interior del óxido.(250X).



Fig.42-Prob.N 88, corr.26 hs. a 200°C.
(Corte)Interfase metal-óxido lisa.(100X).



Fig.43-Prob.N 88 corr.26 hs. a 200°C.Límite de grano poco atacado.Burbujas en el óxido a lo largo del límite.(250X).

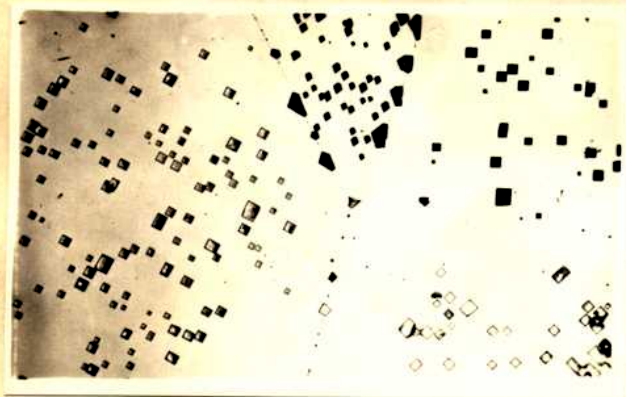


Fig.44-Figuras de corrosión usadas para determinar las orientaciones cristalinas.(100X).

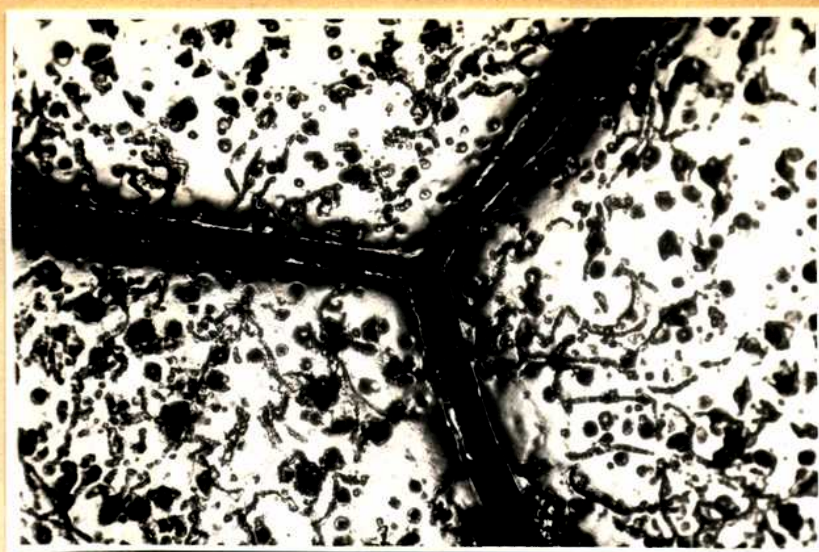


Fig.45-Probeta R 28.Al-100 ppm Ni.Recocida.
Corroída 29 hs. a 200°C.(100X).

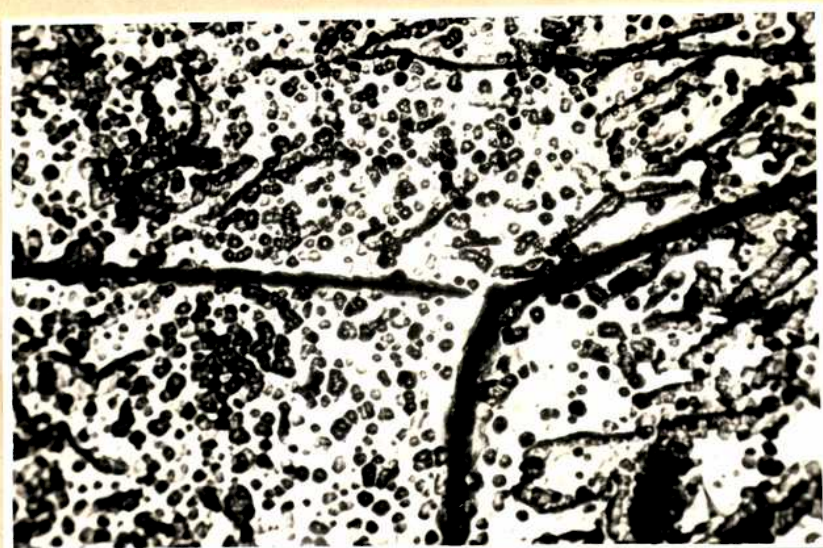


Fig.46-Probeta R 24.Al-100 ppm Ni.Laminada
50% en frío.Corroída 29 hs. a 200°C (100X).

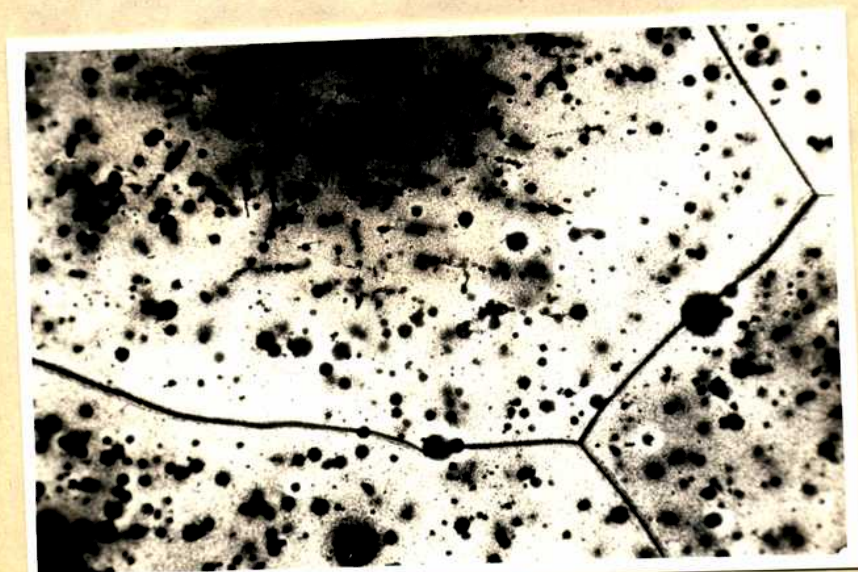


Fig.47-Probeta O 18.Al-300 ppm Ni.Corroída
3 hs.a 200°C.Aparición de la capa oscura.(100X).



Fig.48-Probeta 0 5.Al-300 ppm Ni. Corroída 14 días a 200°C. Extensión de la capa oscura. (100X).

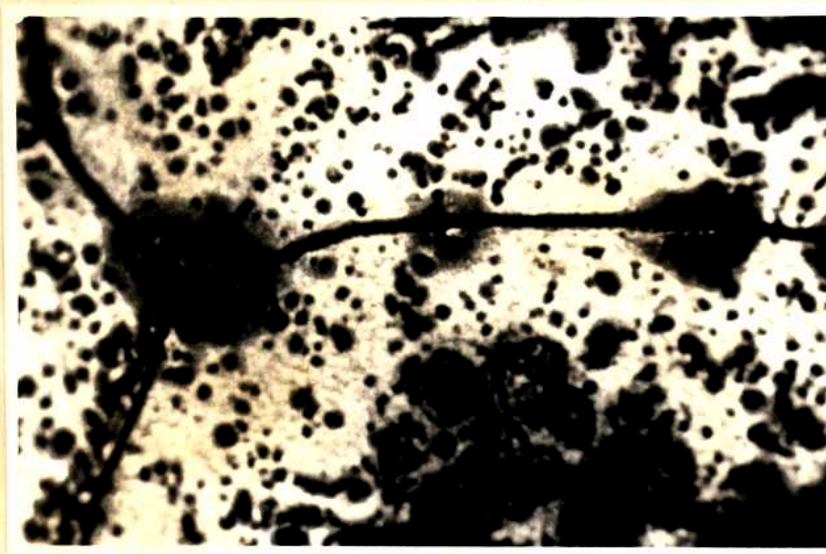


Fig.49-Probeta 0 5.Al-300 ppm Ni. Corroída 14 días a 200°C. Ampollas en el metal, a lo largo del límite de grano. (100X).



Fig.50.-Diagrama de Laue obtenido sobre un grano de una probeta de aluminio puro, de 2 mm. corroída 36 hs. a 200°C.

BIBLIOGRAFIA

- 1.-)H.H.HAUSNER y J.R.Bedell. METALLURGICAL PROBLEMS IN NUCLEAR POWER REACTORS. The Sylvania Technologist 1954, 7, (2), 35-85.
- 2.-)J.E.Draley. AQUEOUS CORROSION OF URANIUM AND ALUMINIUM ALLOYS. ANL-FGF-226. Septiembre 27, 1960.
- 3.-)E.C.W.Ferryman. ALUMINIUM ALLOYS FOR WATER-COOLED POWER REACTORS. J.Institute of Metals 1959-60,88, (2),62.
- 4.-)P.Lelong y J. Hérenghuel. ESSAIS DE CORROSION PAR L'EAU A TEMPERATURE ELEVEE SUR MONOCRISTAUX D'ALUMINIUM DE PURETE 99,99%. INFLUENCE DE LA DEFORMATION ET DE LA RESTAURATION APRES ECROUISSAGE. Journal of Nuclear Materials 1959, 1, 58-72.
- 5.-)J.Moisan, P.Lelong y J.Hérenghuel. DEMI-PRODUITS A BASE D'ALUMINIUM POUR TENUE A L'EAU A TEMPERATURE ELEVEE. Revue de l'Aluminium 1962,39,(294),69-77.
- 6.-)J.Hérenghuel y P.Lelong. LES MECHANISMES D'ATTAQUE DE L'ALUMINIUM DE HAUTE PURETE PAR L'EAU A TEMPERATURE ELEVEE. Revue de l'Aluminium 1958,35,(258), 991-998.
- 7.-)H.Coriou, R.Fournier, L.Graff, J.Hérenghuel, J.Hure y P.Lelong. Al-Fe-Ni ALLOYS CORROSION RESISTANT IN HOT WATER AND STEAM. Proc. Second United Nations International Conf. Peaceful Uses Atomic E. 1958,5,128 (trabajo P/1271); también en CEA N° 1001.
- 8.-)J.E.Draley y W.E.Ruther. EXPERIMENTS IN CORROSION MECHANISM: ALUMINUM AT HIGH TEMPERATURES Argonne National Laboratory 1957, ANL-5658.
- 9.-)J.H.O'Dette. BLISTER FORMATION IN ROLLED ALUMINUM. Journal of Metals 1957,9, (7), 924-929.
- 10.-)J.E.Draley. AQUEOUS CORROSION OF 1100 ALUMINUM AND ALUMINUM-NICKEL ALLOYS. Inter.Conf.Aqueous Corr.Reactor Materials, Brussels 1959, pág.165.
- 11.-)V.Whatley. AQUEOUS CORROSION OF ALUMINUM AT 260°C. AEC Research and Development Report DP-521,1960.
- 12.-)P.O.Strom y M.H.Boyer. STATIC CORROSION OF ALUMINUM ALLOYS AT 350°F NAD 480°F IN DISTILLED WATER. United States Energy Commission. IRL-64, 1953.
- 13.-)N.R.Grant. SUMMARY OF CORROSION INVESTIGATIONS OF HIGH-TEMPERATURE ALUMINUM ALLOYS. OCTOBER 1957 TO DECEMBER 1959.1961, ANL-6204 Argonne National Laboratory.
- 14.-)N.J.Wilkins, J.T.Dalton y J.N.Wanklyn. THE CORROSION OF ALUMINIUM ALLOYS IN HIGH TEMPERATURE FLOWING WATER. UK Atomic Energy Authority, 1961,AERE-R 3649.
- 15.-)C.R.Breden y N.R.Grant. SUMMARY OF CORROSION INVESTIGATIONS ON HIGH-TEMPERATURE ALUMINIUM ALLOYS. Argonne National Laboratory 1960, ANL-5546.

- 16.-) V.H. Troutner. UNIFORM AQUEOUS CORROSION OF ALUMINUM. EFFECTS OF VARIOUS IONS. Hanford Laboratories 1957, HW-505133.
- 17.) H. Coriou, L. Grall, J. Haré, P. Lelong y J. Hérenguel. CORROSION DE L'ALUMINIUM ET DE CERTAINS ALLIAGES DANS L'EAU PURE A HAUTE TEMPERATURE. Rev.Métal. 1956, 53, 775.
- 18.-) G.J. Bieffer y P.G. Anderson. CORROSION BEHAVIOR OF ALUMINUM-NICKEL-IRON ALLOYS IN HIGH-TEMPERATURE WATER: EFFECT OF DISSOLVED SILICA AS AN INHIBITOR. Atomic Energy of Canada Limited, 1959, AECL-Nº 882 CRMet-859.
- 19.-) J.E. Draley, W.R. Ruther y S. Greenberg. CORROSION OF ALUMINUM AND ITS ALLOYS IN SUPERHEATED STEAM. Argonne National Laboratory, 1961, ANL-6207.
- 20.-) V.H. Troutner. HIGH TEMPERATURE AQUEOUS CORROSION PRODUCT FILMS ON ALUMINUM. Hanford Laboratories, 1957, HW-53389.
- 21.-) J.E. Draley. CORROSION RESISTANT ALUMINUM ABOVE 200°C. Argonne National Laboratory, 1955, ANL-5430.
- 22.-) K. Videm. CORROSION OF ALUMINIUM WITH ADDITIONS OF IRON AND SILICON IN HIGH-TEMPERATURE WATER. Second United Nations Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, 1958, 5, 121, (trabajo P/767).
- 23.-) V.H. Troutner. A VERSATILE AUTOCLAVE FACILITY FOR AQUEOUS CORROSION RESEARCH. Hanford Laboratories, 1960, HW-64111.
- 24.-) G.C. Kennedy. A PORTION OF THE SYSTEM SILICA-WATER. Economic Geology, 1950, 45, (7), 629-653.
- 25.-) H. Coriou, L. Grall, A. Hauptman y J. Hure. INFLUENCE DU SILICIUM SUR LA RESISTANCE D'ALLIAGES ALUMINIUM-FER A LA CORROSION PAR L'EAU A HAUTE TEMPERATURE. Commissariat a l'énergie atomique 1959, CEA Nº 1192.
- 26.-) K. Carlsen. CORROSION DEL ALUMINIO Y DE LAS ALEACIONES DEL MISMO EN SOLUCIONES ACUOSAS A TEMPERATURAS ELEVADAS. Conf. Internacional Utilización de la Energía Atómica con Fines Pacíficos. Ginebra 1955, vol. IX, I-442.
- 27.-) M.J. Pryor y D.S. Kreir. A METHOD FOR THE ISOLATION OF SURFACE FILMS FROM ALUMINIUM ALLOYS AND THE MECHANISM OF THE REACTIONS INVOLVED. J. Electrochemical Society 1955, 102, (7), 370.
- 28.-) R.L. Dillon, R.E. Wilson y V.H. Troutner. HIGH TEMPERATURE AQUEOUS CORROSION OF COMMERCIAL ALUMINUM ALLOYS. Hanford Atomic Products Operations, HW-37636, 1965.
- 29.-) W.J. Woodward. ACCURATE MICROMETER FOR CORROSION SAMPLES. AEC Research and Development Report DP-488, 1960.
- 30.-) W.E. Ruther. AN EDDY CURRENT GAUGE FOR MEASURING ALUMINUM CORROSION. Corrosion, 1958, 14, 387t-388t. (Mencionado en 39).
- 31.-) J.E. Draley, C.R. Breden, W.E. Ruther y N.R. Grant. HIGH TEMPERATURE AQUEOUS CORROSION OF ALUMINIUM ALLOYS. Second United Nations International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy. Geneva 1958. 5.113. (trabajo P/714).

- 32.-)K.M.Carlsen. MECHANISMS OF AQUEOUS CORROSION OF ALUMINUM AT 100°C. *Journal of Electrochemical Soc.* 1957, 104, (3), 147-154.
- 33.-)J.E.Draley y W.E.Ruther. AQUEOUS CORROSION OF 2S ALUMINUM AT ELEVATED TEMPERATURES. Argonne National Laboratory, 1953, ANL-5001.
- 34.-)J.C.Griess, H.C.Savage, T.H. Mauney, J.L.English y J.G.Rainwater. EFFECT OF HEAT FLUX ON THE CORROSION OF ALUMINUM BY WATER. PART II. INFLUENCE OF WATER TEMPERATURE VELOCITY AND pH ON CORROSION-PRODUCT FORMATION. Oak Ridge National Laboratory, 1961, ORNL-3056.
- 35.-)R.L.Dillon y V.H.Troutner. OBSERVATIONS ON THE MECHANISM AND KINETICS OF AQUEOUS ALUMINUM CORROSION. Hanford Laboratories HW-51849, 1957.
- 36.-)J.Hérenghuel y P.Lelong. ATTAQUE PAR L'EAU A HAUTE TEMPERATURE DE MONOCRISTAUX D'ALUMINIUM DE HAUTE PURETE. *Comptes Rendus* 1958, 246, 2481-2483.
- 37.-)M.J.Lavigne. EFFECT OF COLD WORKING ON CORROSION OF HIGH-PURITY ALUMINIUM IN WATER AT HIGH TEMPERATURES. *Corrosion*, 1958,14, (5), 36-38. (Met.Abs.26,850,1959).
- 38.-)J.E.Draley y W.E.Ruther. CORROSION ACUOSA DE LAS ALEACIONES DE ALUMINIO A TEMPERATURAS ELEVADAS. Conf.Internacional Utilización de la Energía Atómica con Fines Pacíficos. Ginebra, 1955,IX,I-435.
- 39.-)J.E.Draley, S.Greenberg y E.W.Ruther. CORROSION OF SOME REACTOR MATERIALS IN DILUTE PHOSPHORIC ACID. Argonne National Laboratory 1961, ANL-6206.
- 40.-)Discusión de la sesión 20 B. Conf.Inter. sobre la Utilización con Fines Pacíficos de la Energía Atómica. Ginebra 1955,IX,I-492.
- 41.-)R.A.U.Huddle y N.J.M.Wilkins. THE RESISTANCE OF BINARY ALUMINIUM ALLOYS TO CORROSION BY WATER AT HIGH TEMPERATURES AND PRESSURES. A.E.R.E. M/R 1669 A, 1956.
- 42.-)H.Coriou, L.Grall, J.Hure y A.Roux. ALLIAGES D'ALUMINIUM CONTENANT DU FER ET DU NICKEL. INFLUENCE DE LA STRUCTURE ET DE LA TENEUR SUR LA RESISTENCE A LA CORROSION PAR L'EAU A HAUTE TEMPERATURE. Commissariat a l'énergie atomique. Rapport CEA N° 1193, 1959.-
- 43.-)H.Coriou, R.Fournier, L.Grall y J.Hure. LES ALLIAGES ALUMINIUM-FER-NICKEL RESISTANT A LA CORROSION A HAUTE TEMPERATURE. BASES DE LEURS PROPRIETES, LEUR AMELIORATION. Commissariat a l'énergie atomique. Rapport CEA N° 1313, 1959.
- 44.-)P.Leong, J.Moisan y J.Hérenghuel. TENUE A LA CORROSION PAR L'EAU A HAUTE TEMPERATURE DE L'ALLIAGE Al-Fe-Ni APRES DES CHAUFFAGES DE LONGE DUREE.INFLUENCE DES ADDITIONS Ti ET Zr. Commissariat a l'energie atomique. Rapport CEA N° 1314, 1960.
- 45.-)F.H.Krenz, G.J.Bieffer y N.A.Graham. CHALK RIVER EXPERIENCE WITH ZIRCALOY-2 AND ALUMINIUM-NICKEL-IRON ALLOYS IN HIGH-TEMPERATURE WATER. Proceedings of the Second United Nations International Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva 1958,5, 241 (trabajo P/194).

- 46.-)K.Videm. CORROSION OF ALUMINIUM ALLOYS IN HIGH TEMPERATURE WATER. A SURVEY. Journal of Nuclear Materials 1959,2,145-153.
- 47.-)G.J.Biefer y J.R.Keenan. CORROSION BEHAVIOUR OF 10197 ALUMINUM-NICKEL-ALLOY IN HIGH-TEMPERATURE WATER UNDER DYNAMIC CONDITIONS. Atomic Energy of Canada Limited, 1960,CRMet-882,AECL N° 1006.
- 48.-)J.Mazza y M.Bravo. INFLUENCIA DE LA DISTRIBUCION DE SOLUTO EN LA RESISTENCIA A LA CORROSION EN AGUA A ALTA TEMPERATURA DE UNA ALEACION ALUMINIO-CROMO.A publicarse
- 49.-)R.K.Hart y M.J.Heyduk. METALLOGRAPHY OF ALUMINUM AND SOME ALUMINUM-1% NICKEL ALLOYS Argonne National Laboratory, 1960 ANL-6144.
- 50.-)J.Hérenghuel y P.Lelong. UN MECANISME METALLURGIQUE PARTICULIER A L'EXTRUSION: L'HYPERCORROYAGE. Revue de Metallurgie, 1958,55,(7),1057-1064.
- 51.-)R.K.Hart y W.E.Ruther.FILM GROWHT ON ALUMINIUM IN HIGH-TEMPERATURE WATER.Argonne National Laboratory 1961,ANL-6230.
- 52.-)P.Lelong, J.Moisan y J.Hérenghuel.PROPIETES MECANIKES (TRACTION) DES STRUCTURES D'ALUMINIUM FRITTE AVEC DES ADDITIONS DE FER ET DE NICKEL (ETAT CORROYE). Rev. Metallurg. 1960,57,(9),683-88.
- 53.-)P.Lelong, J.Moisan y J.Hérenghuel. OBSERVATIONS SUR LES MECANISMES D'ATTAQUE DES ALLIAGES ALUMINIUM-FER-NICKEL DANS LA VAPEUR D'EAU AU-DESSUS DE LA TEMPERATURE CRITIQUE.Comptes rendus 1960,250,(2),340-342.
- 54.-)R.A.U.Huddle. ASPECTOS FUNDAMENTALES DE LA CORROSION DEL ALUMINIO Y SU APLICACION A LOS REACTORES NUCLEARES.Conf. Intefnacional Utilización de la Energía Atómica con fines Pacíficos. Ginebra, 1955, I-448.
- 55.-)R.J.Lobsinger. SUMMARY REPORT ON THE CORROSION OF ALUMINUM IN HIGH TEMPERATURE DYNAMIC WATER SYSTEMS. Hanford Laboratories 1961, HW-59778.
- 56.-)J.A.Ayres, R.L.Dillon y R.J.Lobsinger. THE USE ALUMINIUM AS FUEL CLADDING IN PRESSURIZED WATER POWER REACTORS. Proc. Second United Nations International Conference Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva 1958,5,153, (trabajo P/1430)
- 57.-)R.L.Dillon. DISOLUTION OF ALUMINUM OXIDE AS A REGULATING FACTOR IN AQUEOUS ALUMINUM CORROSION. Hanford Laboratories HW-61089,1959.
- 58.-)R.M.Haag. CORROSION OF ALUMINUM IN HIGH TEMPERATURE WATER II. APPLICATION OF INFRARED SPECTRA TO CORROSION STUDIES. Knolls Laboratory, 1957, KAPL-1739 AEC.
- 59.-)D.Altmohl. FORMATION OF BOEHMITE IN THE REACTION BETWEEN ALUMINIUM AND BOILING OR SUPERHEATED WATER. Aluminium, 1960,36,(8),438-441 (Met.Abs.28,983,(1961))
- 60.-)D.G.Altmohl. DISCUSSION ON THE PAPER BY BERNARD & RANDALL. J.Elect.Soc.1961,108,(6),603-604.
- 61.-)H.Bosmans y P.Michel. ETUDE DE CRISTAUX DE BOEHMITE PAR MICROSCOPIE ET DIFFRACTION ELECTRONIQUES. Comptes rendus 1959,249,(16),1532-1533.

- 62.-)R.K.Hart y W.E.Ruther. THE MORPHOLOGY OF SURFACE REACTION PRODUCTS ON ALUMINUM. Argonne National Laboratory ANL-FGF-244.
- 63.-)W.J.Bernard y J.J.Randall Jr. AN INVESTIGATION OF THE REACTION BETWEEN ALUMINIUM AND WATER. J.Electrochemical Soc. 1960,107,(12),1025-1026.
- 64.-)W.J.Bernard y J.J. Randall Jr. THE REACTION BETWEEN ANODIC ALUMINIUM OXIDE AND WATER. J.Elect.Soc. 1961,108,(9),822-825.
- 65.-)B.Forsén. SWEDISH RESEARCH ON ALUMINIUM REACTOR TECHNOLOGY. Institute of Metals- Fifty First Annual Autumn Meeting 1959.Studsvik.
- 66.-)D.Whitwham, J.Boghen y J.Hérenghuel. PHENOMENES D'ECOULEMENT SUPERFICIEL AU COURS DE L'OXYDATION A CHAUD. Revue de l'aluminium 1957,34,(244),611-622.
- 67.-)D.W.Aylmore, S.J.Greag y W.B.Jepson. THE HIGH TEMPERATURE OXIDATION OF BERYLLIUM. PART IV: IN WATER AND IN MOIST OXYGEN.Journal of Nuclear Materials 1961,3,(2),190-200.
- 68.-)G.K.T.Conn y F.J.Bradshaw. POLARIZED LIGHT IN METALLOGRAPHY.Butterworth, London, 1952, pag.77.
- 69.-)U.R.Evans. THE CORROSION AND OXIDATION OF METALS. SCIENTIFIC PRINCIPLES AND PRACTICAL APPLICATIONS. E.Arnold, London, 1960, X p.70.
- 70.-)D.E.Blackburn y E.A. Gulbransen. ALUMINIUM REACTIONS WITH WATER VAPOUR, DRY OXYGEN, AND MOIST HYDROGEN BETWEEN 500° AND 625°C. J.Electrochem.Soc.1960,107,(12),944-950.
- 71.-)C.E.Ells y W.Evans. THE AGGLOMERATION OF HYDROGEN IN HIGH-PURITY ALUMINIUM AND ALUMINIUM ALLOYS. Atomic Energy of Canada Ltd.Rep.1961,CRGM-1008.(Met.Abs.29,630,(1962)).
- 72.-)W.J.Bernard y J.J.Randall Jr. THE REACTION BETWEEN ANODIC ALUMINIUM OXIDE AND WATER J.Electrochem.Soc.1961,108,(9),822-825.
- 73.-)D.W.Aylmore, S.J.Gregg y W.B.Jepson. THE OXIDATION OF ALUMINIUM IN DRY OXYGEN IN THE TEMPERATURE RANGE 400°-650°C. J.Institute of Metals, 1959-60,88,205-208.
- 74.-)C.E.Ells y W.Evans. THE BEHAVIOUR OF HYDROGEN IN BERYLLIUM. Atomic Energy of Canada Ltd.Rep. CRGM-1041.(Met.Abs.29,865,(1962)).
- 75.-)J.S.Llewelyn Leach. SOME PROPERTIES OF OXIDE FILMS FORMED DURING AQUEOUS CORROSION. J.Institute of Metals, 1959-60,88,24-30.-

COMPOSICION DE LAS PRINCIPALES ALEACIONES MENCIONADAS EN ESTE TRABAJO

- Zircaloy 2 -----Zr con: 1,5%Sn; 0,12%Fe; 0,10%Cr; 0,05%Ni.
- X-8001 -----Al 2S aleado con 1%Ni. Por ejemplo: 97,51%Al; 0,15% (max)Cu;
0,9-1,0%Ni; 0,45-0,70%Fe; 0,17% (max)Si.
- Al 2S -----Al con: 0,14%Si; 0,52%Fe; 0,12%Cu.
- M-388 -----Al con: 0,98%Ni; 0,17%Cu; 0,49%Fe; 0,17%Si; 0,04%Zn.
- Reflektal -----Al 99,99% con 0,5%Mg.
- X-2219 -----Al con: 6,1%Cu; 0,3%Mn; 0,1%V; 0,15%Zr.
- 18-S -----Al con: 4,0%Cu; 0,6%Mg; 2,0%Ni.
- 32-S -----Al con: 0,9%Cu; 12,2%Si; 1,1%Mg; 0,9%Ni.
- A 198 -----Al 99,99% con 1%Ni y 0,1%Ti.
- Aereal 1 -----Al con: 2,5%Ni; 0,4%Fe; 0,2%Si.
- Aereal 4 -----Al con: 1,75%Ni; 0,75%Fe; 0,2%Si; 0,2%Ti; 0,005%Be.
- Aereal 5 -----Al con: 1,75%Ni; 0,75%Fe; 0,2%Si; 0,2%Ti.
- A 288 -----Al con: 1%Ni; 0,5%Fe; 0,1%Ti; 0,002% (max)Si.
- A 203 -----Al con: 5,5%Ni; 0,3%Fe; 0,1%Ti.
- 1245 -----99,45%Al; 0,55%(max)Fe más Si, 2 Fe/Si; 0,04%(max)Cu; 0,03%(max
c/u)Mn, Cr, Zn.

M. Magaña

C. Galindo