

## Tesis de Posgrado

# Etapas iniciales de la corrosión bajo tensiones : Su estudio mediante microscopía electrónica

Maier Rutenberg, Irene Ana

1975

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Físicas 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](http://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](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Maier Rutenberg, Irene Ana. (1975). Etapas iniciales de la corrosión bajo tensiones : Su estudio mediante microscopía electrónica. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_1485\\_MaierRutenberg.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1485_MaierRutenberg.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Maier Rutenberg, Irene Ana. "Etapas iniciales de la corrosión bajo tensiones : Su estudio mediante microscopía electrónica". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1975.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_1485\\_MaierRutenberg.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1485_MaierRutenberg.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FISICAS Y NATURALES

ETAPAS INICIALES DE LA CORROSION BAJO TENSIONES  
SU ESTUDIO MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRONICA

Irene Ana MAIER RUTENBERG

Tesis presentada para optar al título de Doctor en Física

Director: Dr. José R. GALVELE



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

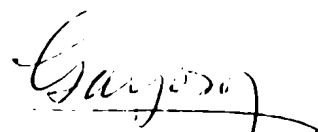
Buenos Aires, 16 de Setiembre de 1975.

En el día de la fecha, la Sub-Comisión de Doctorado del Departamento de Ciencias Físicas presentó un (1) ejemplar del Trabajo de Tesis realizado por la Licenciada IRINE ANA MAIER RUTENBERG, a sus efectos.-

  
JUAN TELEBOA  
SECRETARIO DE ALUMNOS  
SUB-SEPE

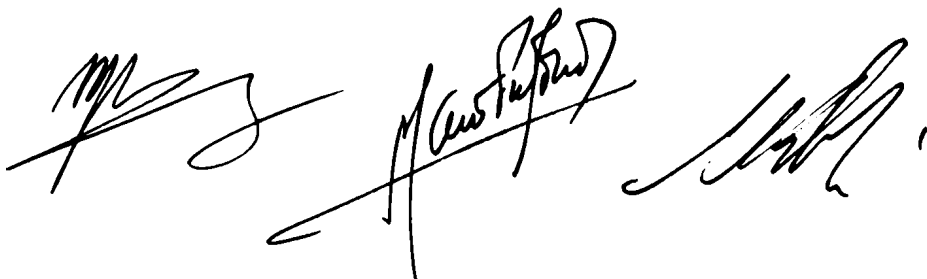
Buenos Aires, 16 de Setiembre de 1975.-

PASE al Jurado designado a fin de que se sirva tratar el presente trabajo de Tesis.-

  
ING. RODOLFO CAMPESSE  
SECRETARIO ACADÉMICO

Buenos Aires, 20 de Octubre de 1975.-

El Jurado designado procedió a considerar el presente trabajo de Tesis, resolviendo aprobarlo.-



## AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi sincero agradecimiento a todos los que posibilitaron la realización de la presente tesis.

Al Doctor José R. GALVELLE, por la orientación segura y el apoyo brindados.

A la Doctora Blanca R. de MEYBAUM por su amistad y estímulo inapreciables.

Al personal científico, técnico y administrativo del Instituto de Investigaciones Científicas y Técnicas de las Fuerzas Armadas y de la Comisión Nacional de Energía Atómica que de una u otra manera contribuyeron en el presente trabajo.

Al Instituto de Investigaciones Científicas y Técnicas de las Fuerzas Armadas por haberlo financiado y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas por el subsidio otorgado.

Al Servicio de Microscopía Electrónica de Barrido del CONICET donde se tomaron muchas de las fotografías que integran este trabajo.

## RESUMEN

En el presente trabajo se estudió el proceso de iniciación de la corrosión bajo tensiones en aluminio y en acero inoxidable austenítico 304 y 308-L, a 25°C.

Hay numerosas evidencias de que el mecanismo actuante es la ruptura de una película pasivante por los escalones de deslizamiento que arriban a la superficie del metal sometido a esfuerzos de tracción. Cuando las condiciones de potencial y la naturaleza del medio son tales que la velocidad de reparación de la película es lenta, el ataque se localizaría en los escalones de deslizamiento dando origen a fisuras. En la Sección 2 se estudió el comportamiento del aluminio en soluciones en que sufre picado, ya que se ha demostrado que existe una estrecha relación entre el fenómeno de picado y la corrosión bajo tensiones.

A partir de las curvas de polarización anódica del aluminio en soluciones acuosas de cloruro de sodio 1M-pH7 y 4M-pH11 y de nitrato de sodio 1M-pH7, se determinaron los correspondientes potenciales de picado en esos medios.

Se efectuaron ensayos de tracción a potencial constante en las tres soluciones a valores de potencial inferiores, iguales y superiores al de los potenciales de picado.

Mediante el empleo de microscopía electrónica se estudió la morfología de las superficies de las probetas comparándolas con la de aluminio traccionado en aire. Se encontró que existe un rango de potenciales superior al potencial de picado, para el cual el ataque se nuclea en las bandas de deslizamiento. A valores de potencial más anódicos el picado se extiende a toda la superficie de la probeta, mientras que a potenciales inferiores al de picado la superficie de las probetas es semejante al de las traccionadas en aire.

Se comparó la penetración del ataque en las bandas de deslizamiento determinado visualmente con el calculado a partir de las mediciones electroquímicas.

En las Secciones 3 y 4 se estudió respectivamente el comportamiento de los aceros inoxidables austeníticos 304 y 308-L en soluciones acuosas de ácido sulfúrico y en soluciones acuosas de cloruro de sodio y ácido sulfúrico.

Se trazaron las curvas de polarización en los diferentes medios, empleando técnicas potenciocinéticas. A partir de las curvas corriente-tiempo se determinaron con mayor precisión los valores de los potenciales de equilibrio y de picado. Se efectuaron ensayos de tracción a potencial constante o valores inferiores al potencial de FLADE y a potenciales inferiores, iguales y superiores al potencial de picado.

En la Sección 3 se informaron los resultados de ensayos con acero inoxidable AISI 304 en soluciones en las que no sufre picado, a valores de potencial cercanos al potencial de equilibrio. Las mediciones electroquímicas efectuadas sobre metal estático y metal traccionado, en ensayos de corta duración permitieron determinar una técnica de evaluación de la susceptibilidad de los aceros inoxidables austeníticos a la corrosión bajo tensiones.

La técnica de evaluación propuesta fue comparada con ensayos de larga duración sobre probetas en "U", encontrándose una muy buena correlación. Los resultados fueron complementados con observaciones con microscopía electrónica de barrido.

En la Sección 4 se estudió con mayor detenimiento el comportamiento del acero 308-L en el rango del potencial de picado. La comparación de los resultados de las curvas corriente-tiempo del material estático y el sometido a tracción permitió determinar un rango de potenciales en los que sería posible la fisuración, pero se encontró que la velocidad de penetración es muy lenta. No se encontró evidencia

clara de ataque preferencial en las bandas de deslizamiento en probetas traccionadas en ese rango de potenciales, observados con microscopía electrónica de barrido.

I N D I C E

AGRADECIMIENTOS .....	
RESUMEN .....	I
INDICE TEMATICO .....	IV
INDICE DE FIGURAS .....	VII
1. INTRODUCCION .....	1
1.1 Generalidades .....	1
1.2 Factores Metalúrgicos que Influyen en la Corrosión Bajo Tensiones .....	3
1.3 Factores Electroquímicos que Influyen en la Corrosión Bajo Tensiones .....	14
1.4 Mecanismo de la Corrosión Bajo Tensiones .....	18
2. ENSAYOS CON ALUMINIO .....	23
2.1 Técnica Experimental .....	23
2.1.1 Técnicas de Observación de la Superficie .....	24
2.2 Resultados .....	28
2.2.1 Morfología de Superficies de Aluminio Traccionado en Aire .....	28
2.2.2 Morfología de Superficies de Aluminio Traccionado en Cloruro de Sodio 1M-pH7 .....	28
2.2.3 Morfología de Superficies de Aluminio Traccionado en Cloruro de Sodio 4M-pH11 .....	29
2.2.4 Morfología de Superficies de Aluminio Traccionado en Nitrato de Sodio 1M-pH7 .....	32
2.2.5 Comportamiento Anódico del Aluminio durante la Tracción y su Relación con la Morfología de la Superficie .....	38



2.2.6	Comparación de la Penetración del Ataque Determinada Visualmente con la Calculada a Partir de Mediciones Electroquímicas .....	42
2.3	Conclusiones .....	45
3.	ENSAYOS CON ACERO INOXIDABLE AUSTENITICO 304 .....	48
3.1	Técnica Experimental .....	48
3.2	Resultados .....	51
3.2.1	Curvas de Polarización Potenciocinéticas .....	51
3.2.2	Curvas Potenciostáticas Corriente-Tiempo .....	53
3.2.3	Determinación de Corriente Anódica Neta .....	54
3.2.4	Ensayos en Metal Tractionado .....	57
3.2.4.1	Curvas Potenciostáticas Corriente-Tiempo .....	57
3.2.4.2	Cálculo de la Curva de Polarización Anódica del Metal Desnudo .....	61
3.2.5	Ensayos de Corrosión Bajo Tensiones .....	68
3.2.6	Morfología de la Superficie de las Probetas .....	75
3.3	Conclusiones .....	83
4.	ENSAYOS CON ACERO INOXIDABLE AUSTENITICO 308-L .....	84
4.1	Técnica Experimental .....	84
4.2	Resultados .....	85
4.2.1	Curvas de Polarización .....	86
4.2.2	Curvas de Densidad de Corriente en Función del Tiempo .....	91
4.2.2.1	Ensayos en $\text{SO}_4\text{H}_2$ 0.1N + $\text{ClNa}$ 0.1N .....	91
4.2.2.2	Ensayos en $\text{SO}_4\text{H}_2$ 5N + $\text{ClNa}$ 0.5N .....	92
4.2.3	Ensayos de Tracción a Potencial Constante .....	92
4.2.3.1	Ensayos en el Rango de Picado .....	92
4.2.3.1.1	Resultados de Probetas Recocidas .....	92

4.2.3.1.2	Resultados de Probetas No Recocidas .....	94
4.2.3.2	Ensayos en el Rango del Potencial de Corrosión .....	97
4.2.4	Morfología de la Superficie del Acero 308-L .....	102
4.2.4.1	Ensayos de Tracción a Potencial Constante .....	102
4.2.4.2	Ensayos de Corrosión Bajo Tensiones .....	103
4.3	Conclusiones .....	105
BIBLIOGRAFIA .....		107

I N D I C E   D E   F I G U R A S

<u>Figuras</u>		<u>Páginas</u>
1.	Tensión aplicada vs. tiempo de ruptura para la aleación AZ31B .....	5
2.	Tiempo de ruptura en función del contenido de níquel para aleaciones hierro-cromo-níquel en 42% ClMg .....	5
3.	Efecto del contenido de carbón en el tiempo de ruptura de hierro dulce .....	7
4.	Esquema de la estructura de Al-4% Cu envejecido .....	7
5.	Efecto del tiempo de envejecido de Al-4% Cu sobre la dureza y sobre el potencial de picado en ClNa1M ..	11
6.	Efecto del modo de deslizamiento sobre la ruptura de películas superficiales .....	11
7.	Efecto del contenido de níquel en el tiempo de ruptura y la energía de stacking fault de acero inoxidable .....	15
8.	Tipos de corrosión de acero inoxidable 304 doblado en "U" observados en soluciones de SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> + ClNa .....	15
9.	Influencia de distintas variables sobre la corrosión bajo tensiones .....	20
10.	Curva de polarización y efecto del potencial sobre el tiempo de ruptura de acero 302 en Cl <sub>2</sub> Mg .....	20
11.	Celda utilizada en los ensayos sobre aluminio .....	25
12.	Equipo empleado .....	25
13.	Aspecto de aluminio traccionado en aire .....	27
14.	Aspecto de aluminio traccionado en aire. Detalle de una banda .....	27

15.	Comparación entre el perfil de una banda de deslizamiento de aluminio en aire y de una banda atacada .....	29
16.	Aspecto de aluminio traccionado en ClNa 1M - pH7 E = -0.60 V <sub>H</sub> .....	29
17.	Aspecto de aluminio traccionado en ClNa 1M - pH7 E = -0.53 V <sub>H</sub> .....	31
18.	Aspecto de aluminio traccionado en ClNa 1M - pH7 E = -0.50 V <sub>H</sub> .....	31
19.	Aspecto de aluminio traccionado en ClNa 1M - pH7 E = -0.48 V <sub>H</sub> .....	33
20.	Aspecto de aluminio traccionado en ClNa 4M-pH11 E = -0.56 V <sub>H</sub> .....	33
21.	Aspecto de aluminio traccionado en ClNa 4M-pH11 E = -0.52 V <sub>H</sub> .....	34
22.	Aspecto de aluminio traccionado en ClNa 4M-pH11 E = -0.50 V <sub>H</sub> .....	34
23.	Aspecto de aluminio traccionado en NO <sub>3</sub> Na 1M-pH7 E = +1.69 V <sub>H</sub> .....	36
24.	Aspecto de aluminio traccionado en NO <sub>3</sub> Na 1M-pH7 E = +1.80 V <sub>H</sub> .....	36
25.	Aspecto de aluminio traccionado en NO <sub>3</sub> Na 1M-pH7 E = +1.84 V <sub>H</sub> .....	37
26.	Banda tipo <u>a</u> .....	37
27.	Banda tipo <u>b</u> .....	39
28.	Banda tipo <u>c</u> .....	39
29.	Celda para el estudio del comportamiento anódico de alambres en deformación a potencial constante; a) Corte de la celda; b) Dispositivo para los ensayos de tracción .....	50

30.	Curva de polarización del acero AISI 304 en solución de $\text{SO}_4\text{H}_2$ 5N .....	50
31.	Curva de polarización del acero AISI 304 en solución de $\text{SO}_4\text{H}_2$ 1N + ClNa 0.1N .....	52
32.	Curva de polarización del acero AISI 304 en solución de $\text{SO}_4\text{H}_2$ 5N + ClNa 0.5 N .....	52
33.	Curvas corriente-tiempo a potencial constante, de acero AISI 304 recocido, en solución de $\text{SO}_4\text{H}_2$ 5N .	55
34.	Curvas corriente-tiempo a potencial constante, de acero AISI 304 recocido, en solución de $\text{SO}_4\text{H}_2$ 1N + ClNa 0.1N .....	55
35.	Curvas corriente-tiempo a potencial constante, de acero AISI 304 recocido, en solución de $\text{SO}_4\text{H}_2$ 5N + ClNa 0.5N .....	56
36.	Velocidad de disolución de hierro, cromo y níquel para el acero AISI 304 en solución de $\text{SO}_4\text{H}_2$ 5N + ClNa 0.5N a $-0.16V_H$ .....	56
37.	Curvas corriente-tiempo de acero AISI 304 traccionado a potencial constante en solución de $\text{SO}_4\text{H}_2$ 5N .....	59
38.	Curvas corriente-tiempo de acero AISI 304 traccionado a potencial constante en solución de $\text{SO}_4\text{H}_2$ 1N + ClNa 0.1N .....	59
39.	Curvas corriente-tiempo de acero AISI 304 traccionado a potencial constante en solución de $\text{SO}_4\text{H}_2$ 5N + ClNa 0.5N .....	60
40.	Curvas de polarización del metal recubierto y del desnudo para acero AISI 304 en solución de $\text{SO}_4\text{H}_2$ 5N .....	60
41.	Curvas de polarización del metal recubierto y del desnudo para acero AISI 304 en solución de $\text{SO}_4\text{H}_2$ 1N + ClNa 0.1N .....	62

42.	Curvas de polarización del metal recubierto y del desnudo para acero AISI 304 en solución de $\text{SO}_4\text{H}_2$ 5N + ClNa 0.5N .....	62
43.	Representación de $V_p$ y del cociente $i_s^+/i_b^+$ para acero AISI 304 en solución de $\text{SO}_4\text{H}_2$ 5N + ClNa 0.5N ..	66
44.	Representación de $V_p$ y del cociente $i_s^+/i_b^+$ para acero AISI 304 en solución de $\text{SO}_4\text{H}_2$ 1N + ClNa 0.1N ..	66
45.	Representación de $V_p$ y del cociente $i_s^+/i_b^+$ para acero AISI 304 en solución de $\text{SO}_4\text{H}_2$ 5N .....	67
46.	Representación de $V_p$ y del cociente $i_s^+/i_b^+$ para acero AISI 304 en solución de ClH 1N .....	67
47.	Ataque de probetas en "U" de acero AISI 304 en solución de $\text{SO}_4\text{H}_2$ 5N + ClNa 0.5N a $E = -0.100V_H$ .....	70
48.	Ataque de probetas en "U" de acero AISI 304 en solución de $\text{SO}_4\text{H}_2$ 5N + ClNa 0.5N a $E = -0.075V_H$ .....	70
49.	Detalle de la anterior .....	71
50.	Ataque de probetas en "U" de acero AISI 304 en solución de $\text{SO}_4\text{H}_2$ 5N + ClNa 0.5N a $E = 0 V_H$ .....	71
51.	Ataque de probetas en "U" de acero AISI 304 en solución de $\text{SO}_4\text{H}_2$ 1N + ClNa 0.1N a $E = -0.10V_H$ .....	73
52.	Ataque de probetas en "U" de acero AISI 304 en solución de $\text{SO}_4\text{H}_2$ 5N a $E = -0.11V_H$ .....	73
53.	Electromicrografía de acero AISI 304 deformado en aire .....	76
54.	Electromicrografía de probeta en "U" de acero AISI 304 expuesta a solución de $\text{SO}_4\text{H}_2$ 5N, a $E = -0.11V_H$ , por 40 minutos .....	76
55.	Electromicrografía de probeta en "U" de acero AISI 304 expuesta a solución de $\text{SO}_4\text{H}_2$ 5N, a $E = -0.11V_H$ , por 4 horas .....	77
56.	Electromicrografía de probeta en "U" de acero	

	AISI 304 expuesta a solución de $\text{SO}_4\text{H}_2$ 1N + ClNa 0.1N, a $E = -0.14V_H$ , por 50 minutos .....	77
57.	Electromicrografía de probeta estática de acero AISI 304 expuesta a solución de $\text{SO}_4\text{H}_2$ 1N + ClNa 0,1N, a $E = -0.14V_H$ , por 2 horas 45 minutos .....	79
58.	Electromicrografía de probeta en "U" de acero AISI 304 expuesta a solución de $\text{SO}_4\text{H}_2$ 5N + ClNa 0.5N, a $E = -0.13V_H$ , por 50 minutos .....	79
59.	Electromicrografía de probeta en "U" de acero AISI 304 expuesta a solución de $\text{SO}_4\text{H}_2$ 5N + ClNa 0.5N, a $E = -0.13V_H$ , por 5 horas .....	81
60.	Electromicrografía de probeta estática de acero AISI 304 expuesta a solución de $\text{SO}_4\text{H}_2$ 5N + ClNa 0.5N, a $E = -0.13V_H$ , por 4 horas .....	81
61.	Electromicrografía de probeta en "U" de acero AISI 304 expuesta a solución de $\text{SO}_4\text{H}_2$ 5N + ClNa 0.5N, a $E = -0.075V_H$ , por 1,5 horas .....	82
62.	Idem a Figura 59. Superficie sin metalizar .....	82
63.	Curva de polarización de acero 308L en solución de $\text{SO}_4\text{H}_2$ 0.1N .....	87
64.	Curva de polarización de acero 308L en solución de $\text{SO}_4\text{H}_2$ 1N .....	87
65.	Curva de polarización de acero 308L en solución de $\text{SO}_4\text{H}_2$ 0.1N + ClNa 0.1N .....	87
66.	Curva de polarización de acero 308L en solución de $\text{SO}_4\text{H}_2$ 0.1N + ClNa 0.5N .....	88
67.	Curva de polarización de acero 308L en solución de $\text{SO}_4\text{H}_2$ 0.1N + ClNa 1N .....	88
68.	Curva de polarización de acero 308L en solución de $\text{SO}_4\text{H}_2$ 0.5N + ClNa 0.1N .....	88
69.	Curva de polarización de acero 308L en solución de $\text{SO}_4\text{H}_2$ 1N + ClNa 0.1N .....	89

70.	Curva de polarización de acero 308L en solución de $\text{SO}_4\text{H}_2$ 1N + ClNa 0.5N .....	89
71.	Curva de polarización de acero 308L en solución de $\text{SO}_4\text{H}_2$ 1N + ClNa 1N .....	89
72.	Curva de polarización de acero 308L en solución de $\text{SO}_4\text{H}_2$ 5N + ClNa 0.5N .....	90
73.	Curvas corriente-tiempo a potencial constante de acero 308L en solución de $\text{SO}_4\text{H}_2$ 0.1N + ClNa 0.1N ....	90
74.	Curvas corriente-tiempo a potencial constante de acero 308L en solución de $\text{SO}_4\text{H}_2$ 5N + ClNa 0.5N .....	93
75.	Curvas corriente-tiempo de acero 308L traccionado a potencial constante en solución de $\text{SO}_4\text{H}_2$ 0.1N + ClNa 0.1N, velocidad de tracción: 3%/min. ....	93
76.	Idem a Figura 75, velocidad de tracción 1%/min. ....	93
77.	Curvas corriente-tiempo de acero 308L traccionado a potencial constante en solución de $\text{SO}_4\text{H}_2$ 0.1N + ClNa 0.1N .....	95
78.	Representación de $V_p$ y del cociente $i_s/i_D$ para acero 308L en solución de $\text{SO}_4\text{H}_2$ 0.1N + ClNa 0.1N ....	95
79.	Curvas corriente-tiempo de acero 308L traccionado a potencial constante en solución de $\text{SO}_4\text{H}_2$ 0.1N + ClNa 0.1N .....	98
80.	Curvas corriente-tiempo de acero 308L traccionado a potencial constante en solución de $\text{SO}_4\text{H}_2$ 1N .....	98
81.	Curvas corriente-tiempo de acero 308L traccionado a potencial constante en solución de $\text{SO}_4\text{H}_2$ 1N + ClNa 0.1N .....	100
82.	Curvas corriente-tiempo de acero 308L traccionado a $E = +0.50V_H$ , a diferentes velocidades de deformación, en solución de $\text{SO}_4\text{H}_2$ 1N + ClNa 0.1N ....	100
83.	Curvas corriente-tiempo de acero 308L traccionado a potencial constante en solución de $\text{SO}_4\text{H}_2$ 5N +	



	ClNa 0.5N .....	101
84.	Morfología de la superficie de acero 308L traccionado en aire .....	101
85.	Morfología de la superficie de acero 308L traccionado en solución de $\text{SO}_4\text{H}_2$ 0.1N + ClNa 0.1N a $E = +0.25V_H$ .....	104
86.	Morfología de la superficie de acero 308L traccionado en solución de $\text{SO}_4\text{H}_2$ 0.1N + ClNa 0.1N a $E = +0.40V_H$ .....	104

## 1. INTRODUCCION

### 1.1 Generalidades

La corrosión bajo tensiones ha sido definida como la falla de un metal provocada por el efecto combinado de corrosión electroquímica y tensión mecánica. Esta forma de corrosión es una de las más peligrosas y en la actualidad se dedica mucho esfuerzo y dinero en investigaciones destinadas a controlarla. Uno de los factores en que radica su peligrosidad es que este ataque es difícil de detectar. En efecto, la corrosión bajo tensiones se produce en forma de fisuras intercristalinas o transcristalinas que reducen la resistencia mecánica del material; el volumen de metal atacado es pequeño y muchas veces es reducida la cantidad de productos de corrosión, por lo tanto puede no haber indicaciones macroscópicas que anticipen la fractura.

Asimismo las fisuras pueden propagarse sin aplicar tensiones externas; en muchos casos son suficientes las tensiones residuales de maquinado, soldadura, extrudado, etc.

Otra de las condiciones que explican la peligrosidad de la corrosión bajo tensiones es el hecho de que muchos de los medios en que puede producirse son aparentemente inocuos: en efecto, el cloruro existente en un agua potable puede producir la rotura de una gruesa sección de acero inoxidable en pocas horas y pequeñas cantidades de amoníaco en el aire pueden causar la fractura de aleaciones de cobre (1).

Las primeras informaciones técnicas sobre este tipo de corrosión aparecen en Inglaterra en 1865, en el uso de calderas de vapor. Entre 1865 y 1870 se registraron en ese país 288 casos de explosiones en calderas, atribuibles en su mayoría a la corrosión bajo tensiones de aceros de bajo carbono en presencia de álcalis (2).

Hacia 1930 (3,4) se comenzó a controlar técnicamente este problema mediante tratamiento de aguas, el uso de colectores de vapor y modificación de diseños, pero recién en 1967 pudo conocerse el mecanismo de la fragilidad cáustica al reproducirla en laboratorio (5).

A fines del siglo pasado y principios del presente se presentó el problema de la corrosión bajo tensiones de cartuchos de latón en depósitos de municiones de Africa y del Cercano Oriente. El problema se extiende a otros usos de los latones y a diversas aleaciones de cobre.

La solución hallada al "season cracking" de los cartuchos es el tratamiento térmico de las piezas que elimina las tensiones mecánicas de trabajado, pero aún no se ha aclarado totalmente el mecanismo del proceso de ataque, pese a los numerosos estudios realizados.

A partir de 1930, se investigó en Alemania la corrosión bajo tensiones de aleaciones de magnesio, usadas en la industria aeronáutica. En los Estados Unidos se estudió extensamente este problema debido especialmente a los casos de fallas de bombas construidas con aleaciones de magnesio ~~soldadas~~, durante la Segunda Guerra Mundial.

Según ELLIS(6) el primer caso documentado de corrosión bajo tensiones de aceros inoxidable austeníticos aparece en 1937, a causa de fallas de recipientes usados en la industria cafetera. Al estudiarse el fenómeno se demostró el importante papel de los iones cloruro en el mecanismo de ataque.

En 1938 aparece una de las primeras menciones de fisuración de aleaciones de aluminio (7), encontrándose luego que la mayoría de las aleaciones termotratables de aluminio son susceptibles a la corrosión bajo tensiones. Se comprobó más adelante que

esta susceptibilidad está ligada a la formación de zonas empobrecidas en soluto durante el tratamiento térmico de las aleaciones. Recién en 1944 se realizó el primer Simposio sobre corrosión bajo tensiones, organizado por la ASTM y la AIME. A partir de entonces se ha incrementado constantemente el estudio de este fenómeno, ya que junto con la expansión de la tecnología moderna y el desarrollo de nuevas aleaciones, se han multiplicado también las informaciones de fallas de piezas e instalaciones producidas por corrosión bajo tensiones. LOGAN (4) en su libro sobre corrosión bajo tensiones menciona más de 50 aleaciones sujetas a ese fenómeno en diversos medios. Puede decirse que prácticamente todas las aleaciones pueden sufrir este tipo de corrosión si están expuestas a un medio corrosivo adecuado. Aún el concepto comúnmente aceptado de que los metales puros son inmunes a corrosión bajo tensiones está actualmente en duda (8). Debe por lo tanto aumentarse los esfuerzos para determinar el mecanismo que lleva a la corrosión bajo tensiones para poder conocer los medios más eficaces para prevenirla.

## 1.2 Factores Metalúrgicos que Influyen en la Corrosión Bajo Tensiones

Las propiedades físicas de una aleación son importantes para la aparición de la corrosión bajo tensiones. La susceptibilidad a este tipo de ataque está afectada por la composición química de la aleación, la orientación preferencial de los granos, la composición y distribución de precipitados, las interacciones entre dislocaciones y el progreso de las transformaciones de fase (o grado de metastabilidad) (9).

Estas variables interactúan con la tensión mecánica aplicada y la composición del medio para determinar la aparición o no de la corrosión bajo tensiones.

Se han hecho intentos de establecer una tensión umbral por de-

bajo de la cual la aleación no sería susceptible a la corrosión bajo tensiones. LOGAN, en su libro (4) cita algunas investigaciones hechas con este fin. La Figura 1 muestra una curva típica de tensión aplicada versus tiempo de ruptura para la aleación de magnesio AZ 31 B recocida.

Asimismo se determinaron tensiones umbrales para latones en atmósfera de  $\text{NH}_3$ -aire- $\text{CO}_2$ , para aceros inoxidable en solución de 42%  $\text{MgCl}_2$  en ebullición y para aleaciones de aluminio en solución 3,5% NaCl.

En servicio, a las tensiones aplicadas pueden estar superpuestas tensiones residuales, ya sea de un previo maquinado, trabajado en frío o tratamiento térmico. Bajo estas condiciones puede haber zonas microscópicas de una estructura sometidas a tensiones superpuestas suficientemente altas para que el metal sea susceptible a fisuración en un medio corrosivo.

Aunque se ha estudiado las tensiones necesarias para producir corrosión bajo tensiones en varios materiales, muy poco se ha escrito sobre la deformación resultante (4). Se cree en general que las tensiones deben ser suficientes para producir cierta deformación plástica. Además debe haber siempre un componente de tracción en la tensión aplicada.

Las Figuras 2 y 3 muestran el efecto de la composición de la aleación en la susceptibilidad a corrosión bajo tensiones de aceros inoxidable austeníticos y de hierros dulces. En ambos casos hay un tiempo mínimo de ruptura en función de la composición. Este mínimo en el tiempo de ruptura en función de la composición se extiende a muchos otros sistemas de aleaciones, como por ejemplo las de Cu-Au (9).

Las aleaciones de aluminio de alta resistencia tienen mayor susceptibilidad a corrosión bajo tensiones en la dirección transversal que en aquella paralela a la de laminado. Este e-

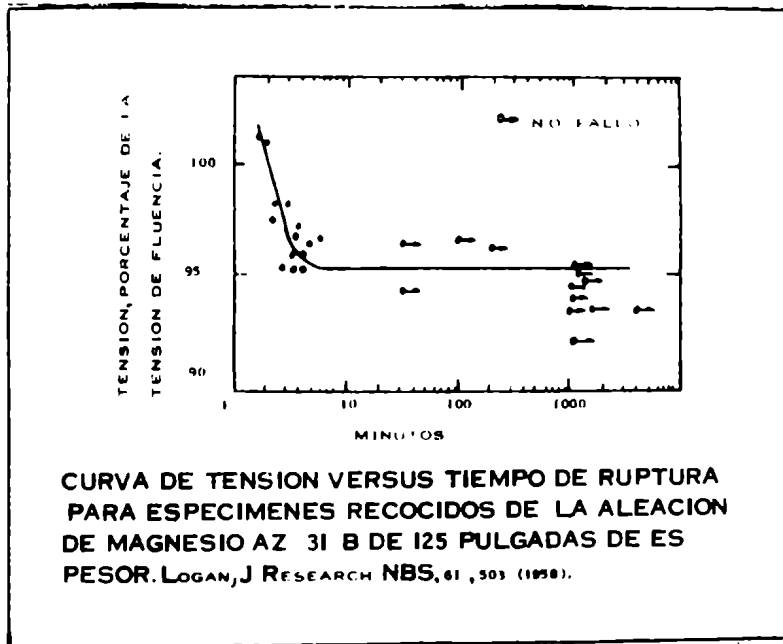


Figura 1

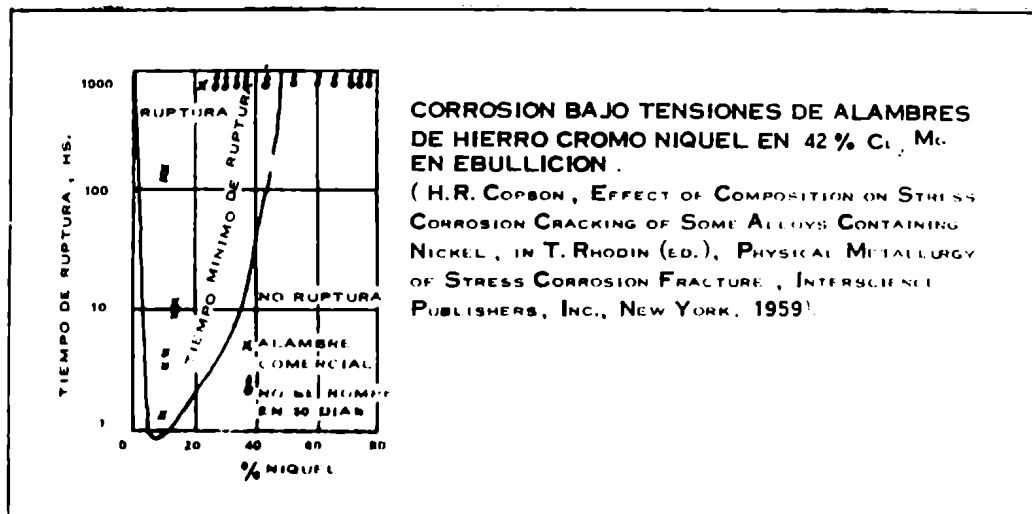


Figura 2

fecto se debe a la distribución de precipitados que resulta del laminado (9).

La composición y distribución de los precipitados tiene una marcada influencia sobre la tendencia de una aleación a la fisuración. Un ejemplo de este hecho lo constituyen las aleaciones termotratables de aluminio.

Se conocen numerosos estudios sobre el tema, destacándose principalmente los trabajos realizados por MEARS, BROWN y DIX (7) y por LOGAN (11). Las aleaciones de Al-Cu sufren ataque intergranular, que es explicado por estos autores en base a la diferencia de potencial entre la matriz, rica en soluto, y la zona pobre en soluto adyacente a los bordes de grano, en los cuales se produce la precipitación del intermetálico  $Al_2Cu$  (Figura 4). MEARS, BROWN y DIX (7) proponen un mecanismo según el cual las fisuras se propagarían a lo largo de la zona susceptible a ataque rápido, la zona empobrecida en soluto, y las tensiones se limitarían a abrir las fisuras facilitando la corrosión. LOGAN (11) por su parte expone un mecanismo según el cual las tensiones mecánicas provocan deformaciones del metal, rompiendo el óxido pasivante. En dichas condiciones la corrosión se localiza en aquellas zonas de metal libres de óxido, conduciendo a la corrosión bajo tensiones.

COLNER y FRANCIS (12) proponen un mecanismo que es combinación de los dos anteriores. De acuerdo con estos autores, las tensiones provocan deformación de las zonas más débiles de la aleación, zonas empobrecidas en soluto a lo largo de los límites de grano. Si la velocidad de deformación es lenta, el metal puede repasivarse, en cambio si la velocidad de deformación es rápida no se da tiempo a que el metal se repasive y las fisuras se propagan.

Estudios recientes (10,14) permitieron demostrar que si el Al-Cu envejecido es expuesto a un potencial inferior al potencial de

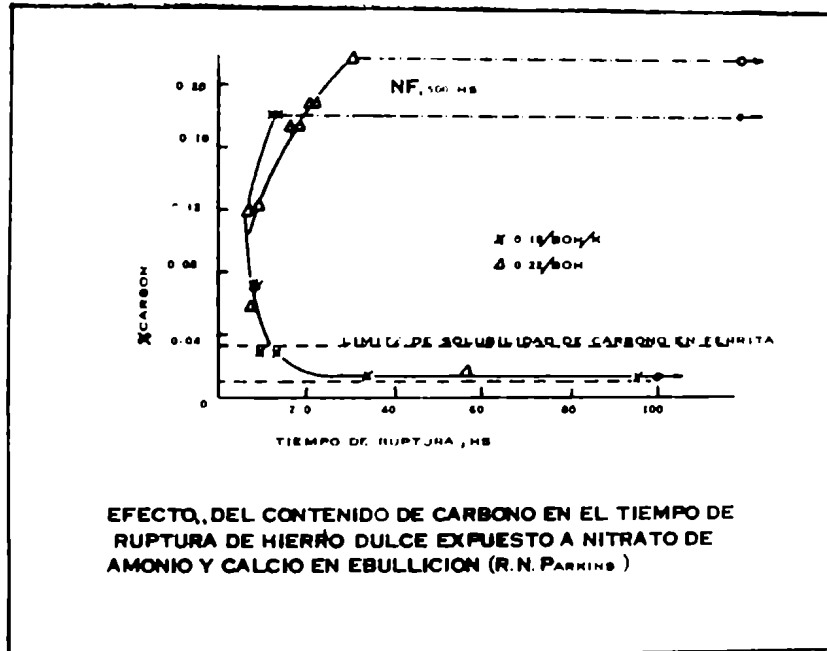


Figura 3

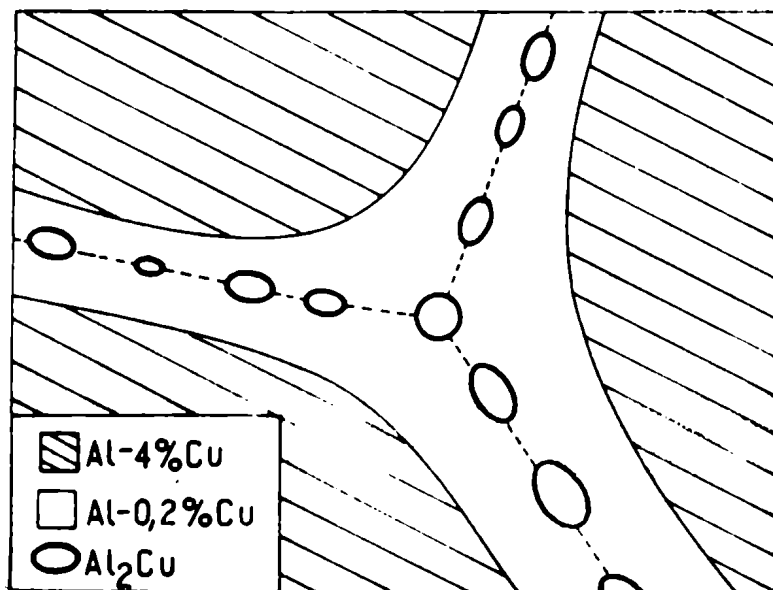


Figura 4



picado de los límites de grano, no sufrirá corrosión bajo tensiones, en tanto que por encima de ese potencial se deberá esperar corrosión bajo tensiones.

Un factor que influye mucho sobre la susceptibilidad a la corrosión intergranular y a la corrosión bajo tensiones del aluminio-cobre es el tratamiento térmico. Algunos autores (15,16) atribuyen el efecto del tratamiento térmico a modificaciones metalúrgicas que afectan la distribución de dislocaciones en el material en deformación. Sin embargo trabajos realizados por GALVELE y colaboradores (13,17) muestran que la variación del potencial de picado que se observa durante el envejecimiento del Al-Cu es el factor determinante del cambio de comportamiento. En la Figura 5 se observa cómo varía el potencial de picado del Al-4% Cu en cloruro de sodio con el tratamiento térmico. En la misma figura se representaron los valores de dureza medidos sobre el mismo material. Tal como puede verse en dicha figura, cerca del máximo de dureza se produce una caída brusca del potencial de picado, luego de lo cual el potencial de picado de la matriz alcanza el mismo valor que el potencial de picado de los límites de grano, desapareciendo la posibilidad de un ataque localizado.

Los resultados obtenidos con Al-Cu pueden extenderse a otras aleaciones de aluminio a fin de determinar el mecanismo de corrosión bajo tensiones de las mismas. La Tabla I muestra los potenciales de picado de las fases presentes en tres aleaciones de aluminio: Al-Cu; Al-Mg y Al-Mg-Si obtenido por GALVELE y colaboradores.

Estos autores proponen el siguiente mecanismo: en Al-Cu las tensiones deformarán la zona empobrecida en soluto a lo largo de los límites de grano. Cuando el potencial de corrosión es mayor que el potencial de picado en dicha zona la corrosión se localizará a lo largo de los límites de grano produciendo corrosión bajo tensiones.

TABLA I

Potenciales de picado de fases presentes en aleaciones de aluminio envejecidas (13).

<u>Aleación</u>	<u>Fase</u>	<u>E<sub>p</sub> (V<sub>H</sub>)</u>
Al - 4%Cu	Al-Cu	-0.39
	Al <sub>2</sub> Cu	-0.40
	Al	-0.52
Al - Mg	Al	-0.52
	Al-Mg	-0.60
	Mg <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>	-0.87
Al-Mg-Si	Al-Mg-Si	-0.50
	Al	-0.52
	Mg <sub>2</sub> Si	-1.35

La situación es diferente para la aleación Al-Mg. En este caso la zona empobrecida en soluto tiene un potencial de picado mayor que el resto del material, por lo que las otras fases se corroerán primero que la zona empobrecida. El nuevo potencial de picado corresponde al intermetálico, que no es probable que se deforme al tensionar la aleación. El mecanismo propuesto en este sistema es uno por el cual el intermetálico se disuelve electroquímicamente en tanto que la zona rica en aluminio es desgarrada por las tensiones mecánicas.

Un mecanismo de este tipo fue propuesto también por BECK y SPERRY (18) para las aleaciones de Al-Mg en base a estudios metalográficos y determinaciones de gradientes de concentración.

GALVÉLE y colaboradores (13) sugieren un mecanismo similar al anterior para las aleaciones de Al-Mg-Si; la corrosión bajo tensiones se propagaría sólo por disolución electroquímica del intermetálico. Confirmaría esto el hecho que la susceptibilidad a la corrosión bajo tensiones de esta aleación se presenta solamente cuando se aplican tratamientos térmicos que producen una capa continua de  $Mg_2Si$  a lo largo de los límites de grano.

Un ejemplo del efecto de transformaciones de fase sobre la susceptibilidad a corrosión bajo tensiones sería la transformación martensítica que se produciría en algunos aceros inoxidable austeníticos y que podría, de acuerdo a algunos autores, inducir a la corrosión bajo tensiones de estas aleaciones. Según HONKASALO (19) la martensita de deformación, que se forma en el acero AISI 304-L durante el trabajado en frío a  $-196^{\circ}C$ , sufre una corrosión extremadamente selectiva en  $SO_4H_25N + ClNa0,5N$  y en  $SO_4H_25N + ClNa 0,1N$ . Esta corrosión se propaga a través de los granos a lo largo de los planos (111) y puede causar la ruptura de probetas sometidas a esfuerzos de tracción. Este autor señala asimismo que si no se forma martensita de deformación, no hay corrosión planar selectiva, sino que se producen agudas fisuras transgranulares. Este comportamiento es observado a

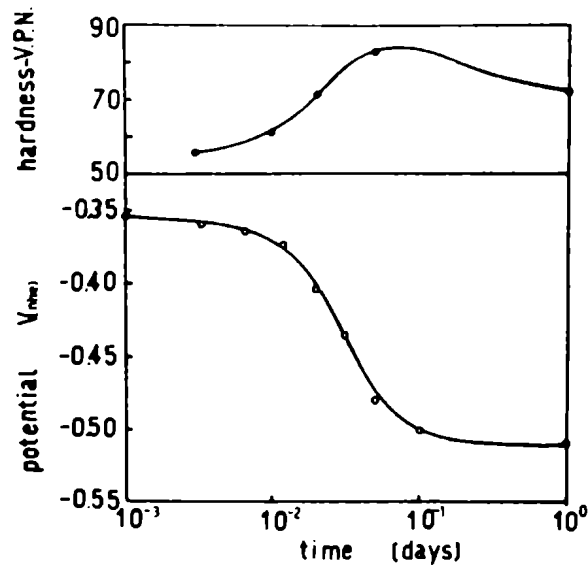


Figura 5

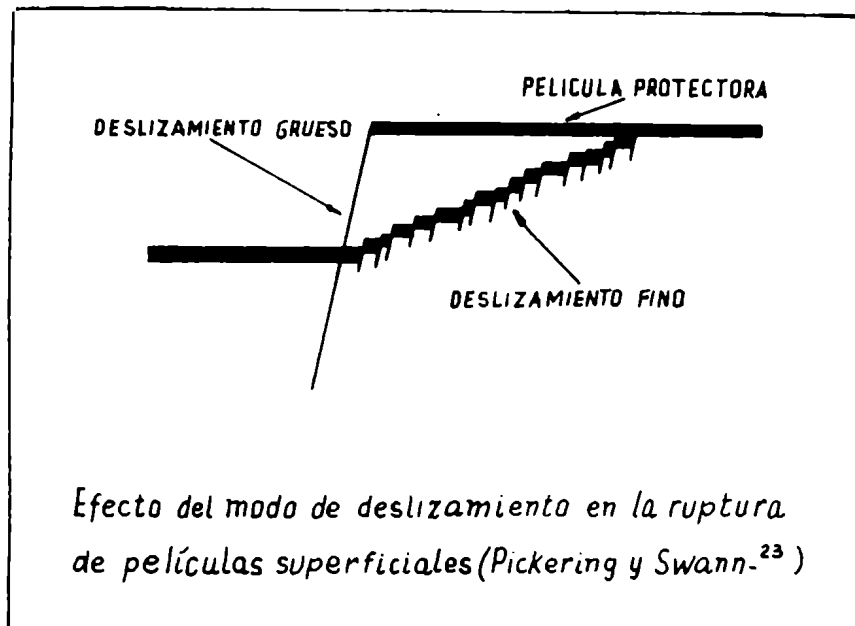


Figura 6

temperatura ambiente.

Se han hecho numerosas propuestas para relacionar la susceptibilidad a la corrosión bajo tensiones (20) con la coplanaridad relativa de las dislocaciones. Se ha sugerido que la composición química de la aleación controla caracteres físicos del material tales como la energía de stacking fault o el grado de ordenamiento, los cuales restringen el grado de coplanaridad de la distribución de dislocaciones.

ROBERTSON y TETELMAN (21) propusieron que una alta energía de stacking fault aumenta la susceptibilidad a ruptura intergranular ya que sería posible en ese caso desarrollar preferencialmente altas tensiones normales a los bordes de grano. Estos autores sugirieron que la rotura transgranular ocurre en sitios estáticos estructuralmente reactivos asociados con apilamientos de dislocaciones y barreras de COTTRELL-LOMER. Esta propuesta está basada en observaciones de ROBERTSON y BAKISH de disoluciones preferenciales asociadas aparentemente con tales sitios en monocristales de Cu-Au(22).

Como las barreras de COTTRELL-LOMER están estabilizadas por bajas energías de stacking-fault, esta condición favorecería la fisuración transgranular. La transición de fisuración transgranular a intergranular se produciría al aumentar la energía de stacking-fault a causa de que la facilidad del deslizamiento cruzado (cross slip) evitaría la formación de apilamientos estables en el interior de los granos, aunque los apilamientos en los bordes de grano ejercerían todavía fuerzas suficientes como para producir fisuración intergranular.

SWANN y colaboradores (23 a 26) presentan un planteo algo distinto. Según estos autores, un alto grado de coplanaridad produce escalones de deslizamiento más gruesos y discretos, que tendrían una mayor probabilidad de queorar el óxido superficial, mientras que un bajo grado de coplanaridad produciría una rotura me-

nos discreta de la película con el resultado de que el óxido no se rompería mucho. Estas situaciones se comparan en la Figura 6.

SWANN (25) presenta evidencia de que los aceros inoxidables austeníticos que son susceptibles a fisuración tienen una fuerte tendencia a distribuciones de dislocaciones coplanares. La Figura 7 muestra su correlación entre el tiempo de ruptura y la energía de stacking fault en función del contenido de níquel de la aleación.

SWANN y EMBURY (23) demostraron claramente que una dislocación preferencial estaba asociada con el movimiento de dislocaciones coplanares y que las dislocaciones deben ser móviles al tiempo de exposición al medio.

A pesar de la aparentemente buena correlación cualitativa entre coplanaridad de dislocaciones y susceptibilidad a corrosión bajo tensiones, LATANISION y STAEBLE (20) señalan algunos ejemplos que cuestionan los argumentos anteriores:

- a) Ensayos en  $MgCl_2$  en ebullición muestran que los aceros inoxidables ferríticos, que contienen alrededor de 1% Ni, sufren fisuración transgranular, lo mismo que los aceros austeníticos. La diferencia en estructura cristalina y en energía de stacking fault es muy grande como para explicar este comportamiento en base a argumentos de coplanaridad.
- b) La fisuración de aleaciones de Fe-Ni-Cr en soluciones cáusticas varía del modo intergranular al transgranular debido a cambios en el contenido de carbón y a la química del medio, mientras que para el mismo rango de variables la fisuración es completamente transgranular en medios que contienen cloruros.
- c) El Inconel se fisura transgranularmente en medios acuosos que contienen plomo, intergranularmente en medios de agua

oxigenada y no sufren fisuración en medios que contienen cloruros.

En base a lo anteriormente expuesto se deduce que la estructura metalúrgica de una aleación no es el único factor que determina la susceptibilidad a la corrosión bajo tensiones.

### 1.3 Factores Electroquímicos que Influyen en la Corrosión Bajo Tensiones

Desde hace ya tiempo se observó que la fisuración de una aleación se produce en presencia de ciertos medios muy específicos. Sin embargo, todavía no existe una explicación completa al hecho de que ciertos compuestos inducen corrosión bajo tensiones en una dada aleación, mientras que no la producen otros medios que pueden tener una reacción química más enérgica con la aleación. Como ejemplo puede darse el hecho de que el acero inoxidable austenítico sufre fisuración en presencia de cloruros y no en soluciones amoniacaes, mientras que los latones sufren corrosión bajo tensiones por efecto del amoníaco y no del cloruro.

En general, la presencia de oxidantes tiene una marcada influencia en la tendencia a la fisuración. Por ejemplo, el contenido de oxígeno u otras especies oxidantes en soluciones que contienen cloruros, es crítico en la corrosión bajo tensiones de los aceros inoxidablees austeníticos (4). En ausencia de oxígeno no se produce fisuración.

La corrosión bajo tensiones es en general acelerada al aumentar la temperatura, como ocurre con la mayoría de las reacciones químicas. Según FONTANA y GREENE (9) la mayoría de las aleaciones susceptibles comienzan a fisurarse por encima de los 100°C, aunque en algunos sistemas, tales como las aleaciones de magne-

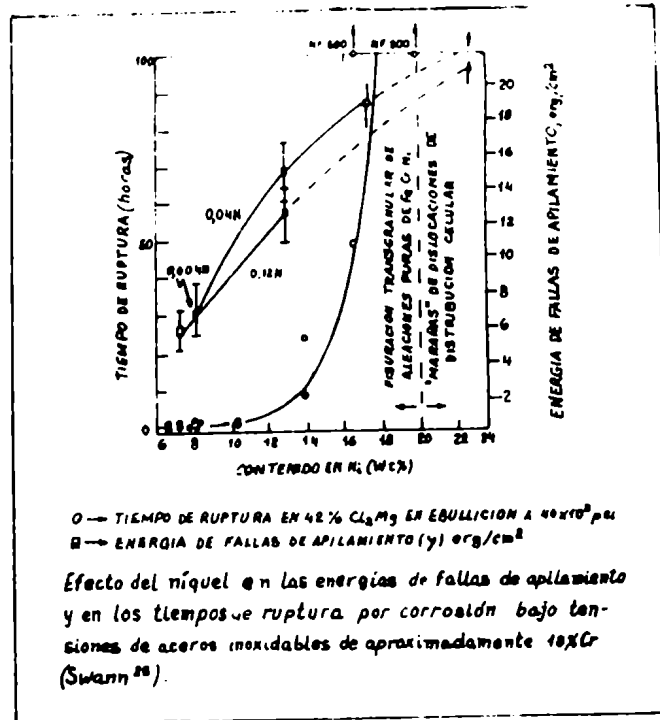


Figura 7

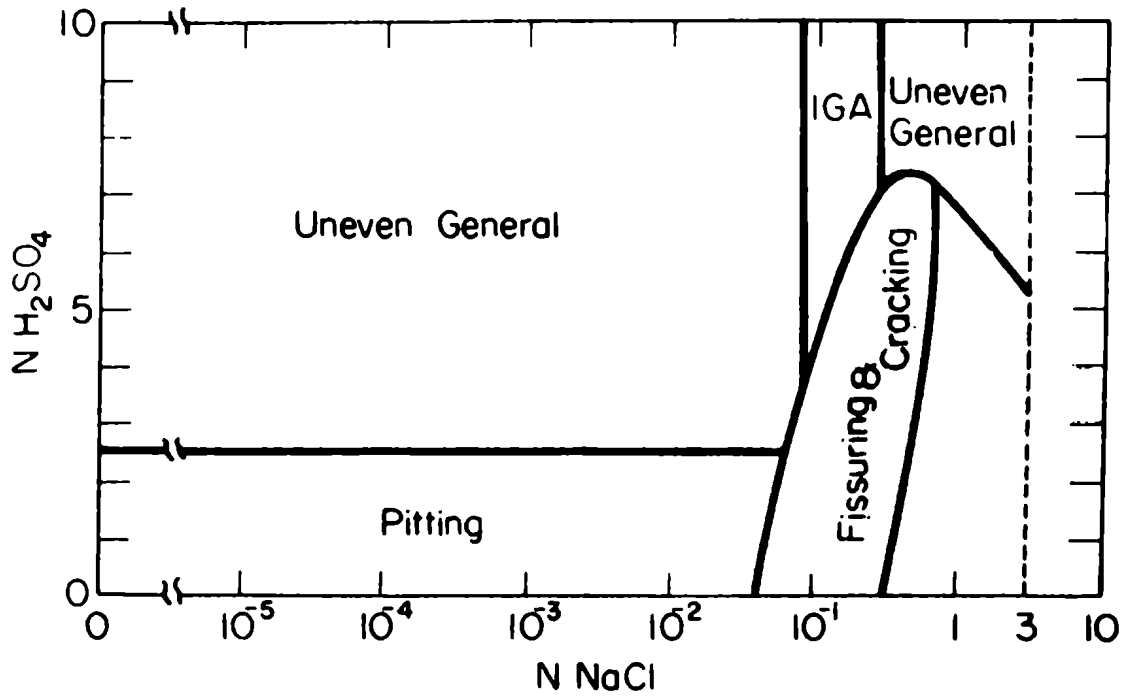


Figura 8



sio, las de aluminio, o los aceros inoxidable austeníticos, se producen fracturas a temperatura ambiente.

Generalmente, en la industria, la corrosión de los aceros inoxidable austeníticos se observa a temperaturas más elevadas que la ambiente, por ello la mayoría de las investigaciones de este fenómeno se realizaron a temperaturas superiores a los 100°C. Asimismo, uno de los ensayos más empleados para determinar la susceptibilidad de los aceros inoxidable austeníticos en los medios que contienen cloruros es la exposición de probetas de  $MgCl_2$  en ebullición.

Uno de los primeros trabajos publicados sobre la investigación de corrosión bajo tensiones a temperatura ambiente de estas aleaciones, fue el realizado por MAZZA y GREENE (27) con probetas dobladas en "U", en soluciones de haluros que contienen ácido sulfúrico.

Estos autores encontraron corrosión bajo tensiones solamente en las probetas sumergidas en soluciones de cloruro de sodio, para ciertos rangos de concentraciones de cloruro y de ácido sulfúrico, tal como puede observarse en la Figura 8. Otros trabajos más recientes confirman la aparición de corrosión bajo tensiones de aceros inoxidable austeníticos en soluciones ácidas que contienen cloruros a temperatura ambiente (28 a 31).

Experimentalmente se ha determinado que el potencial electroquímico que adquiere un metal en un cierto medio es un factor determinante de su susceptibilidad a la corrosión bajo tensiones.

EDELEANU (32) observó que aplicando una corriente catódica era posible detener la corrosión bajo tensiones de aleaciones de aluminio-magnesio en cloruro, y BOAR y HINES (33) obtuvieron resultados similares con acero inoxidable en cloruro de magnesio. Por otra parte, las investigaciones de GALVELE y colaboradores (15) sobre aleaciones de aluminio, expuestas en la Sección ante-

rior, mostraron que el potencial de corrosión debe superar el potencial de picado de una de las fases del material para que pueda producirse corrosión bajo tensiones.

Estos hechos significan que basta una pequeña polarización catódica para que el fondo de las fisuras pase de una disolución activa a un estado pasivo.

Se ha calculado que el valor de densidad corriente necesaria para que las fisuras se propaguen por disolución anódica, a las velocidades determinadas experimentalmente, puede llegar a ser del orden de  $1 \text{ A/cm}^2$ .

Para explicar estos hechos HOAR y HINES (33) propusieron un mecanismo de corrosión bajo tensiones según el cual habría una deformación continua en el fondo de las fisuras producidas por la tensión y el metal deformado se disolvería mucho más rápido que un metal estático.

Experimentalmente se comprobó que bajo condiciones conocidas de susceptibilidad a corrosión bajo tensiones se produce un gran aumento en la corriente anódica al traccionar el metal. Esto fue observado para el acero inoxidable (34,35) y aleaciones de hierro-níquel (36) en cloruro de magnesio; para hierro en hidróxido de sodio y para hierro y aluminio en nitratos (13,37,38). Por otro lado HOAR y colaboradores (35,36) mostraron que metales como el hierro y el níquel puros que no sufren corrosión bajo tensiones en medios que contienen cloruros, no presentan aumentos de densidad de corriente anódica al ser ensayados en condiciones de deformación plástica.

Debe entonces explicarse por qué al traccionar un metal bajo ciertas condiciones se produce corrosión bajo tensiones, mientras que al modificarlos no sufre ataque.

#### 1.4 Mecanismo de la Corrosión Bajo Tensiones

Mediante el empleo de microscopía electrónica, SWANN y EMBURRY (23) y SMITH y STAEBLE (39) encontraron que el arribo de dislocaciones a la superficie de un metal y la ruptura de la película pasivante eran etapas importantes en el proceso. Según estos autores las condiciones necesarias para la producción de corrosión bajo tensiones son las siguientes (Figura 9):

- 1) La aleación debe estar pasivada o debe haber una película más noble que el metal sobre su superficie.
- 2) Las propiedades mecánicas de la aleación deben ser tales que la película pasivante se rompa por deslizamiento (slip) del metal.
- 3) La velocidad de reparación de la película debe ser lo suficientemente lenta, y la de deformación lo suficientemente rápida, como para mantener el ataque sobre el metal desnudo.

El enunciado de estas condiciones está basado en la observación de distribuciones paralelas de disolución preferencial en láminas delgadas traccionadas en medios corrosivos.

SWANN y EMBURRY (23) mostraron en ensayos con acero inoxidable 301 en  $MgCl_2$  en ebullición que estas distribuciones paralelas de disolución están asociadas con movimientos de dislocaciones mientras la probeta está expuesta a la solución. LOUTHAN (40) realizó observaciones similares a las de estos autores y llegó también a la conclusión de que el movimiento de las dislocaciones mientras la aleación está expuesta al medio produce la ruptura de una capa pasiva, y que el metal, al estar desprotegido, se disuelve localmente a alta velocidad.

SMITH y STAEBLE (39) muestran que no hay reacción química observable en las dislocaciones estáticas preexistentes a la exposi-

ción en solución. Sin embargo estos autores encuentran distribuciones de disolución preferencial en metales puros (hierro y níquel) que no sufren corrosión bajo tensiones en  $MgCl_2$ , similares a los hallados en aceros inoxidable susceptibles.

Consecuentemente SMITH y STAEBLE concluyen que la ruptura de la película superficial es un paso necesario pero no crítico en el proceso que lleva a la corrosión bajo tensiones. De aquí surge la necesidad de la condición 3 para que el ataque progresase. Esta condición es difícil de definir.

Las primeras ideas de correlacionar la corrosión bajo tensiones con el potencial de picado fueron presentados por GALVELLE en 1969 (41) basándose en los resultados obtenidos en la corrosión bajo tensiones de aleaciones de Al-Cu (13) discutido en la Sección 1.2. Posteriormente ese modelo fue extendido a otras aleaciones (42,43).

MURATA y STAEBLE (29) proponen un modelo según el cual la corrosión bajo tensiones se produce en zonas de potencial donde la repasivación del metal es lenta, que corresponden a zonas de inestabilidad cinética próximas a los potenciales de FIADÉ y de picado.

Estos autores concordando con ideas expuestas por GRAF y SPRINGE (44), consideran que la corrosión bajo tensiones y el picado son fenómenos excluyentes. Proponen un potencial de picado determinado en un electrodo estático y un potencial de corrosión bajo tensiones más activo, determinado sobre un electrodo en deformación. La corrosión bajo tensiones ocurriría sólo en el rango intermedio entre ambos potenciales; por encima del potencial de picado sólo se produciría corrosión por picado, mientras que por debajo del potencial de corrosión bajo tensiones el metal estaría pasivado.

Sin embargo hay ejemplos que muestran una buena correlación entre las condiciones necesarias para producir corrosión bajo tensiones

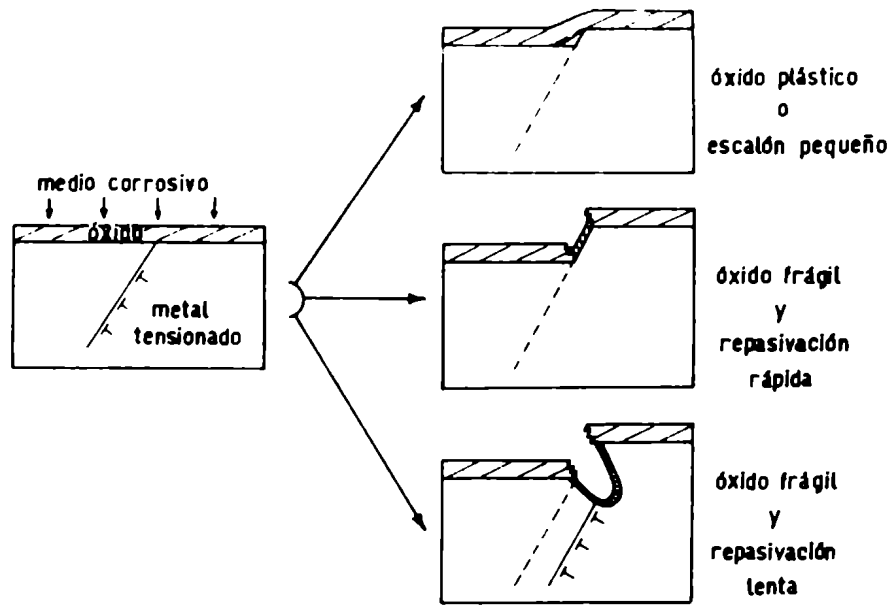


Figura 9

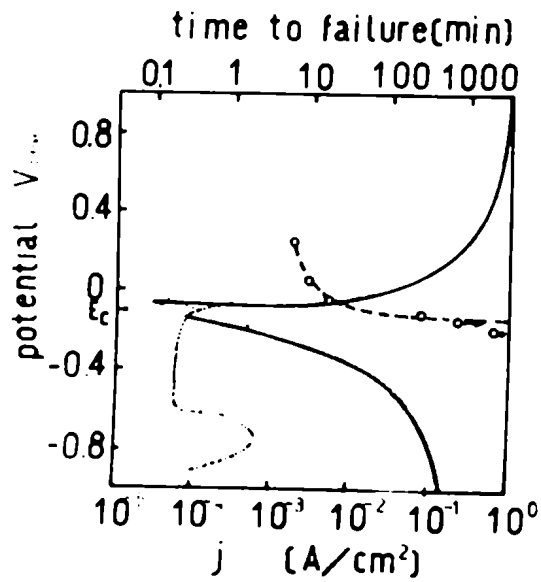


Figura 10

y corrosión por picado. Uno de ellos es la corrosión bajo tensiones de aleaciones de titanio en solución de metanol más ácido clorhídrico (45).

STAEHLE y colaboradores (46) encontraron un potencial de corrosión para el acero inoxidable en  $MgCl_2$  en ebullición que corresponde al de ruptura de pasividad. SMIALOWSKI y RYCHIK (47) por otro lado, encontraron que el tiempo de ruptura alcanza un máximo en ese potencial crítico y disminuye a valores de potencial más elevados. En la Figura 10 se muestran superpuestos los resultados obtenidos en ambos trabajos. Los mismos indican que para producir corrosión bajo tensión del acero inoxidable en  $MgCl_2$  es necesario alcanzar las condiciones de picado.

Otro ejemplo lo constituyen los resultados obtenidos por GALVELE y SEMINO (42) con acero 4340 en agua de mar. La medición del tiempo de ruptura en función del potencial mostró dos zonas de fractura, una a potenciales bajos y otra a potenciales altos. La primera coincide con la zona de desprendimiento de hidrógeno y puede ser atribuida a un proceso de fragilización por hidrógeno. La zona de potenciales altos aparece por encima del potencial de picado.

El aparente carácter excluyente de los fenómenos de picado y corrosión bajo tensiones se daría entonces en aquellos sistemas metal-medio corrosivo en los que la nucleación del picado es lenta. El potencial de picado coincidiría con el de corrosión bajo tensiones. Al traccionar una probeta sometida a ese valor de potencial el picado se nuclearía en las zonas de metal desnudo formadas por ruptura del óxido en los escalones de deslizamiento. El ataque sería mucho más rápido en las zonas desnudas que en las cubiertas por óxido y se producirían fisuras. Al aumentar el potencial el picado se extendería fuera de los escalones de deslizamiento y se observaría el picado generalizado de la superficie.

Estas hipótesis fueron confirmadas por observaciones microscópicas de probetas de aluminio traccionadas en nitrato de sodio, que se expondrán en la siguiente Sección.

En los ejemplos citados y en otros muchos casos, el proceso de iniciación y propagación de corrosión bajo tensiones transgranular está relacionado con un proceso de ruptura de una película pasivante en los escalones de deslizamiento. La corrosión bajo tensiones de los aceros inoxidable austeníticos en soluciones ácidas que contienen cloruros, a temperatura ambiente, era considerada una excepción a este mecanismo, ya que se produce a potenciales en los que es posible esperar disolución activa (27, 28,45).

Un trabajo reciente de GALVELE, WEXLER y GARDIAZABAL (31) con acero AISI 304 en solución de ClH 1N muestra, mediante mediciones electroquímicas, que existe un proceso de formación de película en el rango de potenciales en que se produce corrosión bajo tensiones, y que por lo tanto también operaría en este caso el mismo mecanismo de ruptura de película propuesto. En el presente trabajo se llegaron a conclusiones similares mediante ensayos efectuados con AISI 304 en soluciones acuosas de cloruro de sodio y ácido sulfúrico.

## 2. ENSAYOS CON ALUMINIO

### 2.1 Técnica Experimental

Se utilizó aluminio 99,99%, laminado a 1 mm. de espesor. Después de cortar probetas de 110 x 6 mm., éstas fueron decapadas primero en una solución de hidróxido de sodio 10% y luego en una solución de ácido nítrico 10%.

Se efectuó un recocido de 1 hora a 600°C para eliminar las tensiones de laminación y obtener policristales con un tamaño de grano de aproximadamente 1 mm.. Se las pulió electrolíticamente 8 horas en solución 90% butilcellosolve, 10% ácido perclórico, a 28 V, enfriada en agua y hielo.

Para los ensayos se empleó una celda de bronce, recubierta interiormente con una resina epoxi curada a 70°C. Las juntas se sellaron con una resina epoxi flexible, que permitía el cierre de la celda y el deslizamiento de la probeta. Se utilizó un contraelectrodo de platino y los potenciales se midieron a través de un capilar de Luggin (Figura 11).

Para esta medición se usó un electrodo de referencia de Calomel en las soluciones de cloruro de sodio 1M-pH7 y 4M-pH11, y un electrodo de sulfato mercurioso en las soluciones de nitrato de sodio 1M-pH7. Los valores de potencial fueron convertidos a la escala normal de hidrógeno. Todas las mediciones se hicieron a 20°C.

Antes de iniciar los ensayos se degasaba la solución y la celda durante 1 hora 30 minutos con nitrógeno 99,99%. Luego se introducía la solución dentro de la celda y se llevaba la probeta a un potencial correspondiente al estado pasivo y se esperaba hasta que se estabilizara la corriente anódica.

A continuación se aplicaba a la probeta el potencial elegido y



se traccionaba hasta una deformación del 10% de elongación, a una velocidad de 5%/min.

En la Figura 12 se observa el equipo utilizado. Para determinar los potenciales de picado se trazaron las curvas de polarización anódicas en las diversas soluciones, esperando en cada potencial hasta que el registro de la corriente en función del tiempo llegara a valores estacionarios. Se hicieron mediciones en escalones de 20 mV. Las determinaciones se efectuaron con un potenciostato Tacussel PRT-20-2X.

### 2.1.1 Técnicas de observación de la superficie

En el estudio de la morfología de las superficies se empleó microscopía electrónica de réplicas de óxido de aluminio. Estas fueron obtenidas por anodizado de las probetas en una solución acuosa de ácido tartárico 3%, llevada a pH 5,5 con hidróxido de amonio (48).

Después de diversos ensayos, se encontró que se logra una buena reproductibilidad del relieve superficial con el óxido producido aplicando potenciales en el rango de 28 a 30 V, durante un período de 20 a 30 minutos.

El procedimiento seguido para separar las réplicas es el siguiente: a) se raya la probeta para obtener superficies apropiadas al tamaño de las grillas del microscopio; b) se sumerge la muestra durante un minuto en una solución saturada de cloruro mercuríco; c) se la lava con alcohol y se la deja en agua destilada hasta que se separen las réplicas; d) se lava las réplicas en una solución de ácido clorhídrico 10%, luego en agua destilada y finalmente en alcohol.

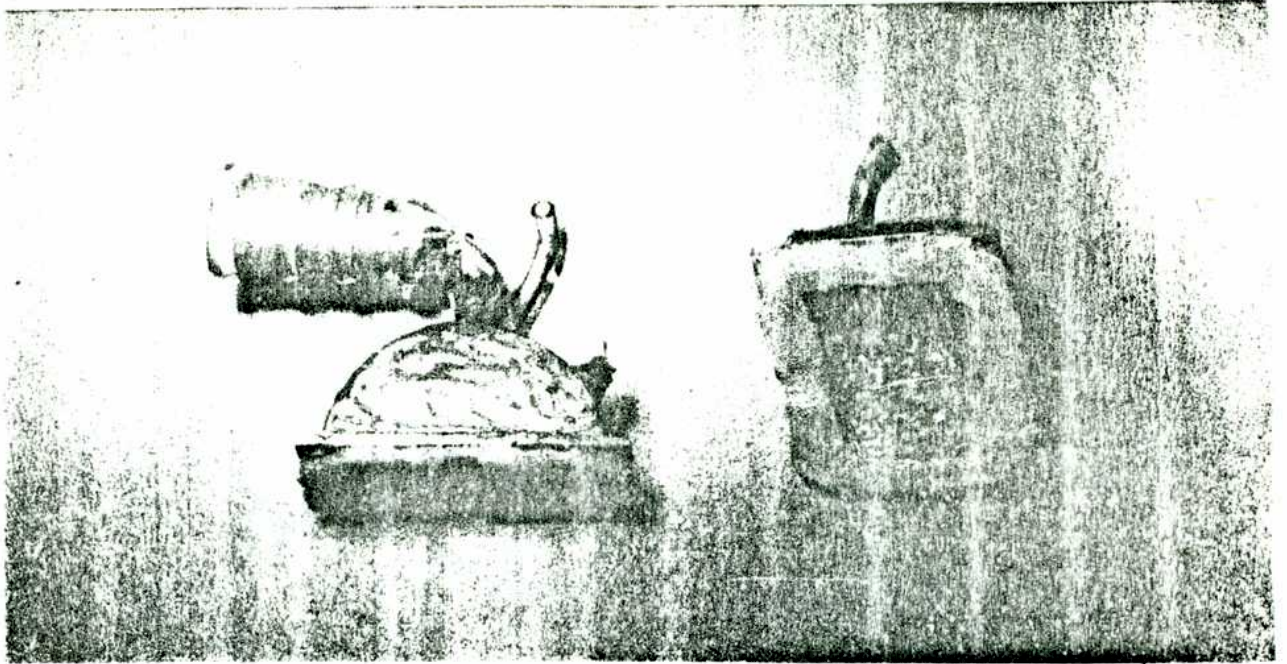
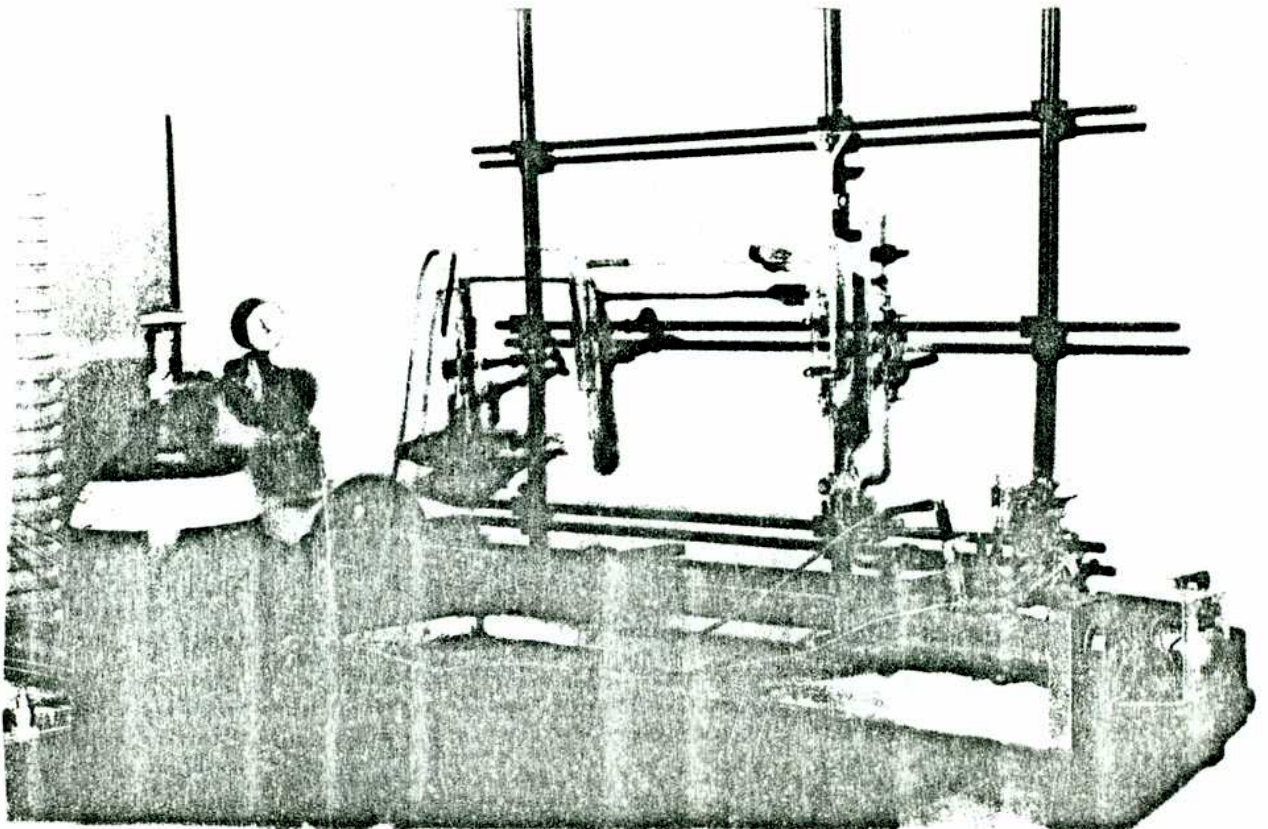


Figure 11



Las observaciones se efectuaron con un microscopio electrónico Hitachi HK-3 y un Philips EM 300.

Se prepararon también réplicas de plástico, metalizadas con oro, de algunas probetas y se observaron con un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-U3.

Se trazaron los perfiles de las bandas de deslizamiento producidas por tracción a diferentes potenciales, empleando técnicas de estereomicroscopía electrónica (49).

El método utilizado es el siguiente:

- a) se toman 2 electromicrografías del relieve estudiado, en posiciones distintas. Para ello se rota la muestra respecto de un eje situado en el plano de la réplica y cuya dirección se acerque a la de la banda considerada, y se la fotografía con el haz incidente formando ángulos  $\theta_1$  y  $\theta_2$  con la normal a la superficie. En este trabajo se eligió  $\theta_1 = \theta_2 = 12^\circ$ .
- b) El par de electromicrografías se observa con un estereoscopio que permite obtener una imagen tridimensional del relieve. Este equipo tiene también incorporado un sistema de luces móviles que permite medir en escala absoluta la diferencia de paralaje de dos puntos cualesquiera de la superficie.
- c) En base a la diferencia de paralaje  $\Delta D$  medida y conociendo el ángulo de rotación  $\theta$  ( $\theta = \theta_1 + \theta_2$ ) y la magnificación  $M$  de las fotografías, se puede determinar la diferencia de profundidad  $h$  entre los puntos considerados aplicando la fórmula:

$$h = \frac{\Delta D}{M \text{ sen } \theta} \quad (I)$$





Figura 13



Figura 14

El equipo empleado en estas determinaciones es el estereoscopio Hilger Watts SB 190.

## 2.2 Resultados

### 2.2.1 Morfología de superficies de aluminio traccionado en aire

Las Figuras 13 y 14 muestran electromicroscopías de probetas de aluminio traccionadas en aire. Se observan en ellas las bandas de deslizamiento resultantes de la deformación. En aproximadamente el 50% de las bandas se encontró la subestructura de líneas de deslizamiento descrita por Thomas y Nutting (50) (Figura 15), mientras que en el 50% restante estas líneas eran casi indistinguibles. Esto se debe posiblemente a que las dimensiones de las líneas de deslizamiento están cerca del límite de resolución de las réplicas.

Se trazaron los perfiles de bandas con diversas amplitudes de deslizamiento, correspondientes a probetas con 10% de deformación (ver Figura 15). La precisión del método de trazado del perfil no es suficiente para discriminar los escalones correspondientes a cada línea de deslizamiento.

### 2.2.2 Morfología de superficies de aluminio traccionado en cloruro de sodio 1M-pH7

Se trazó la curva de polarización anódica obtenida en esta solución. El potencial de picado es igual a  $-0.53V_H$ . Se verificó la inexistencia de picado por debajo de ese potencial mediante ensayos a potencial constante, en los cuales se mantuvieron probetas durante 5 horas a  $-0.70$ ,  $-0.65$  y  $-0.57V_H$  respectivamente. Tanto el registro de la corriente



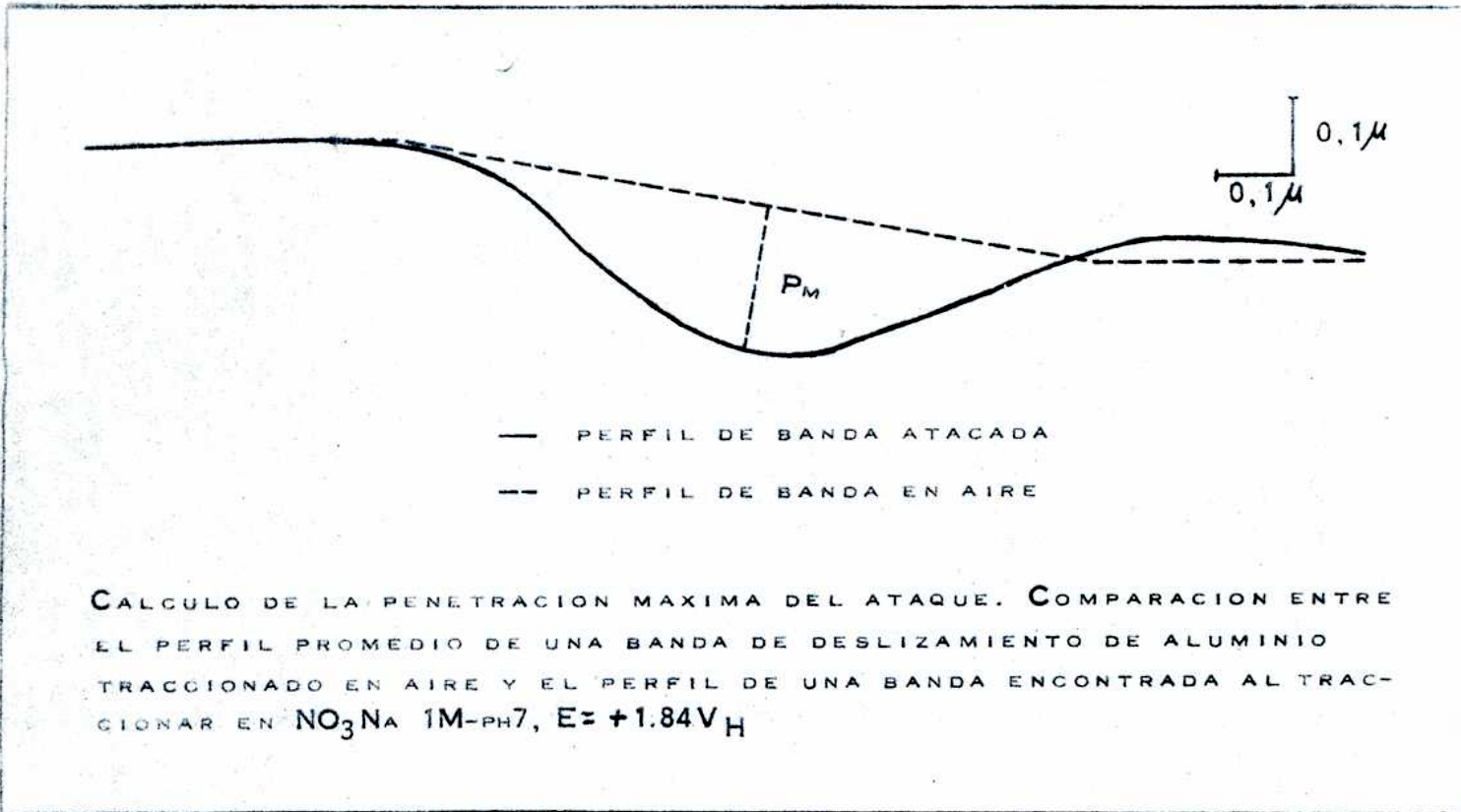


Figura 15



Figura 16

anódica como la observación con microscopía electrónica de las probetas, demostraron que no sufrieron picado.

Se compararon las estructuras de bandas de deslizamiento producidas por tracción a potenciales de electrodo de  $-0.60$ ,  $-0.57$ ,  $-0.55$ ,  $-0.53$ ,  $-0.50$  y  $-0.48V_H$ . Los ensayos se hicieron al menos por duplicado. En la Figura 16 se observa la superficie de una probeta traccionada a un potencial inferior al de picado. Las bandas de deslizamiento son similares a las producidas al deformar en aire.

En las probetas traccionadas al potencial de picado desaparece la subestructura de escalones en aproximadamente el 90% de las bandas de deslizamiento (Figura 17).

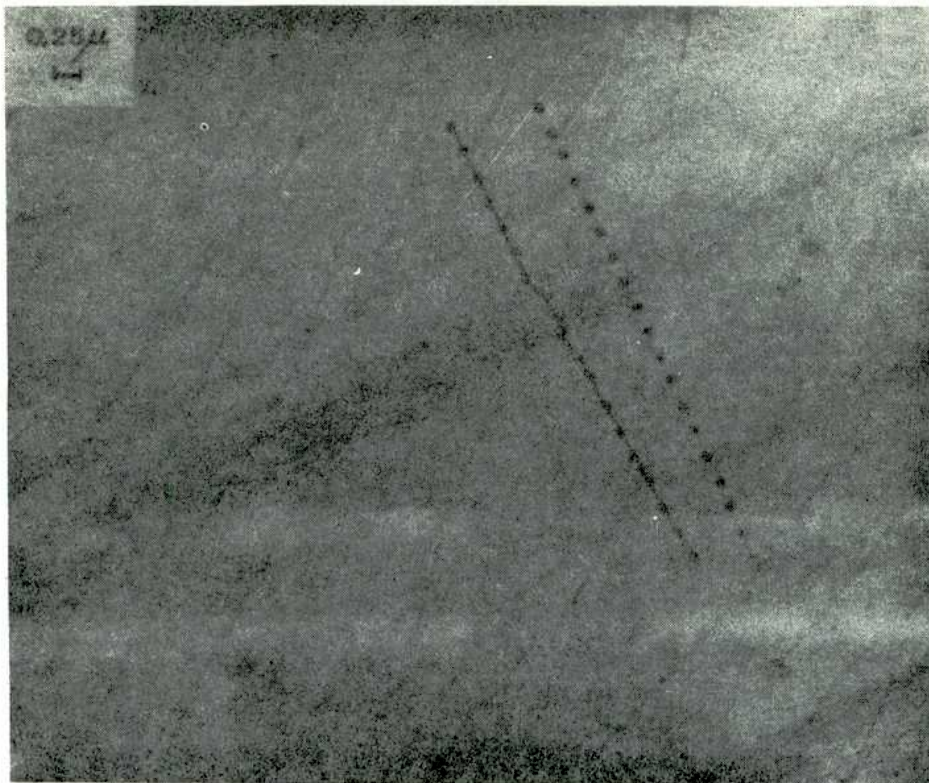
En la Figura 18 se observa el aspecto de una probeta traccionada a un potencial  $30mV$  superior al de picado. Algunas zonas presentan un picado uniforme en toda la superficie, mientras que en otras regiones se observa solamente la disolución de los escalones de deslizamiento en todas las bandas. Por encima de este potencial se produce un intenso picado en toda la superficie de las probetas, junto con el ataque en las bandas de deslizamiento (Figura 19).

### 2.2.3 Morfología de superficies de aluminio traccionado en cloruro de sodio 4M-pH11

El potencial de picado del aluminio en esta solución fue determinado a partir de los datos obtenidos por KAESCHE (51), y su valor es  $-0.56V_H$ .

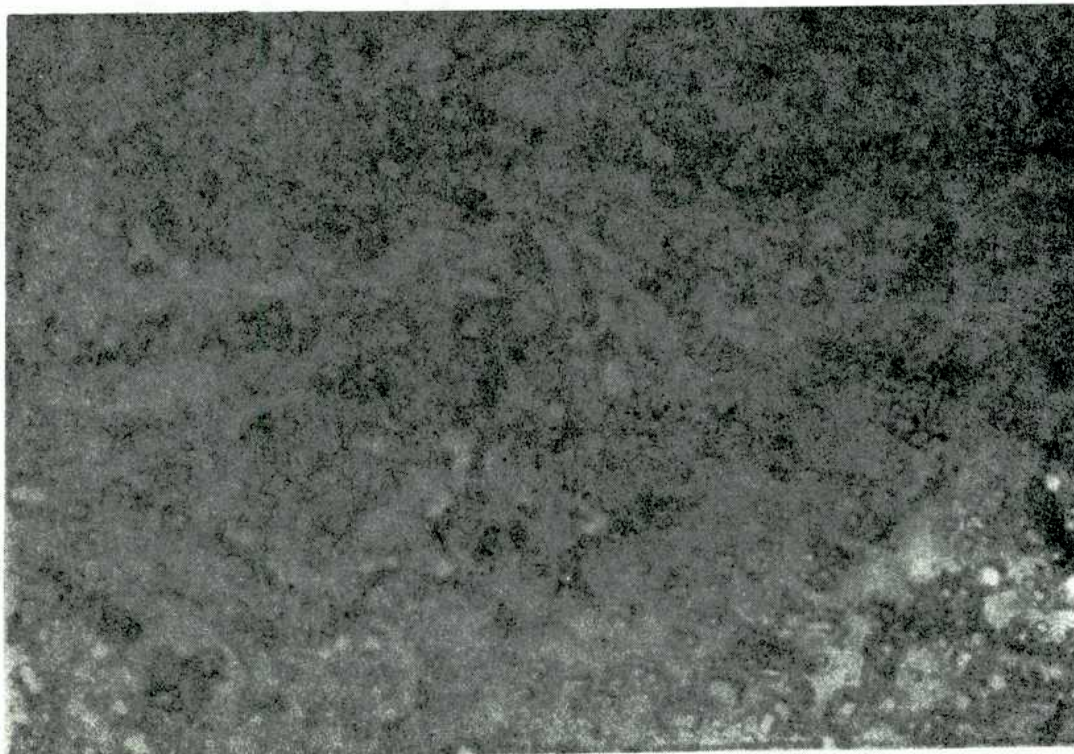
Se realizaron ensayos únicos a  $-0.58$ ,  $-0.54$  y  $-0.50V_H$ , y por duplicado a  $-0.60$ ,  $-0.56$  y  $-0.52V_H$ .





**aluminio traccionado en ClNa 1M-pH7-E=-0.53V<sub>H</sub>**

Figura 17



**aluminio traccionado en ClNa 1M-pH7-E=-0.50V<sub>H</sub>**

Figura 18



Las probetas traccionadas a potenciales inferiores al de picado no presentan ataque. En un rango de potencial de 40mV por encima del potencial de picado, el ataque se localiza principalmente en las bandas de deslizamiento, tal como puede verse en las Figuras 20 y 21.

A valores crecientes de potencial las áreas con picaduras aumentan y el ataque se extiende fuera de las bandas de deslizamiento (Figura 22).

#### 2.2.4 Morfología de superficies de aluminio traccionado en nitrato de sodio 1M-pH7

Se trazó la curva de polarización anódica de aluminio en este medio. El potencial de picado encontrado es igual a  $+1.70 V_H$ .

Para su verificación se realizaron ensayos a potencial constante. Probetas mantenidas 5 horas a  $+1.0$  y  $1.5V_H$  y 2 horas a  $+1.69V_H$  respectivamente, no presentaron picado, y sus superficies son similares a las de aluminio sin ensayar. En cambio, sufrieron picado las probetas mantenidas 2 horas a  $+1.71$  y  $+1.74 V_H$  respectivamente. Las observaciones se efectuaron empleando microscopía óptica.

Se traccionaron probetas a potenciales de electrodo de  $1.69$ ,  $1.72$ ,  $1.74$ ,  $1.78$ ,  $1.79$ ,  $1.80$  y  $1.84V_H$ . Los ensayos se realizaron al menos por duplicado. A valores inferiores al potencial de picado la estructura de la superficie es similar a la de aluminio traccionado en aire (Figura 23).

A potenciales superiores al de picado se observa un cambio en la morfología de las bandas de deslizamiento. En un rango de aproximadamente 100mV (entre  $+1.70$  y  $+1.80V_H$ )

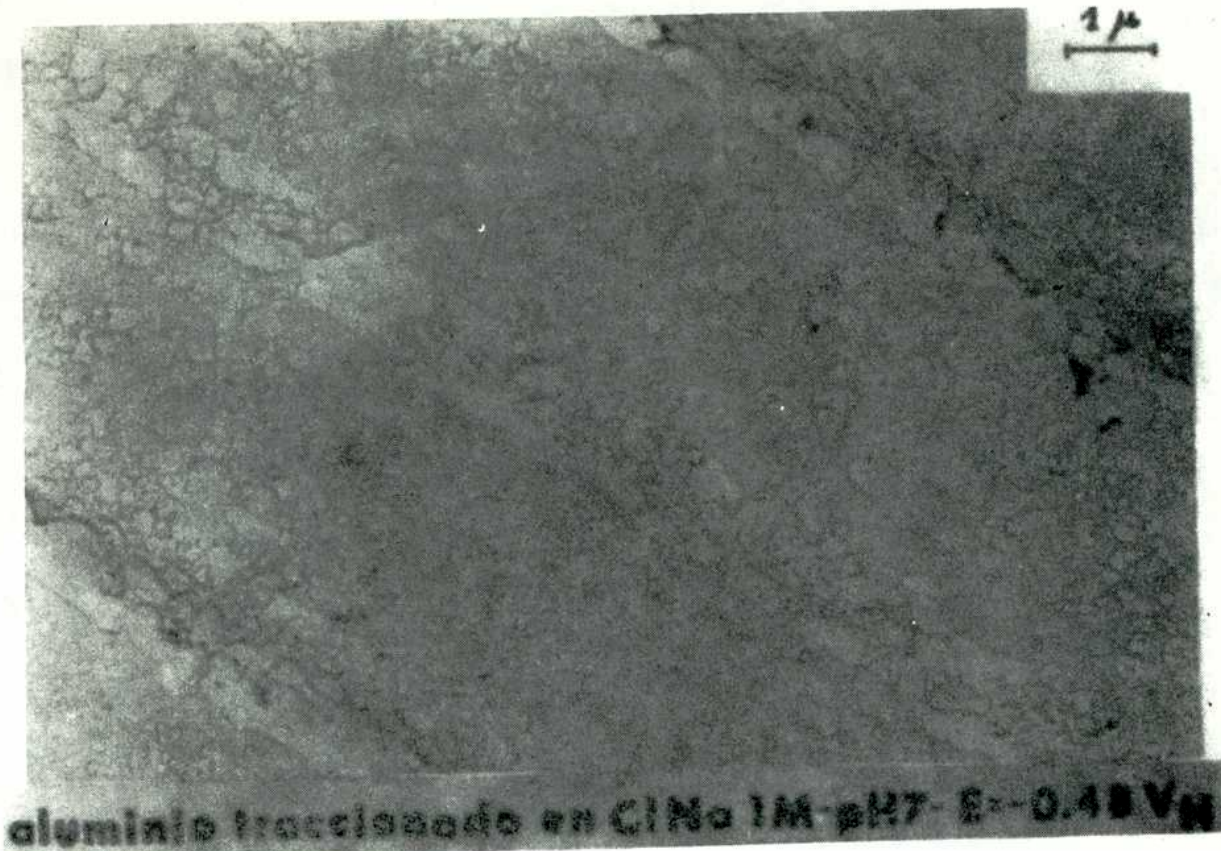


Figura 19

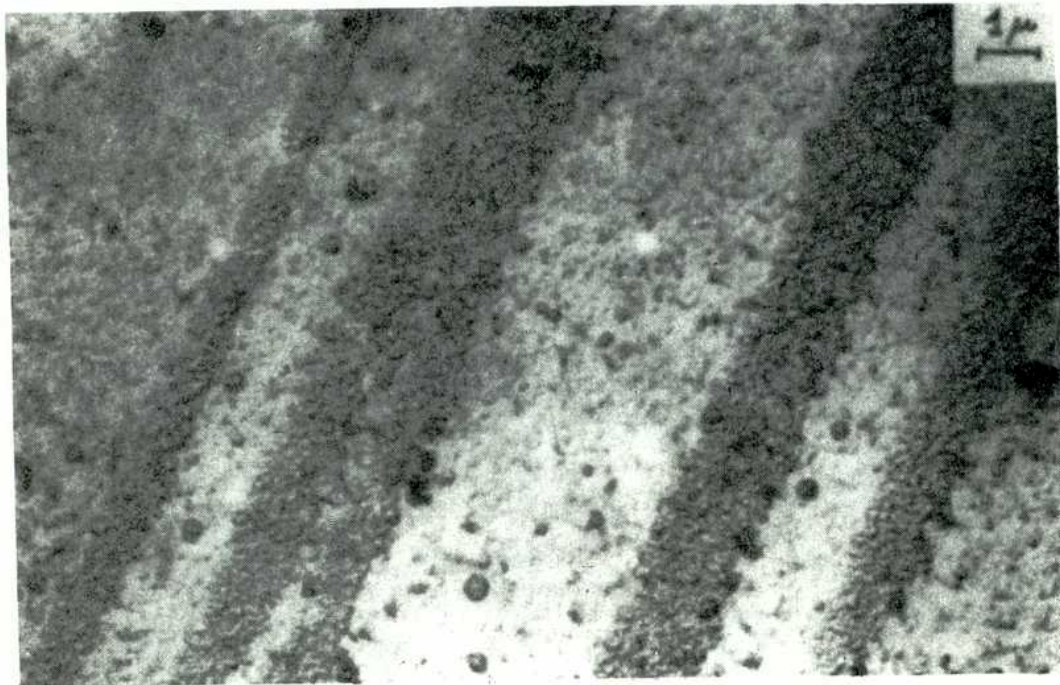
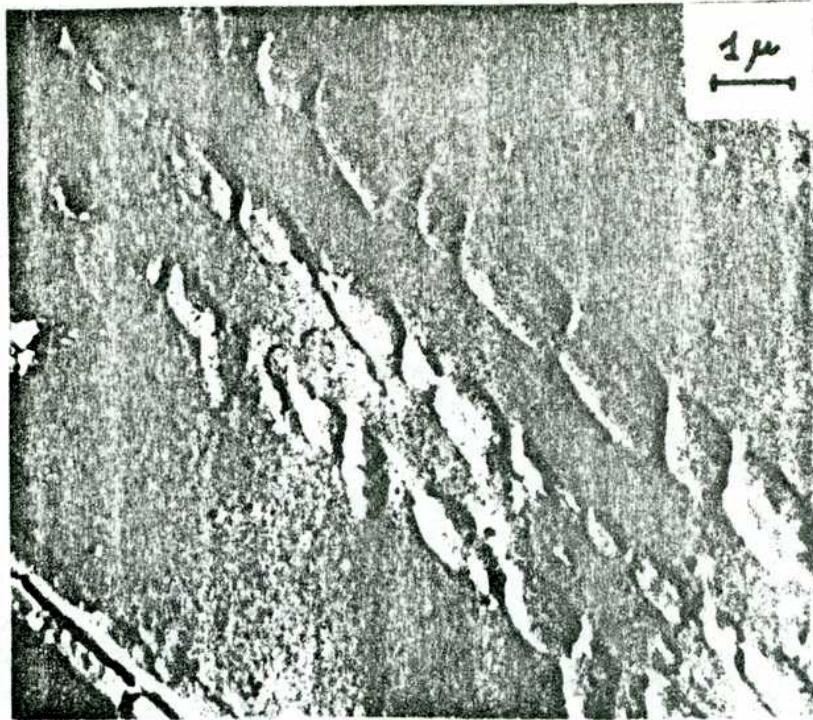


Figura 20

Aluminio Traccionado en ClNa 4M-pH11, E = -0.56V<sub>H</sub>



Figura 21



**aluminio traccionado en  
Cl Na 4M-pH11-E=-0.52 V<sub>H</sub>**



Figura 22

Aluminio Traccionado en ClNa 4M-pH11, E = -0.50V<sub>H</sub>

se produce una disolución parcial o total de los escalones de deslizamiento (Figura 24). Si se tracciona a potenciales más elevados se observa picado selectivo de las bandas (Figuras 25 y 26) en un rango de aproximadamente 40mV. Por encima de estos valores de potencial se produce un picado general de la superficie.

La observación de las probetas por electromicroscopía mostró que no todas las bandas de deslizamiento sufren picado en la misma intensidad sino que pueden dividirse en 3 categorías según el tipo de ataque:

- a) bandas muy atacadas, con picaduras extendidas, semicilíndricas (Figuras 25 y 26);
- b) bandas con picaduras hemiesféricas pequeñas (Figura 27);
- c) bandas sin picaduras, pero en las que han desaparecido los escalones de deslizamiento (Figura 28).

El porcentaje de bandas de cada uno de los 3 tipos encontrados varía de probeta en probeta (Tabla II).

Se realizaron también ensayos a  $E = +1.84 V_H$  en los que una vez alcanzado aproximadamente un 10% de deformación se detenía la tracción y se mantenía la probeta a potencial constante durante un período de tiempo igual al de la tracción. Tampoco con este procedimiento se encontró ataque en todas las bandas de deslizamiento, y el porcentaje de bandas tipo a varió en cada probeta (Tabla II).

Por último, no pudo hallarse relación entre la variación de la penetración del ataque en las bandas con el manipuleo previo al ensayo. En efecto, no se observaron bandas de deslizamiento en réplicas de probetas "blanco", colocadas en la celda y sujetas con las mordazas de tracción que indicaran diferencias de deformación inicial.



aluminio traccionado en  $\text{NO}_3\text{Na}$  1M pH7- E = +1.69V<sub>H</sub>



Figura 23

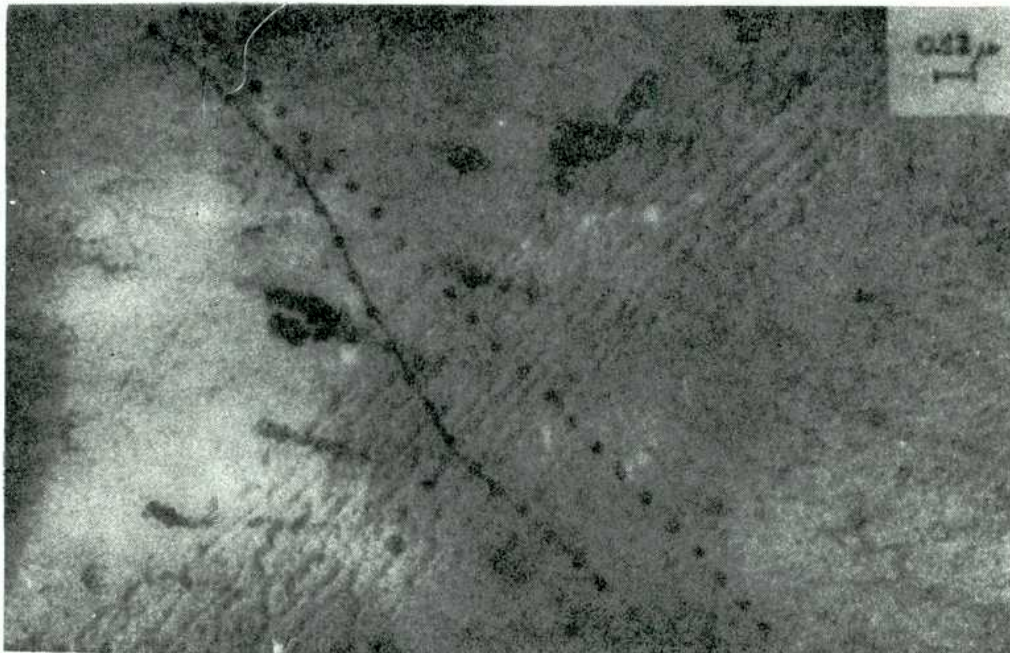
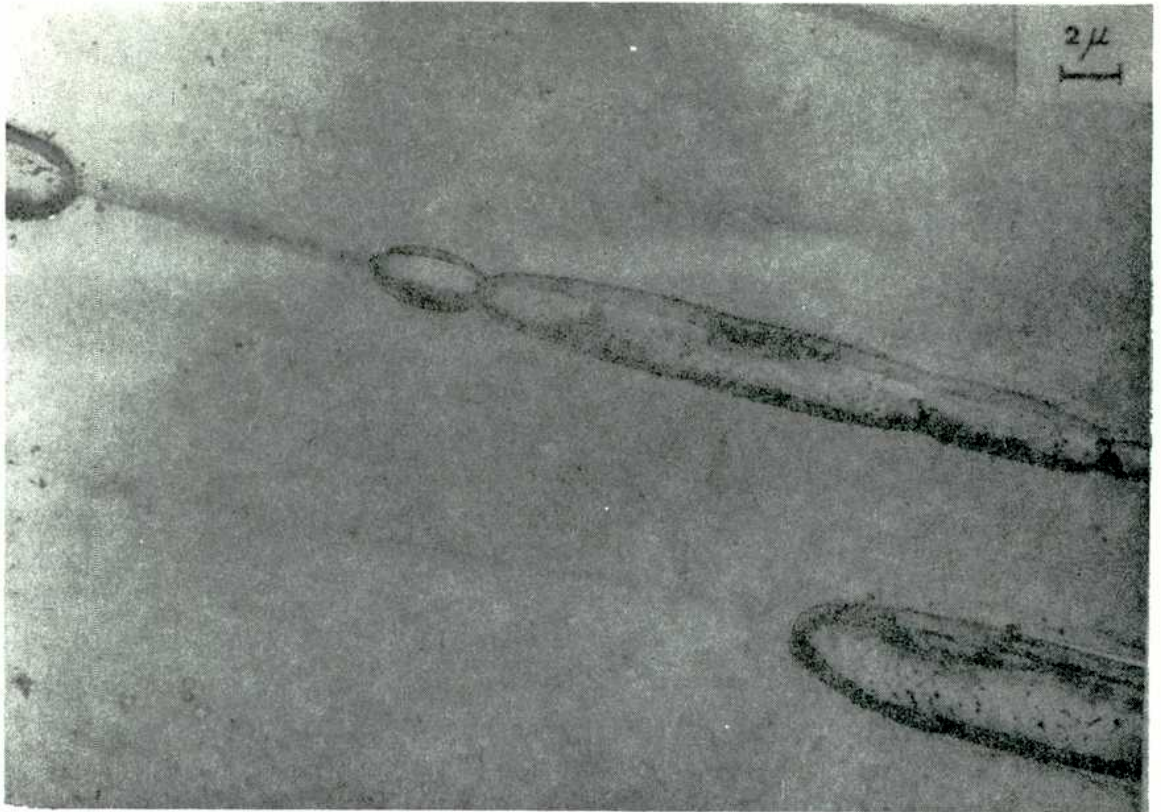


Figura 24

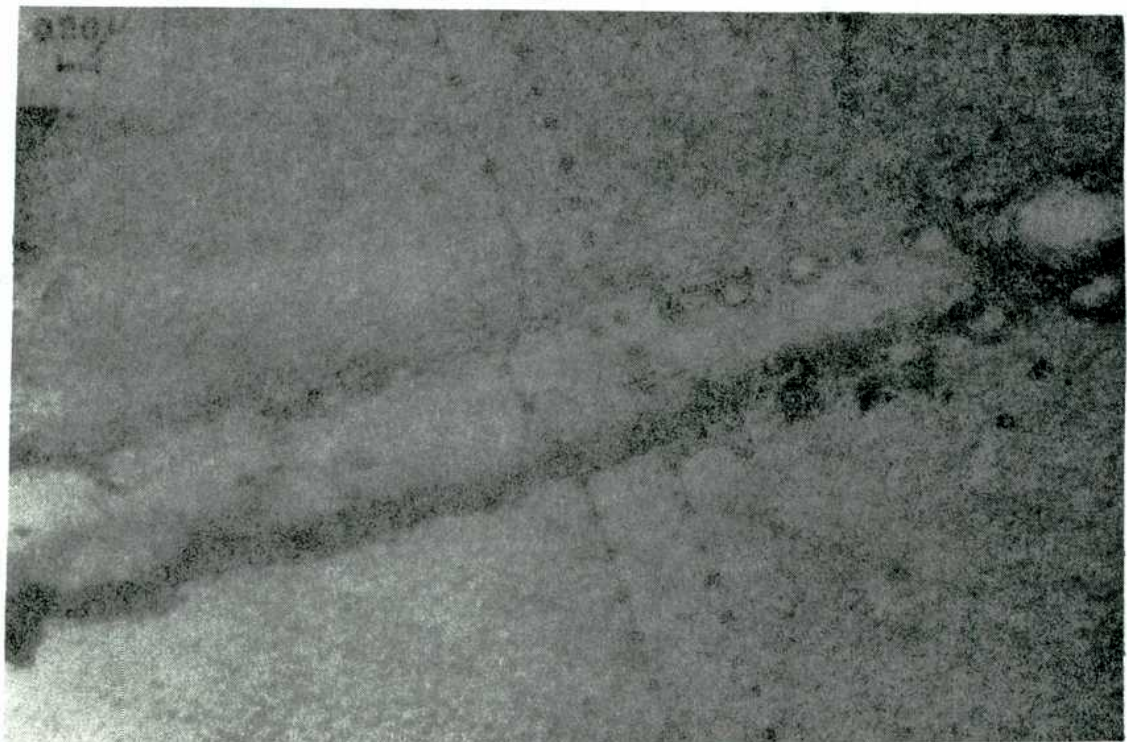
Aluminio Traccionado en  $\text{NO}_3\text{Na}$  1M-pH7, E = +1.80V<sub>H</sub>



Figura 25



**aluminio traccionado en  $\text{NO}_3\text{Na}$  1M-pH7- $E=+1.84\text{V}_H$   
banda tipo a**



**aluminio traccionado en  $\text{NO}_3\text{Na}$  1M-pH7- $E=+1.84\text{V}_H$**

Figura 26

### 2.2.5 Comportamiento anódico del aluminio durante la tracción y su relación con la morfología de la superficie

Los resultados expuestos muestran que existe una gran similitud entre la morfología de las superficies de probetas traccionadas en aire y las traccionadas en cualquiera de las soluciones empleadas, por debajo de los respectivos potenciales de picado (ver Figuras 14, 16 y 23). Correspondientemente se observa que los registros de densidad de corriente en función del tiempo, durante la tracción, alcanzan en cada solución un valor máximo, que no depende del potencial de electrodo, siempre que éste sea inferior al potencial de picado. Esto coincide con los resultados obtenidos por GAVELLE y colaboradores (13), quienes también comprobaron experimentalmente que la densidad de corriente máxima observada crece al aumentar la velocidad de deformación.

Estos resultados pueden ser interpretados suponiendo que por debajo del potencial de picado la única reacción anódica posible es la repasivación. En efecto, se sabe que el aluminio posee una película de óxido del orden de  $30\text{\AA}$  (52). Durante la tracción, las dislocaciones que arriban a la superficie forman escalones de deslizamiento del orden de  $600\text{\AA}$ , agrupados en bandas de deslizamiento. El número de escalones por banda depende de la deformación (50). La formación de estos escalones de deslizamiento rompe la película de óxido y expone a la solución una superficie metálica desnuda. Sobre ella se forma nuevamente una capa de óxido pasivante, mientras que el resto de la superficie permanece inactivo. Durante la tracción se llega a un estado estacionario en el cual existe un equilibrio entre el proceso de ruptura de la película, por formación de nuevos escalones, y la repasivación. La densidad de corriente medida en estas condiciones alcanza un valor constante, que será proporcional a la velocidad de formación de los escalones, es decir, a la velocidad de tracción.



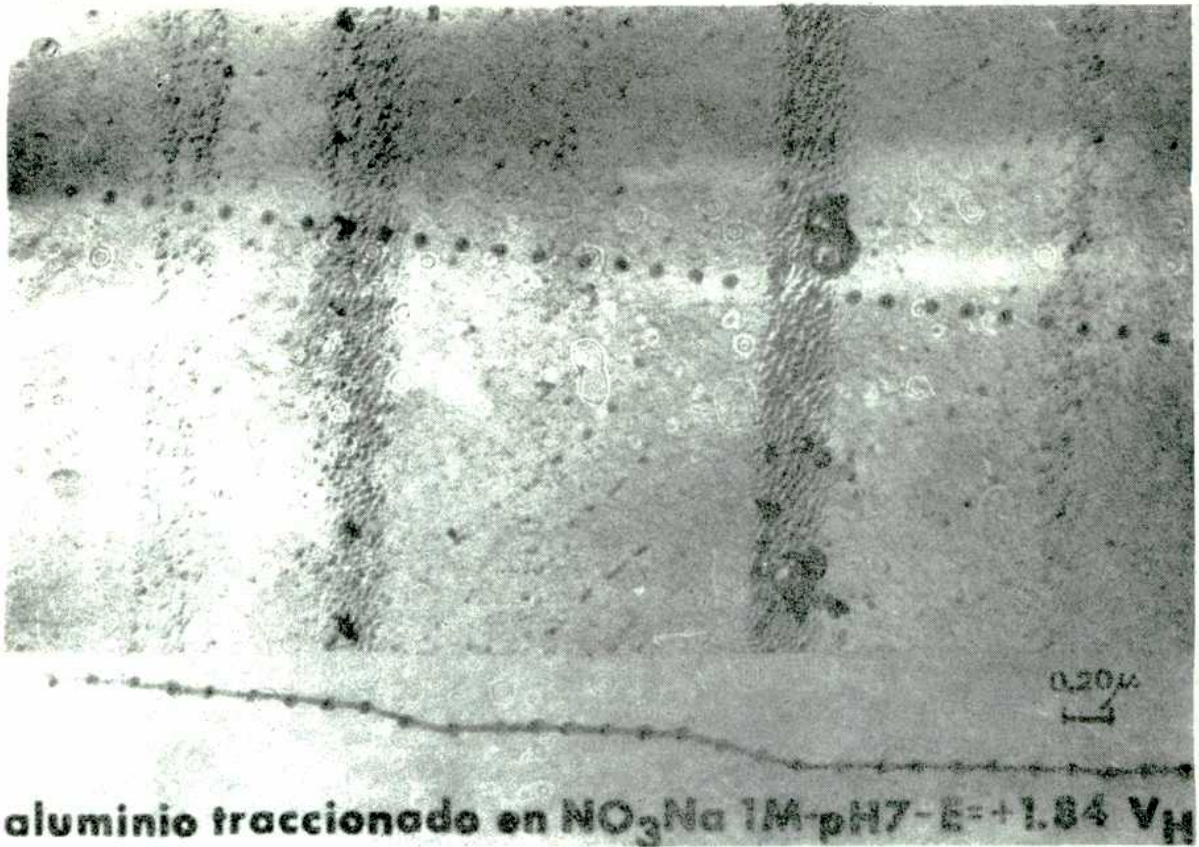


Figura 27

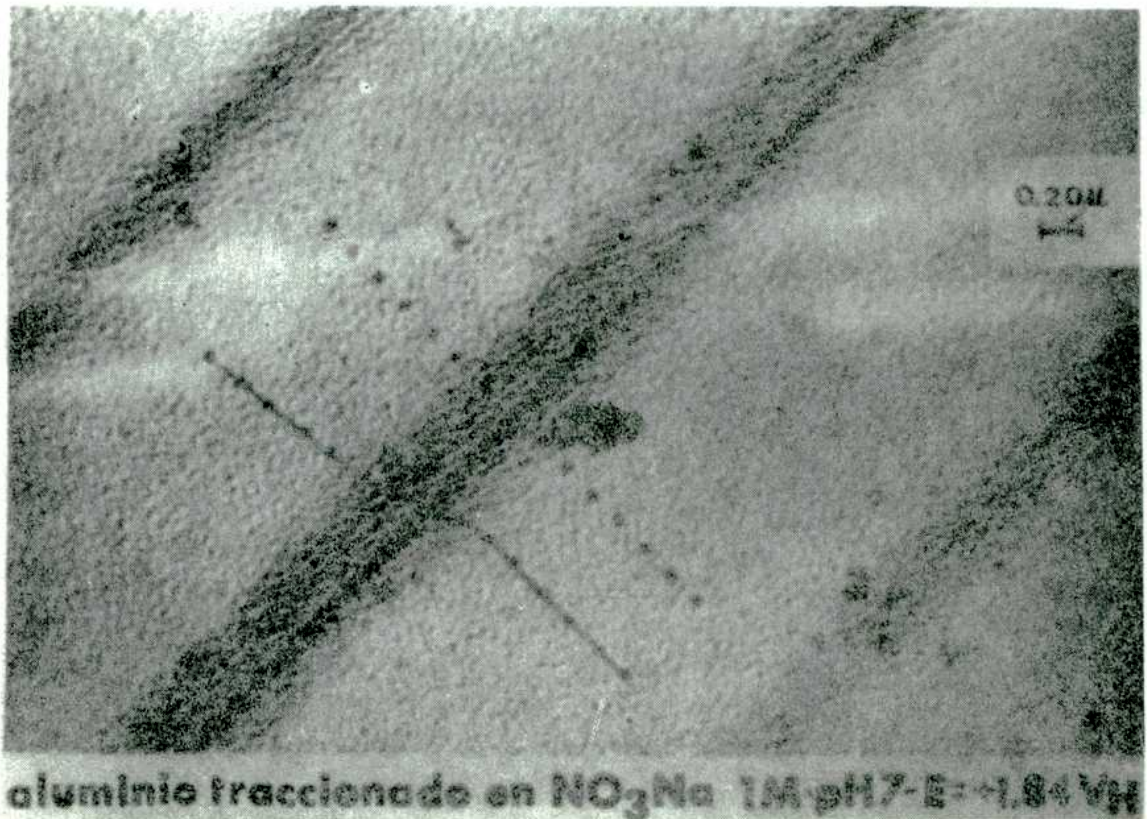


Figura 28



TABLA II

<u>Probeta</u>	<u>Tiempo de Tracción</u>	<u>Tiempo a E Const. al Finalizar la Tracción</u>	<u>Deformación</u>	<u>% Bandas a</u>	<u>% Bandas b</u>	<u>% Bandas c</u>
55	1min 45 seg	-----	11,1%	40	20	40
58	2min 30 seg	-----	11,0%	40	4	56
66	2min 40 seg	-----	12,6%	2	45	53
64	2min 30 seg	2min 30seg	10,3%	14	36	50
67	2min 30 seg	2min 30seg	12,3%	23	0	77
70	2min 30 seg	2min 30seg	12,6%	9	21	70

Al traccionar a potenciales superiores al de picado, la densidad de corriente aumenta notablemente. Tanto la dependencia de la densidad de corriente con el tiempo, como la morfología de la superficie, varían según la solución estudiada.

En los ensayos realizados en soluciones de  $\text{ClNa}1\text{M-pH}7$  se encontró un ataque preferencial en las bandas de deslizamiento al traccionar al potencial de picado. A potenciales más elevados se produce picado en toda la superficie del metal, junto con el ataque en las bandas de deslizamiento. Esto es debido posiblemente a la alta velocidad de nucleación del picado en las superficies cubiertas de óxido, que compite con el ataque de las superficies de metal desnudo en los escalones de deslizamiento.

Al traccionar el aluminio en soluciones de  $\text{ClNa}4\text{M-pH}11$  y  $\text{NO}_3\text{Na}1\text{M-pH}7$  se encuentra para cada una de ellas un rango de potenciales superiores al de picado, en el cual se observa un ataque preferencial en las bandas de deslizamiento.

En estos rangos de potenciales se determinó que la densidad de corriente varía en función del tiempo según la ley:

$$i = at^2 \quad (\text{II})$$

donde a es una constante.

Estos resultados coinciden con los comunicados por WEXLER y GALVELE en trabajos anteriores (13,14). En el primero de los citados se postulan las condiciones que deben cumplirse para que la densidad de corriente varíe cuadráticamente con el tiempo durante la tracción, en base a las consideraciones de ENGELL y STOLICA (53) para el picado hemiesférico de metales.

Las condiciones necesarias para que se verifique la relación (II) serían entonces las siguientes:

- a) La picadura debe crecer en forma semicilíndrica, con su eje paralelo a la superficie del metal.
- b) La densidad de corriente dentro de la picadura debe ser constante.
- c) El número de picaduras semicilíndricas, por unidad de área, debe aumentar linealmente con el tiempo.

La condición b) se verifica en el metal sujeto a tracción ya que se cumple para las picaduras que se producen en el metal estático. La condición c) es un resultado del método experimental, ya que la probeta es traccionada a velocidad constante y por lo tanto debe ser también constante el número de escalones formados por unidad de tiempo. El presente trabajo ha verificado experimentalmente que se cumple la condición a); las Figuras 25 y 26 muestran cómo las picaduras se extienden a lo largo de las bandas y toman aproximadamente forma semicilíndrica.

#### 2.2.6 Comparación de la penetración del ataque determinada visualmente con la calculada a partir de mediciones electroquímicas

Se estudió la relación entre la corriente anódica medida y la disolución de aluminio en las bandas de deslizamiento. Para ello se siguió el siguiente procedimiento:

- 1) Mediante estereomicroscopía se trazaron los perfiles de bandas de deslizamiento tipo a de probetas traccionadas en  $\text{NO}_3\text{Na}$  1M-pH7 a  $E = +1.84 V_H$ . Estos se compararon con un perfil promedio de los encontrados en probetas traccionadas en aire. Se calculó entonces la penetración máxima del ataque en las bandas. En la Tabla III se dan datos de penetración máxima en bandas pertenecientes a diversas probetas.

ii) A partir de los registros de corriente en función del tiempo realizados durante los ensayos de tracción se calculó la velocidad de penetración del ataque en las bandas de deslizamiento.

Para ello se hicieron las siguientes suposiciones:

La elongación total de la probeta, D, es igual a:

$$D = N \cdot s \cdot n \quad (\text{III})$$

donde: N: número total de bandas de deslizamiento formadas  
s: ancho de cada escalón de deslizamiento  
n: número de escalones por banda

D se mide experimentalmente y se tomó  $s = 200\text{Å}$  y  $n = 9$ , a partir de los datos dados por THOMAS y NUTTING (50).  
Por lo tanto:

$$N = \frac{D}{s \cdot n} \quad (\text{IV})$$

Debe considerarse que solamente se atacan las  $N'$  bandas que se encuentran en el interior de la celda en contacto con la solución.

$$N' = \frac{N \cdot l}{L} \quad (\text{V})$$

donde: L: longitud total de la probeta  
l: longitud interior de la celda

Puede calcularse entonces el área final, A, de los escalones atacados:

$$A = N' \cdot x \cdot n \cdot P \quad (\text{VI})$$

donde:  $x$ : longitud de cada escalón = 600 Å (50)

$P$ : perímetro de la probeta

La corriente anódica medida es igual a la suma de la corriente producida en el área pasiva y la del área activa correspondiente a los escalones. La primera puede despreciarse frente a la segunda, y la densidad de corriente final en los escalones,  $i_f$ , estará dada por:

$$i_f = \frac{I_f}{A} \quad (\text{VII})$$

donde:  $I_f$  es la corriente anódica medida al concluir el ensayo.

Suponiendo que la densidad de corriente en cada escalón que se forma es constante durante todo el ensayo, puede calcularse la velocidad de penetración,  $v_p$ , a partir de:

$$v_p = i_f \cdot \frac{(P \cdot A) Al}{3} \cdot \frac{1}{\rho} \quad (\text{VIII})$$

donde:  $\frac{(P \cdot A) Al}{3}$ : equivalente químico del aluminio

$\rho$  : densidad del aluminio

La penetración máxima del ataque,  $p_m$ , estará dada por:

$$p_m = v_p \cdot t \quad (\text{IX})$$

donde:  $t$ : duración del ensayo

En la Tabla IV se dan las penetraciones máximas calculadas para tres probetas. Comparando los resultados obtenidos con los de la Tabla III se observa que la concordancia no es buena. Esto se debe a las aproximaciones realizadas, como así también a otras suposiciones efectuadas:

- En primer lugar se consideró que todas las bandas de deslizamiento se atacan, lo cual no se verifica, tal como se señaló en el punto 2.2.4. Por lo tanto, la densidad de corriente anódica en las bandas atacadas sería mayor que la calculada teóricamente.
  
- En segundo término debe señalarse que al potencial considerado (+ 1.84 V<sub>H</sub>), el picado comienza a extenderse fuera de las bandas de deslizamiento, y que por consiguiente parte de la corriente anódica medida se debe a ataque en otras zonas. Este efecto es opuesto al anterior.
  
- Por último debe considerarse que en las picaduras se producen reacciones catódicas junto con las anódicas, lo cual hace que la corriente anódica medida sea menor que la real.

Todos estos hechos muestran que el cálculo de la penetración máxima del picado sólo puede darnos una idea del orden de magnitud del ataque que se produce en las bandas de deslizamiento.

### 2.3 Conclusiones

De los resultados expuestos pueden obtenerse las siguientes conclusiones:

- 1) Por debajo del potencial de picado, no se produce ataque en las bandas de deslizamiento del aluminio sujeto a tracción, en ninguna de las soluciones ensayadas. La morfología de estas bandas es similar a la encontrada en aluminio traccionado en aire.

TABLA III

Penetración máxima  $p_m$  del ataque en bandas de deslizamiento de aluminio traccionado en  $\text{NO}_3\text{Na}$  1M-pH7 a  $E = +1.84V_H$

<u>Probeta</u>	<u>Perfil</u>	$p_m$ ( $\mu$ )
55	I	0,20
	II	0,23
	III	0,29
57	I	0,17
	II	0,28
58	I	0,40
	II	0,52
	III	0,70

TABLA IV

Cálculo teórico de la penetración máxima  $p_m$  del ataque en bandas de deslizamiento de aluminio traccionado en  $\text{NO}_3\text{Na}$  1M-pH7 a  $E = +1.84V_H$

<u>Probeta</u>	N°	$I_f$ (mA)	$v_p$ ( $\mu$ /seg)	$p_m$ ( $\mu$ )
55	17300	0,46	$1 \times 10^{-4}$	0,012
57	11200	3,70	$2,88 \times 10^{-3}$	0,26
58	17150	5,50	$1,17 \times 10^{-3}$	0,18

- 2) Traccionando aluminio en soluciones de  $\text{ClNa}$   $1\text{M}$ - $\text{pH}7$ , por encima del potencial de picado, se observa ataque en las bandas de deslizamiento junto con el picado generalizado de la superficie.
- 3) Los ensayos realizados en soluciones de  $\text{NO}_3\text{Na}$   $1\text{M}$ - $\text{pH}7$  y  $\text{ClNa}$   $4\text{M}$ - $\text{pH}7$  muestran que existe para cada una de estas soluciones un rango de potenciales, superior al respectivo potencial de picado, en el cual se produce un ataque preferencial de las bandas de deslizamiento.
- 4) Estos rangos de potenciales coinciden con aquéllos en los que se verifica la relación  $i = at^2$ .
- 5) La observación experimental comprobó la hipótesis de que se producen picaduras semicilíndricas, de ejes paralelos a la superficie metálica, cuando se verifica la dependencia cuadrática de la densidad de corriente con el tiempo de tracción. Estas picaduras se extienden a lo largo de las bandas de deslizamiento.



### 3. ENSAYOS CON ACERO INOXIDABLE AUSTENITICO AISI 304

#### 3.1 Técnica Experimental

Se empleó acero inoxidable A.I.S.I. 304 en alambre de 1 milímetro de diámetro y en chapas laminadas a 1,5 milímetros de espesor.

El análisis del alambre dio la siguiente composición: Cr 17,8; Ni 9,85; C 0,06; Mn 1,99; Mo 0,31. Se usaron probetas recocidas y otras a las cuales no se les aplicó ningún tratamiento térmico. Los especímenes utilizados en las condiciones en que fue recibida la bobina eran desengrasados con tetracloruro de carbono, pulidos con papel esmeril N° 600 antes de los ensayos, enjuagados con agua destilada y secados con papel de filtro. Las restantes probetas fueron desengrasadas con tetracloruro de carbono, recocidas a 1.070°C bajo atmósfera de argón y templadas en agua. Antes del ensayo se las pulía como se indica más arriba.

La composición de las chapas empleadas es: Cr 18,7; Ni 10,0 y C 0,07. Se les aplicó el recocido ya descrito y después de este tratamiento se las decapó en una solución 15%  $\text{NO}_3\text{H}$  + 2% FH a 60°C por 5 minutos. Las soluciones utilizadas son:  $\text{SO}_4\text{H}_2$  5N,  $\text{SO}_4\text{H}_2$  5N + ClNa 0,5N y  $\text{SO}_4\text{H}_2$  1N + ClNa 0,1N.

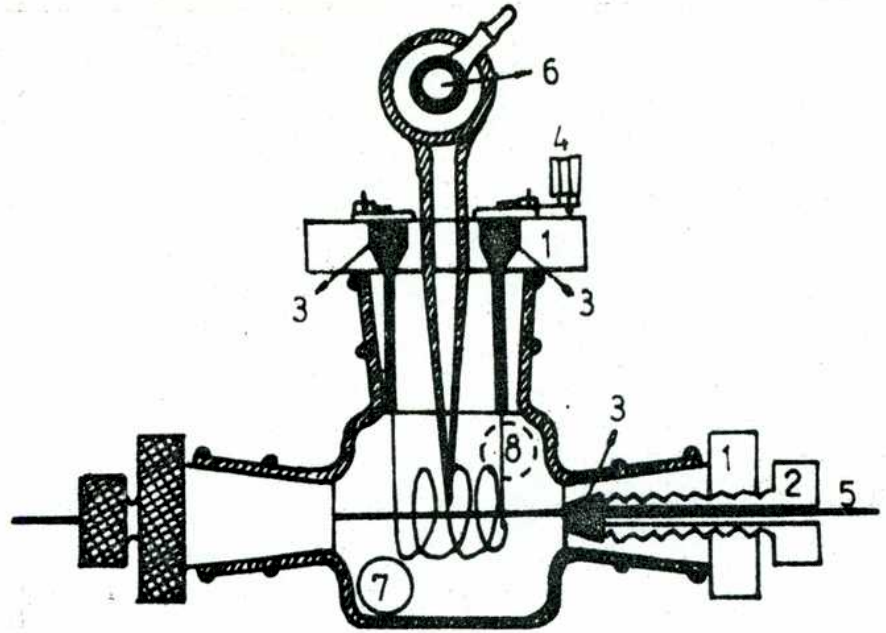
Se prepararon a partir de agua destilada y reactivos para análisis. Se trabajó a 25°C. Los potenciales se midieron a un electrodo de referencia de calomel saturado, salvo en los ensayos de corrosión bajo tensiones en las que se empleó un electrodo de sulfato mercurioso para las soluciones de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  5N y  $\text{SO}_4\text{H}_2$  1N + ClNa 0,1. Esto se hizo para evitar contaminaciones de cloruro, debidas a difusión de ClK del electrodo en el extenso lapso de duración de las pruebas. Los valores de potencial fueron convertidos a la escala normal de hidrógeno.

Se trazaron las curvas de polarización anódicas en las tres soluciones, empleando especímenes de alambre sin recocer de 16 cms. de longitud y la celda de la Figura 29. La solución se degasaba previamente con nitrógeno 99,99% durante una hora 30 minutos y luego se la introducía en la celda, también degasada, y se esperaba 2 horas hasta que la probeta alcanzara un potencial estable. El dispositivo usado es el ya mostrado en la Figura 12. A partir del potencial de corrosión medido se trazaba la curva variando el potencial en escalones de 20mV cada 10 minutos. En los ensayos de corriente en función del tiempo se utilizó el mismo tipo de celda y probetas recocidas. Al cabo del período de degasado se introducía la solución en la celda y se aplicaba el potencial elegido por 5 horas, al par que se registraba la corriente circulante.

Los ensayos de tracción a potencial constante se efectuaron sobre el alambre A.I.S.I. 304 sin recocer en la misma celda. Luego de un degasado de 2 horas se dejaba entrar la solución en la celda y se potenciostatizaba la probeta por dos horas para llegar a un valor de corriente estable. A continuación se la traccionaba hasta rotura a una velocidad de deformación de 10% por minuto. La determinación química de la corriente anódica neta se realizó con probetas planas de 4,0 cm x 1,3 cm. La conexión eléctrica y el borde superior se cubrieron con resina epoxi. Se les aplicó el tratamiento térmico ya descrito y fueron pulidas con papel esmeril Nº 600 inmediatamente antes de ensayadas. Se utilizó una celda de 300ml de capacidad con una llave en el fondo para extraer muestras de la solución. Después de 1 hora de degasado se introducía la probeta en la celda, se le aplicaba el potencial elegido y se tomaban muestras de 10 ml de solución a intervalos regulares. Se analizó la concentración de hierro, cromo y níquel con un espectrómetro de absorción atómica.

Para los ensayos de corrosión bajo tensiones se emplearon probetas planas recocidas de 15,0 cm x 1,0 cm dobladas en U, manteni-

(a)



(b)

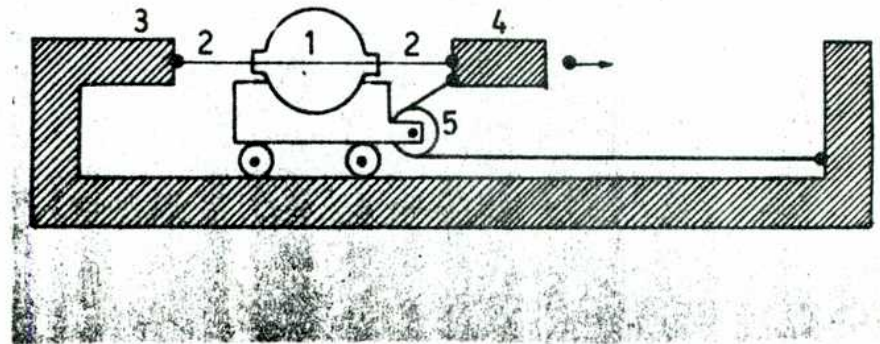
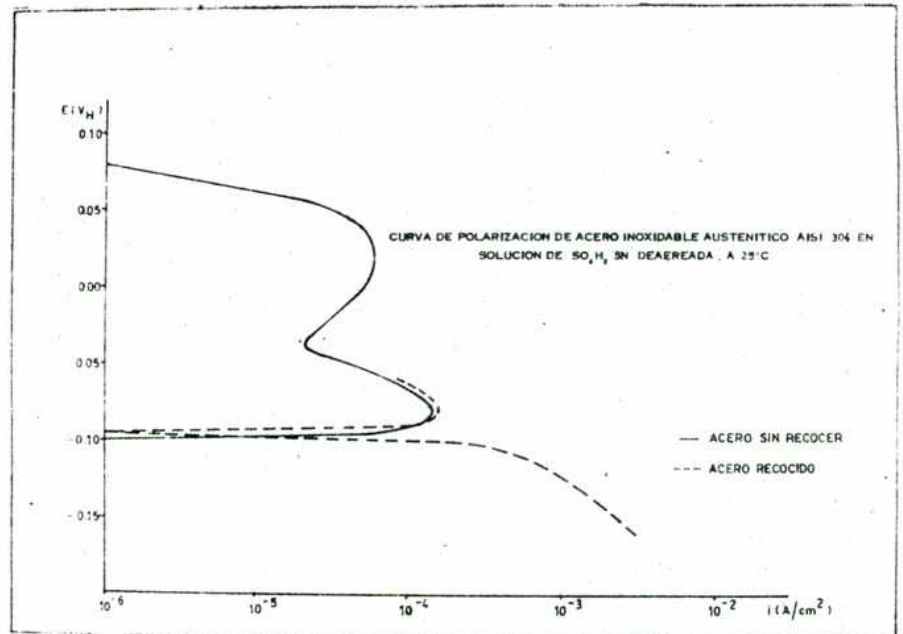


Figura 29

Figura 30



das a potencial constante en un recipiente con libre acceso de oxígeno. Los extremos de las chapas se mantenían unidos con alambre A.I.S.I. 304 y la conexión se recubría con resina epoxi.

Las observaciones con el microscopio electrónico de barrido se efectuaron sobre el mismo tipo de probetas, pulidas antes de los ensayos. Después del decapado, las chapas eran pulidas electro-líticamente durante 2 horas a 23V en una mezcla de butil cello-solve 90%, ácido perclórico 10%, refrigerada en agua y hielo.

## 3.2 Resultados

### 3.2.1 Curvas de polarización potenciocinéticas

En primer lugar se realizaron ensayos de 5 hs. para determinar el potencial de corrosión del acero A.I.S.I. 304 recocido en las tres soluciones deaereadas. El potencial medido a circuito abierto aumentaba con el tiempo en las 2 primeras horas de exposición y luego se mantenía prácticamente constante. Al mismo tiempo se observaba la formación de una película oscura sobre el electrodo.

Ensayos similares de 2 horas realizados con alambre sin recocer dieron valores de potencial de corrosión concordantes, con diferencias menores de 10mV.

Se procedió entonces a trabajar con alambres sin recocer. Las probetas permanecían dos horas en la solución previamente deaereada hasta llegar a un potencial estable. A partir del valor medido se trazaba la curva de polarización variando el potencial en escalones de 20mV cada 10 minutos. Las Figuras 30 a 32 muestran los resultados obtenidos. La curva de polarización en la solución de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  5N presenta 2 máximos en la zona activa. Esto puede deberse según MUELLER (55) a

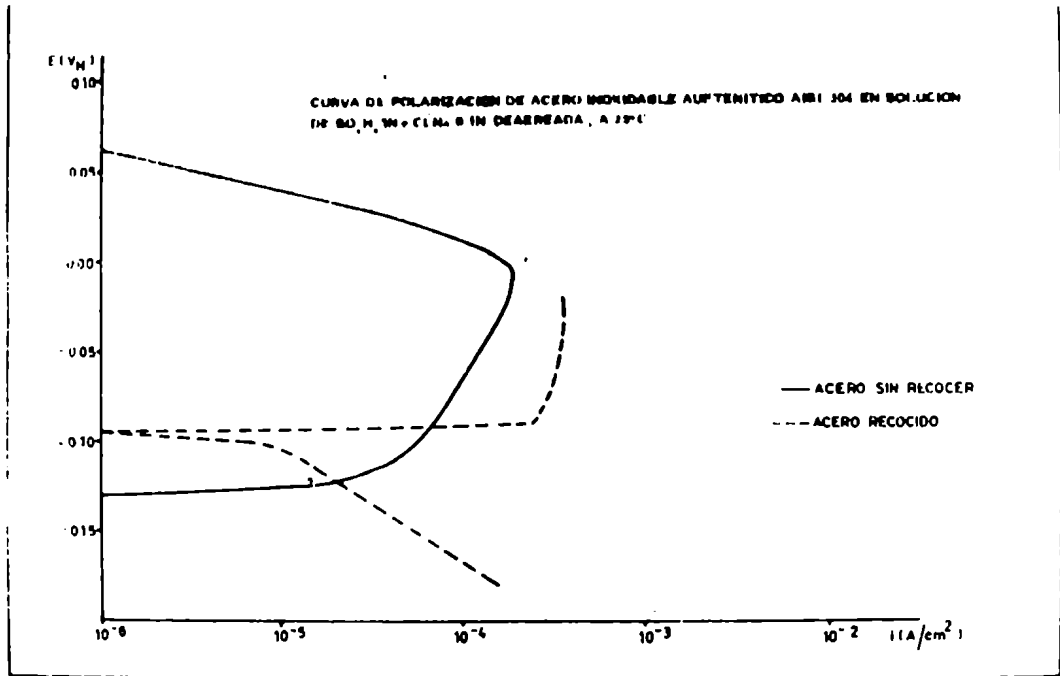


Figura 31

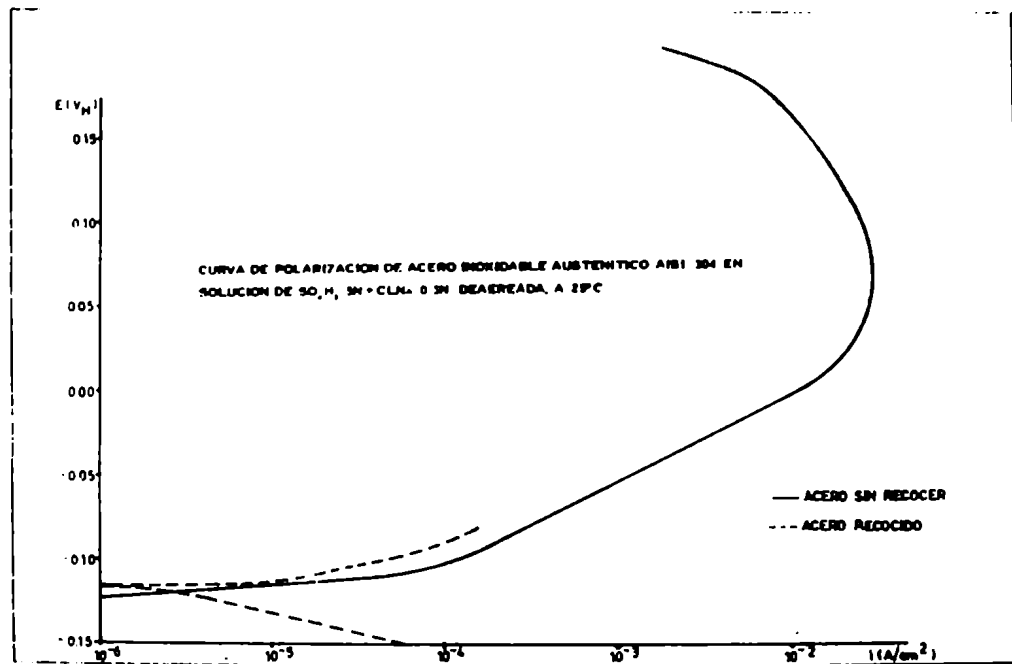


Figura 32

que la velocidad de barrido es muy alta, ya que pasado el potencial de Flade se produciría sobre la superficie una película pasiva de cromo que para formarse requeriría la disolución del hierro de la aleación existente en la superficie. Si el cambio del potencial es muy rápido no se llegaría a cubrir la superficie con el óxido y se produce un segundo máximo al alcanzarse el potencial de formación de óxido de hierro.

Sin embargo ésta no sería la explicación ya que como se verá en la Sección 3.2.5, probetas mantenidas por 15 días a  $0 V_H$  mostraron una velocidad de disolución muy alta, que no corresponde al estado pasivo.

La adición de cloruro cambia notablemente el comportamiento del A.I.S.I. 304. La curva de polarización en la solución de  $SO_4H_2$  5N + ClNa 0,5N muestra que se produce un incremento de más de dos órdenes de magnitud en la disolución anódica de la aleación y el rango de potenciales correspondiente a la zona activa es dos veces mayor. Este comportamiento se debería a la concentración de cloruros y no a la relación de cloruro a sulfato, ya que la curva de polarización correspondiente a una solución cinco veces más diluida presenta una zona activa dos veces más estrecha y densidades de corriente dos órdenes de magnitud inferiores.

### 3.2.2 Curvas potenciostáticas corriente-tiempo

Se registró el cambio en la densidad de corriente con el tiempo, a potencial constante, en las tres soluciones deaeradas. En estos ensayos se empleó alambres de A.I.S.I. 304 recocidos 30 minutos a  $1.050^{\circ}C$ , bajo atmósfera de argón.

Las Figuras 33 a 35 muestran los resultados obtenidos. Pue-

de distinguirse tres comportamientos diferentes en las curvas en función del tiempo. Para un rango de potenciales que depende de la solución considerada, las corrientes, inicialmente anódicas, se vuelven catódicas al cabo de un período de tiempo; este período disminuye cuando el potencial se desplaza a valores más catódicos. El rango de potenciales encontrados es de 30mV para  $\text{SO}_4\text{H}_2$  5N; de 40mV para  $\text{SO}_4\text{H}_2$  5N + ClNa 0,5N y de 60mV para  $\text{SO}_4\text{H}_2$  1N + ClNa 0,1N.

Para valores de potenciales superiores la densidad de corriente permanece anódica, y después de un decrecimiento inicial tiende a un valor constante. El tiempo necesario para la estabilización varía de 2 a 5 horas.

A valores de potencial inferiores a los de este rango la densidad de corriente es inicialmente catódica y aumenta en valor absoluto con el tiempo. La velocidad de incremento en la corriente catódica crece cuanto más catódico es el potencial aplicado.

A partir de los resultados de estos ensayos se trazaron las curvas de polarización anódicas y catódicas del A.I.S.I. 304 recocido en el rango de potenciales cercano a los potenciales de corrosión (Figuras 30 a 32). Las curvas anódicas coinciden con buena aproximación con las obtenidas por el método potencioestático con alambre sin recocer, salvo que para la solución de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  1N + ClNa 0,1N se observa un desplazamiento de 30mV hacia potenciales más anódicos en la curva potencioestática.

### 3.2.3 Determinación de corriente anódica neta

Se hicieron ensayos para hallar la forma de las curvas de polarización anódicas en la cercanía del potencial de corro-

Figura 33

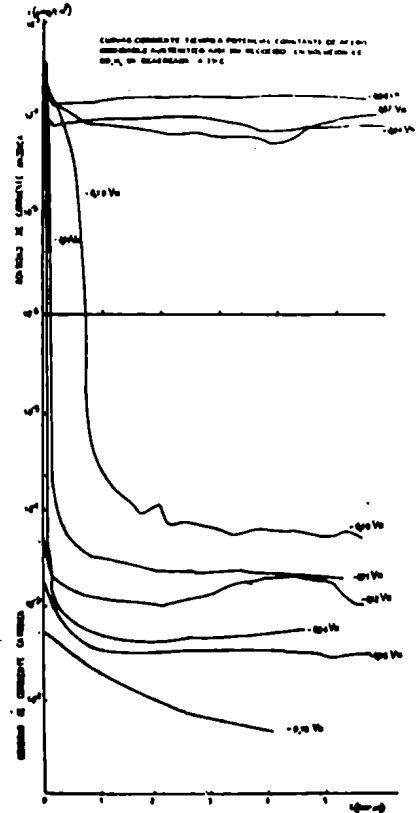
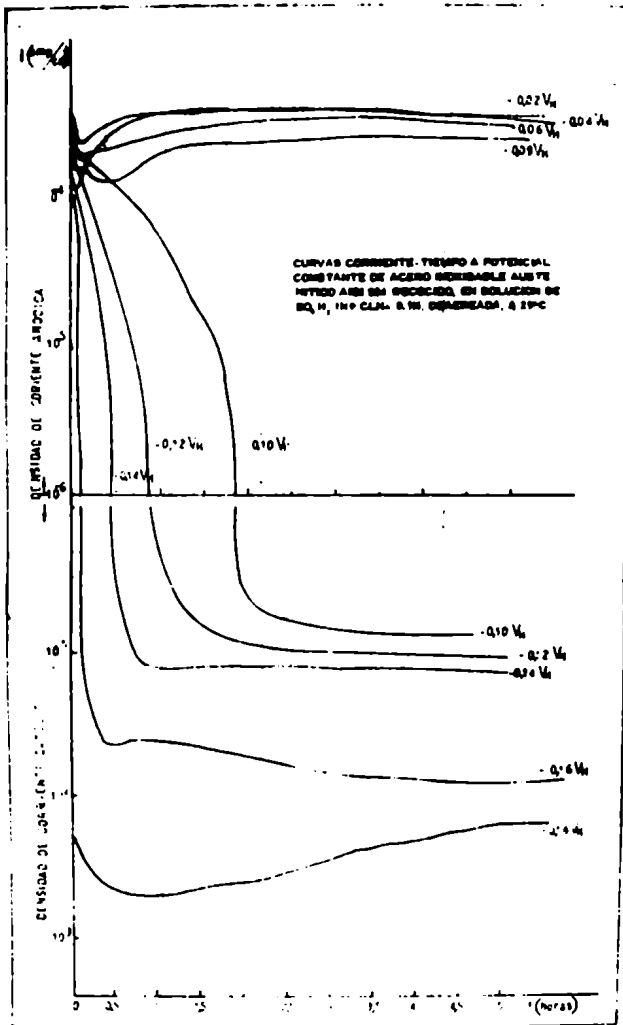


Figura 34



Figura 35

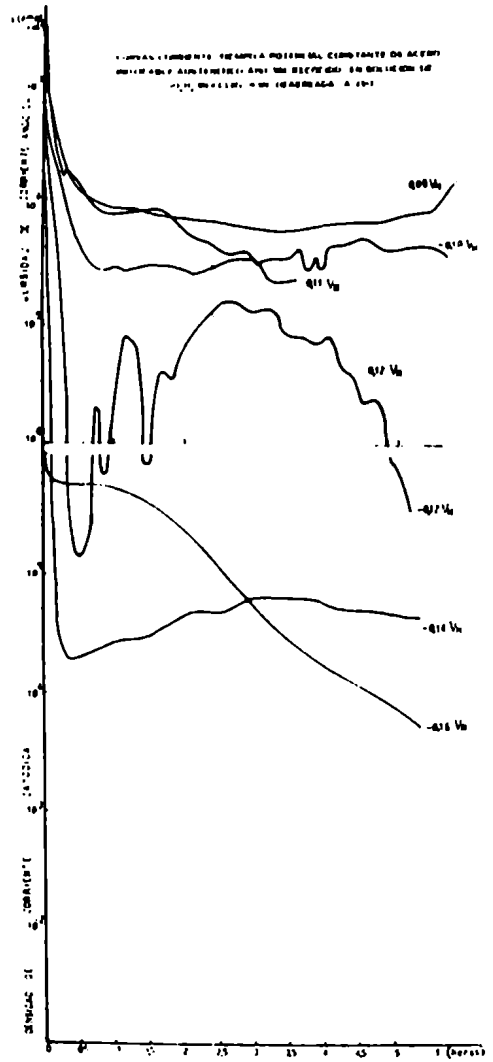
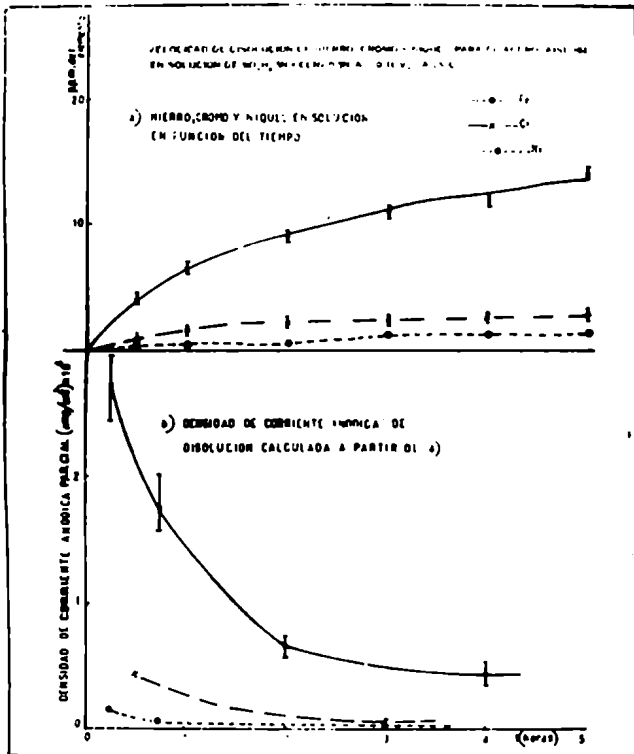


Figura 36

si3n. Mediante t3cnicas de absorci3n at3mica se determin3 la densidad de corriente an3dica neta de disoluci3n a partir de la variaci3n en la concentraci3n de hierro, cromo y n3quel en soluci3n. Restando esta densidad de corriente a la total registrada, puede obtenerse la densidad de corriente cat3dica de reducci3n de hidr3geno. Los ensayos se efectuaron sobre A.I.S.I. 304 recocido a tres potenciales diferentes en cada una de las soluciones. La Figura 36 es un ejemplo de los resultados obtenidos. Ellos demuestran que la densidad de corriente an3dica disminuye con el tiempo lo que indicaría un proceso de formaci3n de una pel3cula de corrosi3n.

La densidad de corriente cat3dica neta puede obtenerse restando la densidad de corriente an3dica a la registrada durante el ensayo; despu3s de una o dos horas la densidad de corriente cat3dica tiende a un valor constante.

### 3.2.4 Ensayos en metal traccionado

#### 3.2.4.1 Curvas Potenciostáticas Corriente-Tiempo

Se trazaron las curvas potenciostáticas corriente-tiempo para alambres de A.I.S.I. 304 traccionados en las tres soluciones deaereadas. La velocidad de deformaci3n promedio utilizada es de 10%/minuto, las Figuras 37 a 39 muestran los resultados obtenidos.

En ellas se observan las curvas corriente-tiempo del material sin traccionar, trazados a partir de la inmersi3n y la variaci3n de la corriente en funci3n del tiempo al traccionar el alambre. las curvas presentan tres tipos de comportamiento seg3n el potencial aplicado: para el rango de potenciales m3s an3dicos, la corriente es an3dica y permanece pr3cticamente constante o aumenta ligeramente

durante la tracción. Sobrepasando en 40 ó 50mV en la dirección catódica el potencial de corrosión, la corriente catódica no varía significativamente al deformar la probeta.

Para el rango de potenciales intermedios se observa que la tracción produce un cambio de uno o más órdenes de magnitud en la corriente. Si ésta era inicialmente anódica, su valor aumenta; en cambio si la corriente era catódica para el material estático, su valor disminuye al deformar el metal e incluso llega a hacerse anódica para ciertos valores de potencial. Este hecho indica que se produce un aumento en la reacción anódica al traccionar el A.I.S.I. 304 en este rango. Su amplitud depende de la solución empleada; es de aproximadamente 120mV para  $\text{SO}_4\text{H}_2$  5N + ClNa 0,5N; 90mV para  $\text{SO}_4\text{H}_2$  1N + ClNa 0,1N y 20mV para  $\text{SO}_4\text{H}_2$  5N. Este rango de potenciales coincide con los potenciales para los cuales en los ensayos corriente-tiempo se observa una corriente anódica que llega a un valor estacionario muy inferior al inicial, o los potenciales en los que se produce un paso de corriente anódica a catódica.

Si estudiamos los resultados obtenidos podemos llegar a la conclusión de que la corrosión bajo tensiones podría producirse en el último de los tres rangos de potencial considerados. En efecto, la película de productos de corrosión que cubre el acero se rompe al traccionar el alambre, dejando al descubierto zonas de metal desnudo en los escalones de deslizamiento. Si suponemos que la densidad de corriente no varía sobre el metal cubierto de óxido, el incremento de corriente anódica observado se debería a un proceso de disolución del acero en las zonas libres de óxido. Como la superficie de los escalones es pequeña en relación con la del resto de la probeta, la densidad de corriente anódica es muy elevada y podrían producirse allí fisuras.

Figura 37

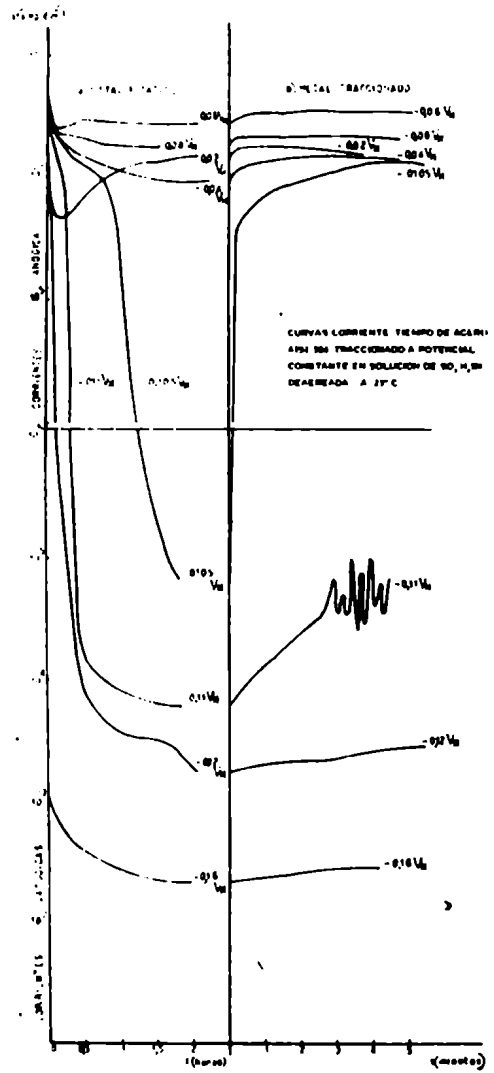
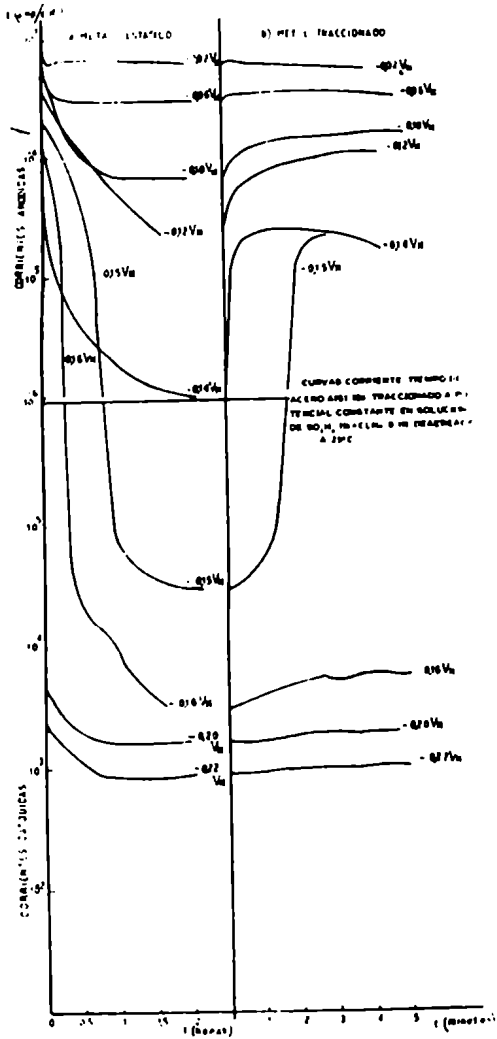


Figura 38

Figura 39

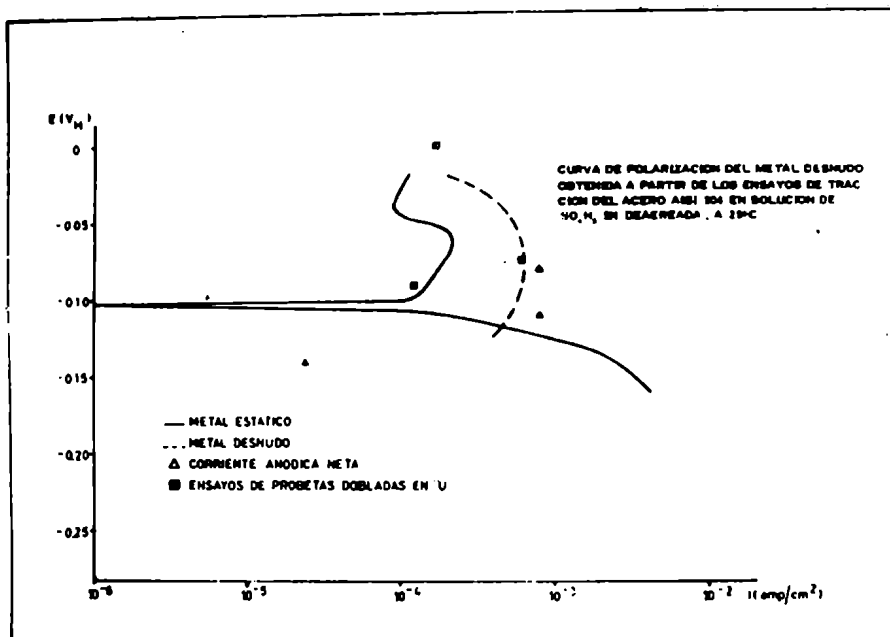
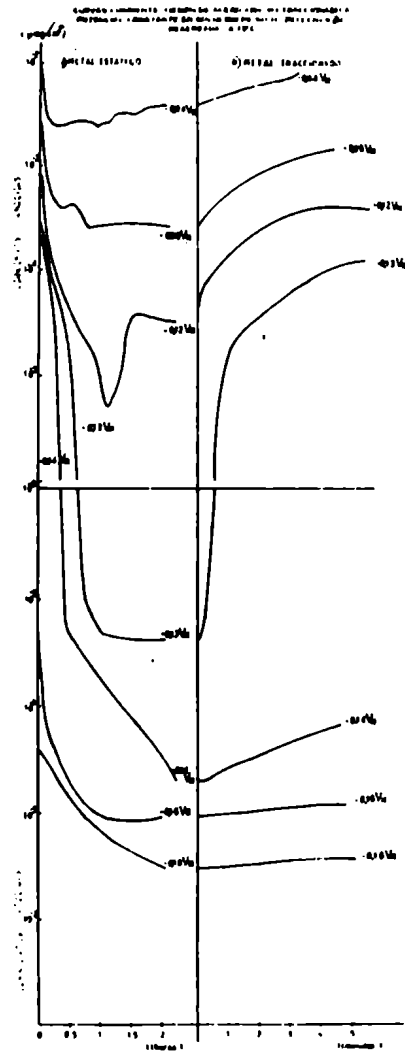


Figura 40

### 3.2.4.2 Cálculo de la Curva de Polarización Anódica del Metal Desnudo

Como se discutió en el punto anterior, la corrosión bajo tensiones podría tener lugar en el rango de potenciales para el cual la reacción anódica sobre el metal desnudo es mucho mayor que sobre el metal cubierto de óxido, ya que esto daría origen a un ataque profundo y localizado. Por lo tanto, para poder determinar este rango deben trazarse las curvas de polarización anódica del acero oxidado y del desnudo. Las densidades de corriente medidas antes de comenzar la tracción pueden tomarse como corrientes sobre el metal cubierto de óxido. Corresponden a 2 horas de inmersión en la solución, y pueden considerarse como valores estacionarios. En las Figuras 40 a 42 están trazadas las curvas de polarización anódica y catódica del metal estático en las tres soluciones.

El potencial de corrosión es de  $-0.100V_H$  para  $SO_4H_2$  5N,  $-0.125V_H$  para  $SO_4H_2$  5N + ClNa 0,5N y  $-0.135V_H$  para  $SO_4H_2$  1N + ClNa 0,1N. Debido a las elevadas densidades de corriente catódica de reducción del hidrógeno registradas en las soluciones que contienen  $SO_4H_2$  5N no pudo llegarse a potenciales suficientemente inferiores al potencial de corrosión como para trazar con precisión la pendiente de Tafel catódica. La dispersión de los valores obtenidos en la solución de  $SO_4H_2$  1N + ClNa 0,1N tampoco permitió determinar la recta de Tafel catódica. Estos hechos impidieron el trazado de la recta de Tafel anódica por el método gráfico, que consiste en corregir la curva de polarización anódica sumándole los valores de densidad de corriente extrapolados de la pendiente de Tafel catódica. Por lo tanto se incluyó en las Figuras 40 a 42 los datos de densidad de corriente determinados químicamente en los ensayos de corriente anódica neta.

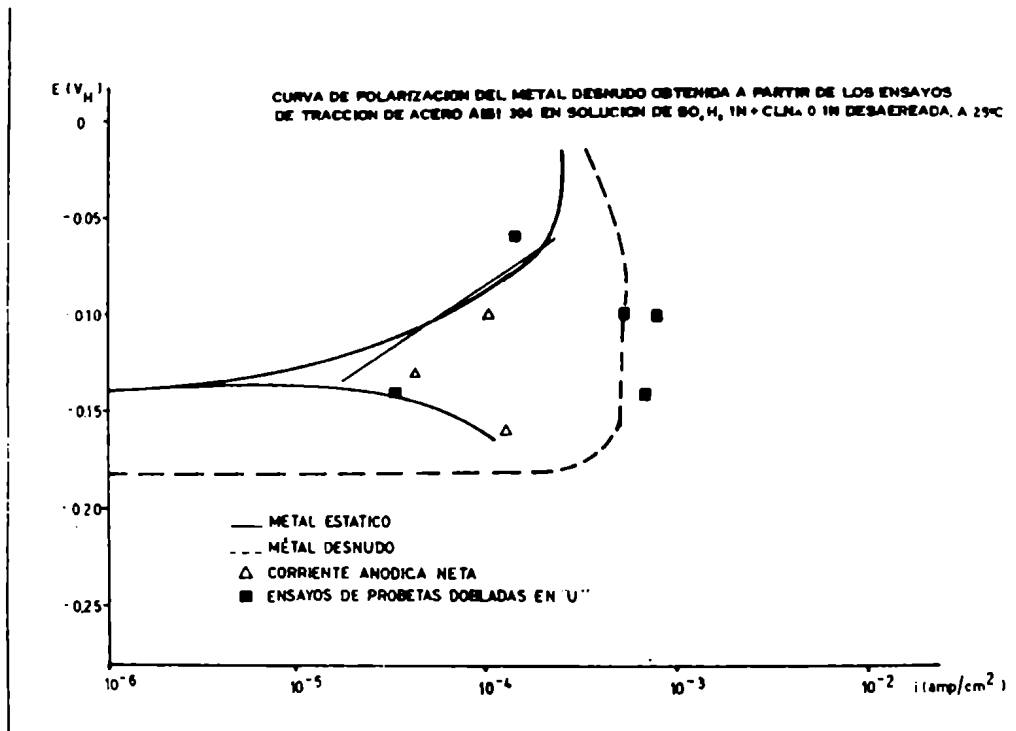


Figura 41

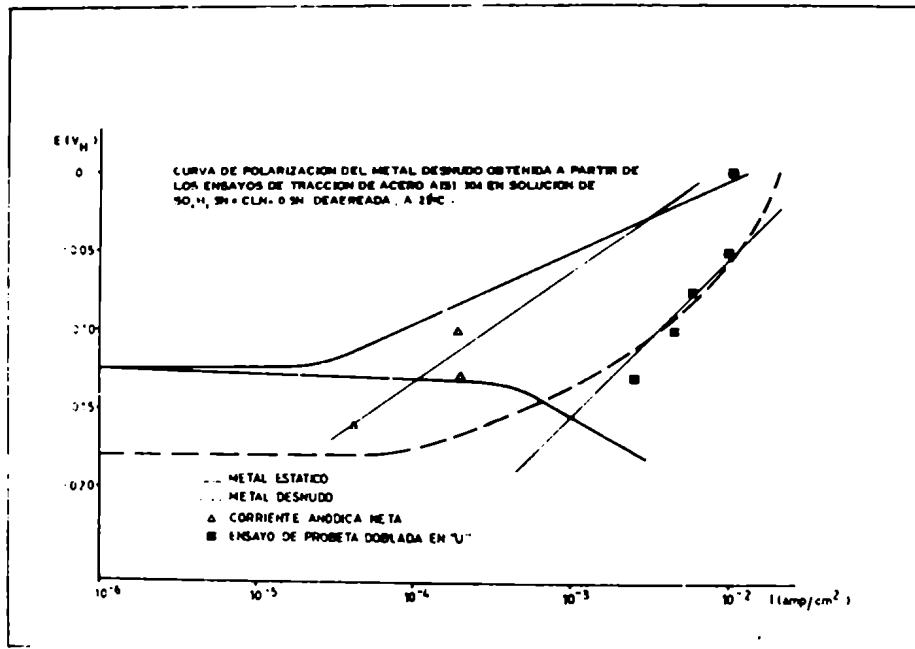


Figura 42

Para hallar la densidad de corriente anódica sobre el metal libre de óxido se empleó un método similar al utilizado por GALVELE, WEXLER y GARDIAZABAL (31) en la corrosión bajo tensiones de A.L.S.I. 304 en ClH 1N. Suponiendo que la densidad de corriente sobre el metal cubierto de óxido es igual al valor medido antes de comenzar la tracción, la densidad de corriente sobre el acero sin óxido puede calcularse conociendo la superficie de metal desnudo producida durante la tracción de los alambres. Esta está dada por la fórmula:

$$\% \text{ área desnuda} = 100 \left[ 1 - \left( \frac{L_0}{L} \right)^{1/2} \right] \quad (X)$$

donde  $L_0$  es la longitud inicial de la probeta y  $L$  es la longitud a un tiempo dado durante la tracción.

Para pequeñas deformaciones lineales, el porcentaje de área desnuda es aproximadamente la mitad del porcentaje de deformación. Los cálculos se hicieron para un 30% de deformación del alambre y se utilizó esta aproximación.

Si se atribuye el cambio en la densidad de corriente durante la tracción a la reacción que tiene lugar sobre la superficie desnuda tendremos:

$$i_s \times A_s + i_b \times A_b = i_y \quad (XI)$$

donde:  $i_s$ : densidad de corriente sobre el metal estático  
 $A_s$ : fracción del área cubierta por la película  
 $i_b$ : densidad de corriente sobre el acero desnudo  
 $A_b$ : fracción del área de metal desnudo  
 $i_y$ : densidad de corriente medida sobre la probeta traccionada.

Haciendo la aproximación  $A_b \sim 0,15$  y  $A_s \sim 0,85$  se puede calcular  $i_b$  aplicando la fórmula:



$$i_b = \frac{i_y - i_s \cdot 0,85}{0,15} \quad (\text{XII})$$

En las Figuras 40 a 42 se representan los valores de  $i_b$  hallados en las soluciones, junto con las curvas correspondientes para el metal estático. Si se aplica a estos diagramas el método gráfico puede determinarse la corriente anódica neta sobre el metal desnudo ( $i_b^+$ ).

El estudio de las curvas indica que para las soluciones mezcla de cloruro y sulfúrico ensayadas la reacción anódica sobre el acero desnudo es mucho más intensa que sobre el metal oxidado, pero a medida que se aumenta el potencial, acercándonos al potencial de Flade, la diferencia en densidades de corriente anódica tiende a anularse. Estos resultados son similares a los hallados por GALVELE, WEXLER y GARDIAZABAL (31) para A.I.S.I. 304 en ClH 1N.

En la solución de sulfúrico puro en cambio, la diferencia entre las densidades de corriente sobre el acero oxidado y el desnudo es pequeña, y esto explicaría los resultados de MAZZA y GREENE (27), quienes reportan corrosión bajo tensiones de acero inoxidable A.I.S.I. 304 ensayado en probetas dobladas en U, expuestas a potencial libre en soluciones de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  1N + ClNa 0,1N y  $\text{SO}_4\text{H}_2$  5N + ClNa 0,5N. Estos autores no hallaron en cambio corrosión localizada en los ensayos efectuados con  $\text{SO}_4\text{H}_2$  5N.

En efecto, en el acero sometido a tracción se producirá el ataque de las áreas de metal desnudo formado a lo largo de las líneas de deslizamiento. Cuanto mayor sea la diferencia entre la densidad de corriente sobre el metal desnudo y sobre el cubierto de óxido, más profundo y localizado será el ataque y esto dará origen a fisuras. La relación de  $i_b^+$  a  $i_s^+$  sería entonces una medida de la agudeza

de la fisura; cuando esta relación se acerque a 1 el ataque pasará de localizado a generalizado. Por lo tanto no se esperaría encontrar fisuras por encima de  $-40 \text{ mV}_H$  en la solución de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  5N +  $\text{ClNa}$  0,5N ni a potenciales superiores a  $-80 \text{ mV}_H$  en  $\text{SO}_4\text{H}_2$  1N +  $\text{ClNa}$  0,1N. En la solución de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  5N la relación  $i_b^+/i_s^+$  es inferior a 5 y por lo tanto no se produciría ataque localizado.

En las Figuras 43 a 45 se representa la relación  $i_b^+/i_s^+$  para las tres soluciones ensayadas.

A partir de las curvas de densidad de corriente para el acero desnudo puede calcularse la velocidad de penetración de las fisuras aplicando la fórmula:

$$V_P = i_b \cdot \frac{1}{F} \cdot E \cdot \frac{1}{\rho_a} \quad (\text{XIII})$$

donde  $V_P$  = velocidad de penetración de la fisura;

$F$  : constante de Faraday;

$E$  : equivalente químico del acero inoxidable =  $26,0 \frac{E}{E_0}$

$\rho_a$  : densidad del acero =  $7,9 \text{ g/cm}^3$

En las Figuras 43 a 45 se representan los resultados obtenidos. Si la velocidad de penetración es muy lenta la propagación de las fisuras estará por debajo de valores medibles y no se observará corrosión bajo tensiones, aunque teóricamente ésta se detiene sólo a potenciales donde la aleación se hace termodinámicamente estable.

Del estudio de la Figura 43 se deduce que para la mezcla de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  5N +  $\text{ClNa}$  0,5N, puede esperarse corrosión bajo tensiones entre  $-0.20$  y  $0.04V_H$ ; por encima de ese rango de relación  $i_b^+/i_s^+$  es muy pequeña y las fisuras perderían su agudeza, mientras que por debajo del mismo disminuye mucho la velocidad de penetración del ataque.

REPRESENTACION DE VELOCIDAD DE PENETRACION DE FISURAS Y COEFICIENTE DE DENSIDAD DE CORRIENTE ANODICA NETA SOBRE METAL DESNUDO Y SOBRE METAL RECUBIERTO, PARA ACERO AISI 304 EN SOLUCION DE  $5N H_2SO_4 + 0.5N NaCl$ , A 22°C.  
 ▲: VELOCIDADES DE PENETRACION MEDIDAS SOBRE PROBETAS DOBLADAS EN U

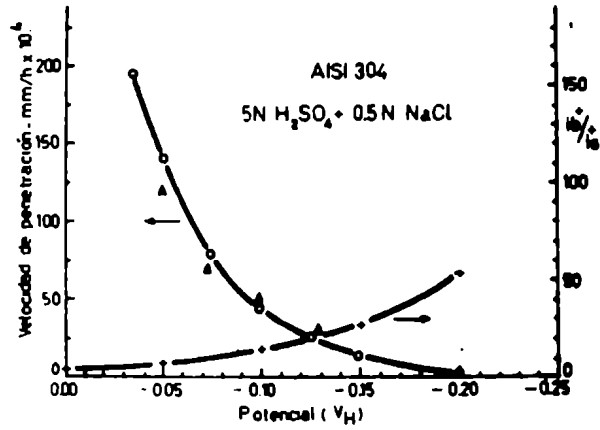


Figura 43

REPRESENTACION DE VELOCIDAD DE PENETRACION DE FISURAS Y COEFICIENTE DE DENSIDAD DE CORRIENTE ANODICA NETA SOBRE METAL DESNUDO Y SOBRE METAL RECUBIERTO, PARA ACERO AISI 304 EN SOLUCION DE  $1N H_2SO_4 + 0.1N NaCl$ , A 23°C.  
 ▲: VELOCIDADES DE PENETRACION MEDIDAS SOBRE PROBETAS DOBLADAS EN U

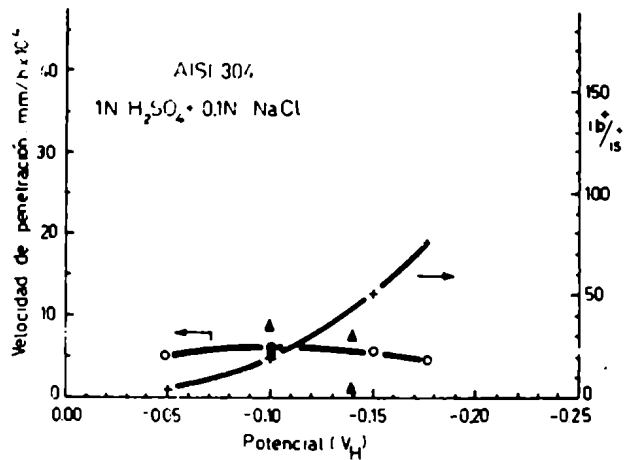


Figura 44

REPRESENTACION DE VELOCIDAD DE PENETRACION DE FISURAS Y COCIENTE DE DENSIDAD DE CORRIENTE ANODICA META SOBRE METAL DESNUDO Y SOBRE METAL RECUBIERTO, PARA ACERO AISI 304 EN SOLUCION DE  $H_2SO_4$  1N, A 10°C  
A VELOCIDADES DE PENETRACION MEDIDAS SOBRE PRUEBAS (148) (149) (151)

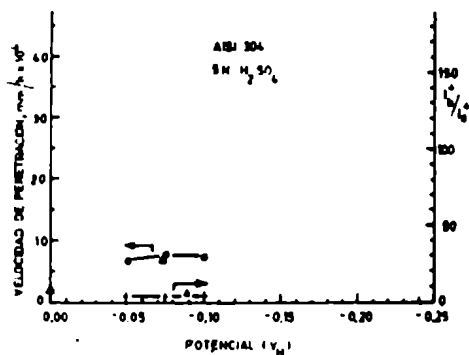


Figura 45

REPRESENTACION DE VELOCIDAD DE PENETRACION DE FISURAS Y COCIENTE DE DENSIDAD DE CORRIENTE ANODICA META SOBRE METAL DESNUDO Y SOBRE METAL RECUBIERTO, PARA ACERO AISI 304 EN SOLUCION DE  $ClH$  1N (31).

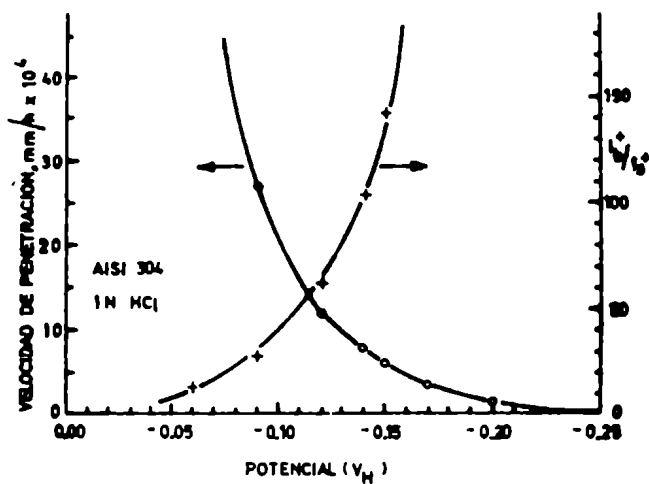


Figura 46

Siguiendo el mismo razonamiento concluimos de la Figura 44 que el A.I.S.I. 304 expuesto a una solución de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  1N + ClNa 0,1N sufrirá corrosión bajo tensiones a potenciales inferiores a  $-0.08V_H$ . Si se aplicase un potencial menor que  $-0.20V_H$  la velocidad de penetración de las fisuras se haría casi imperceptible.

La Figura 45 muestra que no es dable esperar corrosión bajo tensiones en una solución de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  5N ya que la relación  $i_b^+/i_s^+$  es demasiado baja como para que se produzca fisuras.

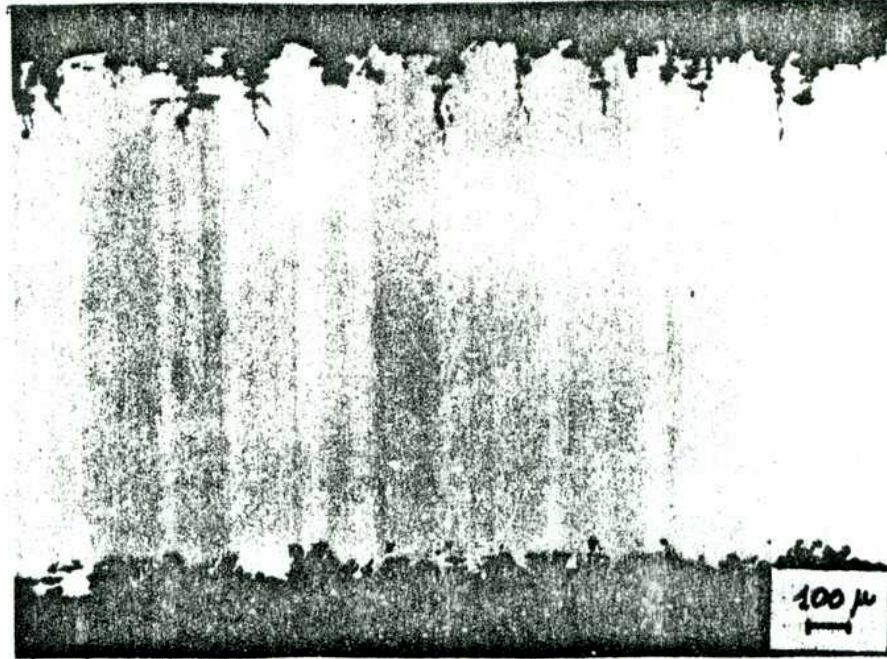
En la Figura 46 se reproducen los resultados obtenidos en ensayos de A.I.S.I. 304 en ClH 1N (31). La dependencia de la velocidad de penetración y del cociente  $i_b^+/i_s^+$  con el potencial, es similar a la hallada en la solución de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  5N + ClNa 0.5N.

### 3.2.5 Ensayos de corrosión bajo tensiones

Para confirmar las conclusiones hechas a partir de las curvas de polarización anódica del metal estático y el traccionado se hizo una serie de ensayos a potencial constante con probetas dobladas en U sumergidas en soluciones sin degasado. Los resultados obtenidos están dados en la Tabla V. La duración de los ensayos se calculó a partir de las curvas de velocidad de penetración de las Figuras 43 a 45 para obtener un ataque claramente visible al microscopio óptico. Una vez transcurrido este lapso de tiempo se retiraba la probeta, se la lavaba con agua y alcohol y se cortaba una sección de la zona de mayor tensión.

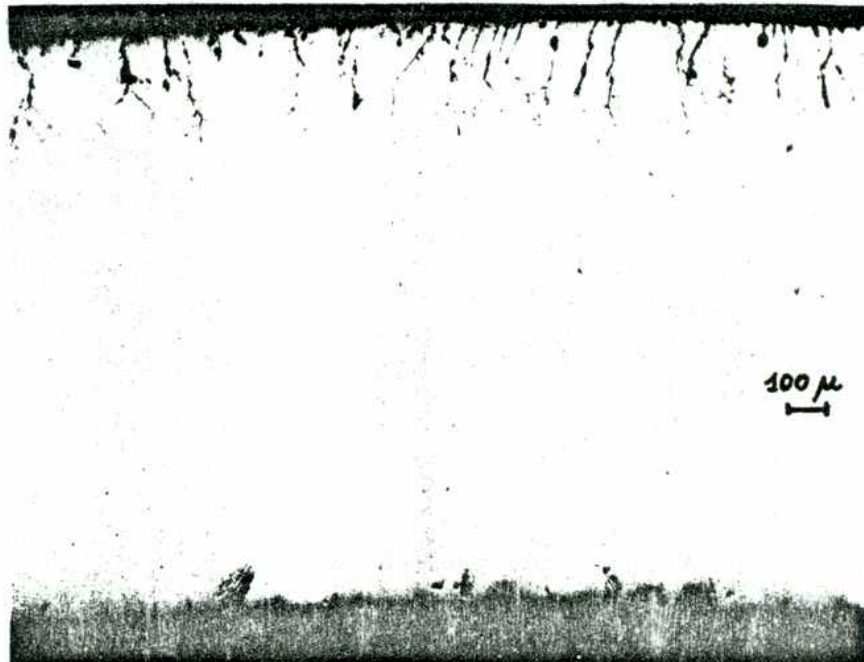
Esta era incluida en bakelita y se torneaba 1mm de la pieza para quitar la zona de borde. La probeta era entonces pulida con papel esmeril al agua hasta el N° 600 y luego con dia-

Figura 47



Acero 304 en  $\text{SO}_4\text{H}_2$  5N + ClNa 0.5N,  $E = -0.100V_H$   
Probeta en "U"

Figura 48



Acero 304 en  $\text{SO}_4\text{H}_2$  5N + ClNa 0.5N,  $E = -0.075V_H$   
Probeta en "U"

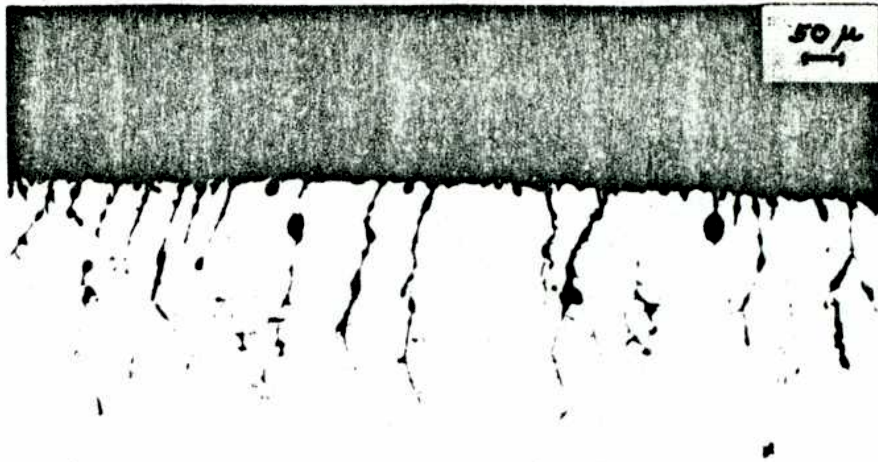


Figura 49

Detalle de la Anterior

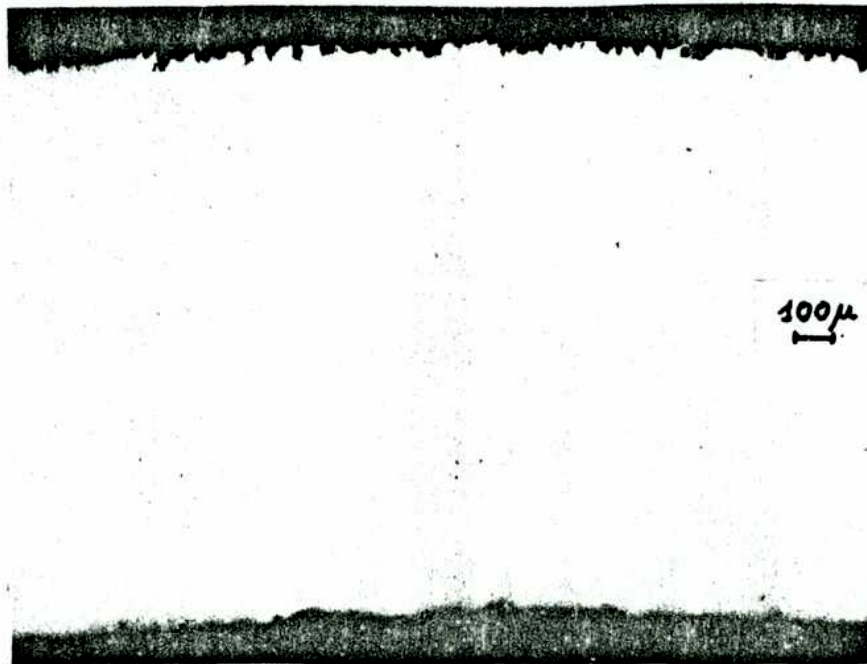


Figura 50

Acero 304 en  $\text{SO}_4\text{H}_2$  5N +  $\text{ClNa}$  0.5N,  $E = 0 V_H$   
Probeta en "U"

mante. Se encontró que, tal como se había supuesto, probetas expuestas a una solución de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  5N +  $\text{ClNa}$  0,5N a  $-0.130$ ;  $-0.100$ ;  $-0.075$  y  $-0.050V_H$  presentan fisuras. En cambio el acero inoxidable ensayado a  $0V_H$  no sufre corrosión bajo tensiones, las zonas de mayor penetración del ataque se ensanchan y redondean y no forman fisuras (ver Figuras 47 a 50).

Las probetas ensayadas en una solución de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  1N +  $\text{ClNa}$  0,1N muestran fisuras si son potenciostatizadas a  $-0.14$  y  $-0.10V_H$ . Sin embargo en ellas se observa también ataque intergranular, tanto en la cara sometida a esfuerzos de tracción como en la que sufre compresión (ver Figura 51).

Una probeta sin traccionar mantenida durante 187 horas a  $-0.10V_H$  muestra también corrosión intergranular, lo cual demuestra que este ataque es propio del potencial y la solución y no de las tensiones mecánicas. A los potenciales más elevados no se produce corrosión localizada en el A.I.S.I. 304. En efecto, una probeta ensayada a  $-0.06V_H$  durante 335 horas presenta un ataque generalizado.

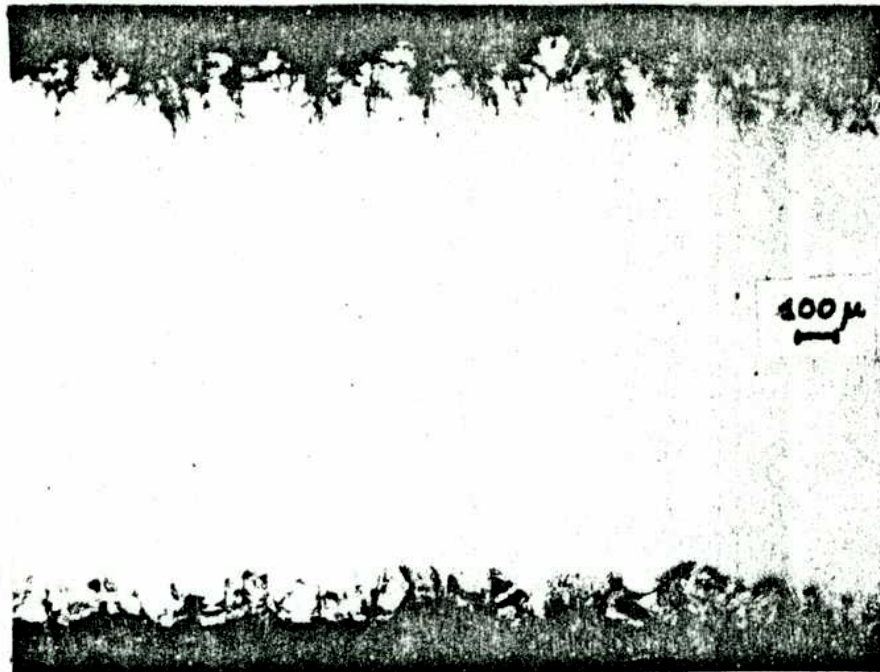
Los especímenes sumergidos en solución de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  5N a  $-0.11$ ,  $-0.09$  y  $0V_H$  sufren corrosión generalizada tal como se esperaba del valor del cociente  $i_b^+/i_s^+$ . (Figura 52)

No sólo los resultados cualitativos concuerdan con las deducciones hechas en la Sección 3.2.4. En efecto, la Tabla V da la velocidad de penetración calculada a partir del máximo ataque observado para cada probeta. Se representaron los resultados obtenidos experimentalmente y se encontró que coinciden con buena aproximación con los cálculos teóricos, tal como puede verse en las Figuras 40 a 42.

Por otro lado, si calculamos las densidades de corriente promedio que circulan para obtener penetraciones de ataques iguales a las medidas experimentalmente, y las representamos, ob-

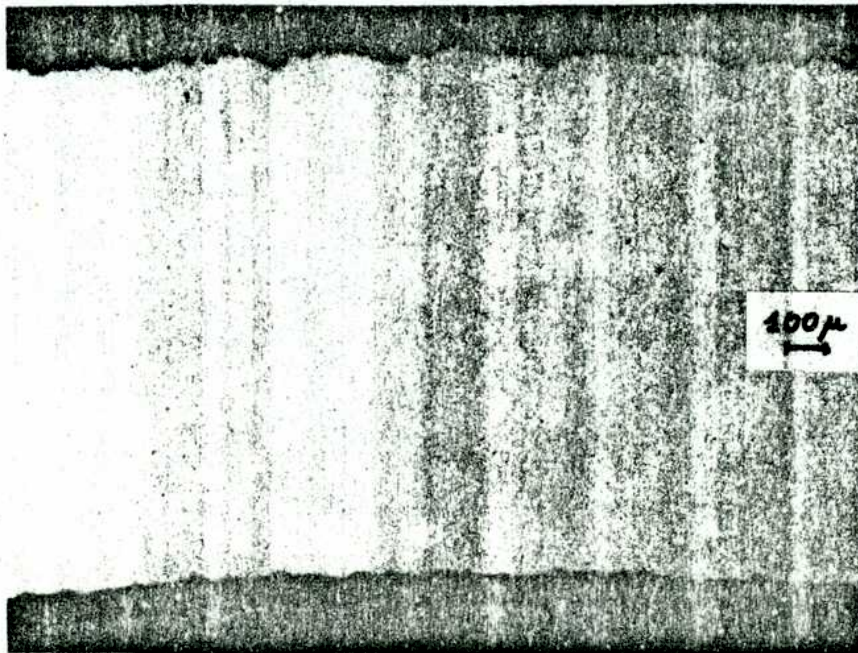


Figura 51



Acero 304 en  $\text{SO}_4\text{H}_2$  1N +  $\text{ClNa}$  0.1N,  $E = -0.100V_H$   
Probeta en "U"

Figura 52



Acero 304 en  $\text{SO}_4\text{H}_2$  5N,  $E = -0.11V_H$ ; Probeta en "U"

TABLA V

Ensayo con probetas en "U", a potencial constante.

<u>Solución</u>	<u>E (V<sub>H</sub>)</u>	<u>Tiempo de Ensayo</u> ( horas )	<u>Penetración del Ataque</u> v <sub>p</sub> (mm/h)	<u>i<sub>b</sub> (A/cm<sup>2</sup>)</u> Calculada a Partir de v <sub>p</sub>
SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> 5N	-0.110	239	1.6 x 10 <sup>-4</sup>	1.3 x 10 <sup>-4</sup>
	-0.090	239	1.5 x 10 <sup>-4</sup>	1.2 x 10 <sup>-4</sup>
	-0.075	236	7.0 x 10 <sup>-4</sup>	5.7 x 10 <sup>-4</sup>
	0.000	360	2.0 x 10 <sup>-4</sup>	1.6 x 10 <sup>-4</sup>
SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> 1N + ClNa 0.1N	-0.140	168	1.0 x 10 <sup>-4</sup> (F)	8.2 x 10 <sup>-5</sup>
	-0.140	382	7.0 x 10 <sup>-4</sup> (F)	5.7 x 10 <sup>-4</sup>
	-0.100	335	9.5 x 10 <sup>-4</sup> (F)	7.7 x 10 <sup>-4</sup>
	-0.100	382	6.5 x 10 <sup>-4</sup> (F)	5.3 x 10 <sup>-4</sup>
SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> 5N + ClNa 0.5N	-0.060	335	5.3 x 10 <sup>-5</sup>	4.3 x 10 <sup>-5</sup>
	-0.130	91	3,1 x 10 <sup>-3</sup> (F)	2.5 x 10 <sup>-3</sup>
	-0.100	45	5,5 x 10 <sup>-3</sup> (F)	4.5 x 10 <sup>-3</sup>
	-0.075	45	7.0 x 10 <sup>-3</sup> (F)	5.7 x 10 <sup>-3</sup>
	-0.050	17,5	1.2 x 10 <sup>-2</sup> (F)	9.8 x 10 <sup>-3</sup>
	0.000	5	1.3 x 10 <sup>-2</sup>	1.0 x 10 <sup>-2</sup>

F: fisuras

servamos que los valores caen sobre las curvas de densidad de corriente para el metal desnudo trazados en base a los ensayos de tracción.

### 3.2.6 Morfología de la superficie de las probetas

Empleando un microscopio electrónico de barrido se estudió la superficie de probetas dobladas en "U", expuestas a las tres soluciones ensayadas. En todos los casos se observó la cara sometida a esfuerzos de tracción.

En la Sección 3.1 se describió la preparación de las muestras. Las superficies fueron examinadas después de ser lavadas con agua destilada y secadas con alcohol etílico. Posteriormente se metalizaba las probetas con oro-paladio y se volvió a observarlas.

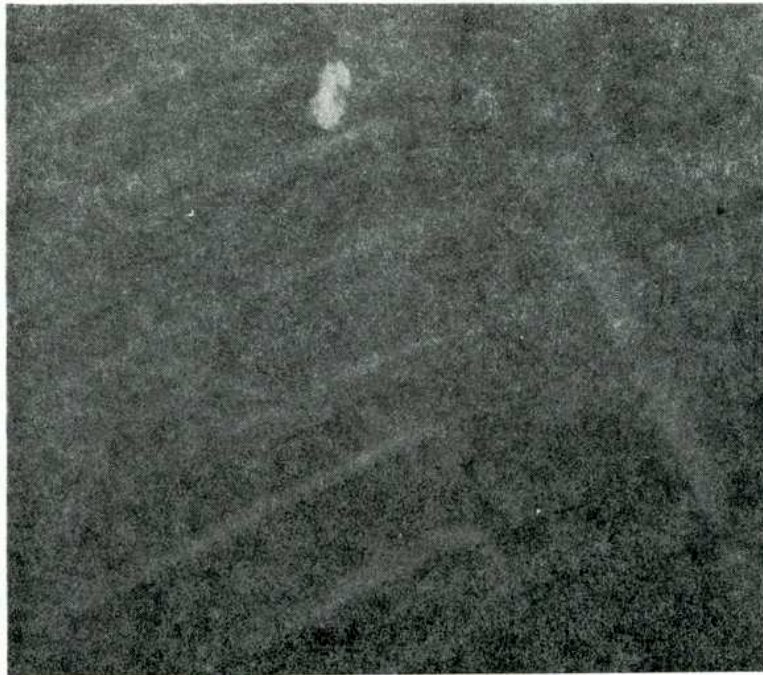
Los ensayos tuvieron como máximo 5 horas de duración para estudiar la iniciación del ataque y evitar la excesiva acumulación de productos de corrosión sobre la superficie que pudieran dificultar la observación.

Las probetas fueron mantenidas a potencial constante y se eligieron valores ligeramente inferiores a los potenciales de equilibrio en las tres soluciones. En la solución de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  5N + ClNa 0,5N se ensayó también un potencial más anódico, para comparar las velocidades de penetración del ataque.

En la Figura 53 se muestra el aspecto de la superficie de una probeta testigo, deformada en aire. Como puede verse el relieve es muy liso, las bandas de deslizamiento y los bordes de grano están poco contrastados.

Las probetas ensayadas en  $\text{SO}_4\text{H}_2$  5N fueron mantenidas a  $-0.11V_H$

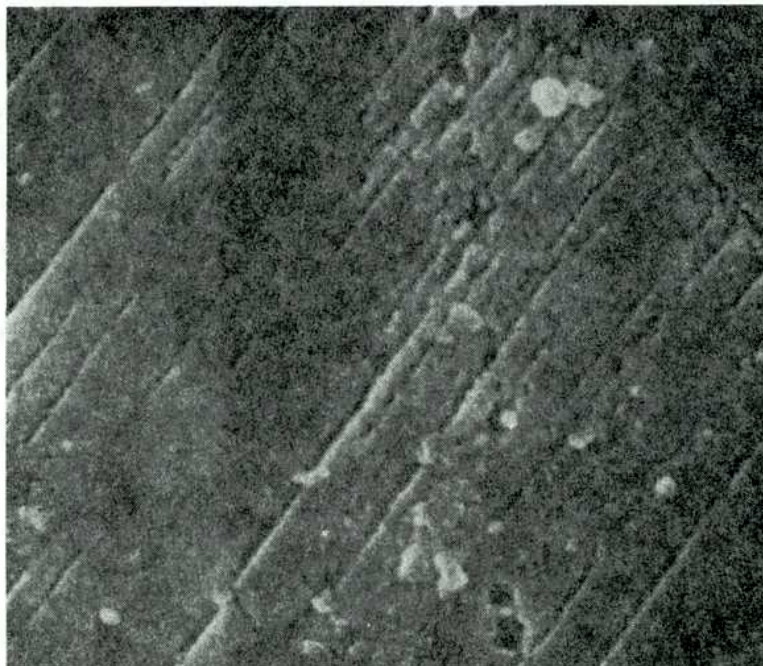
Figura 53



5  $\mu$

Electromicrografía de Acero 304 Traccionado en Aire

Figura 54

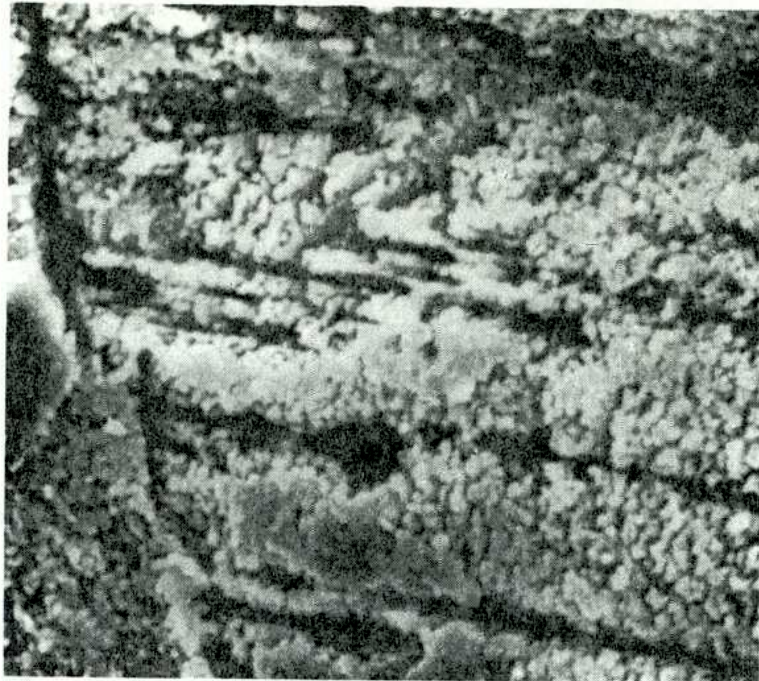


2  $\mu$

Electromicrografía de Acero 304 Traccionado en  
 $\text{SO}_4\text{H}_2$  5N,  $E = -0.11V_H$ ;  $t = 40$  minutos



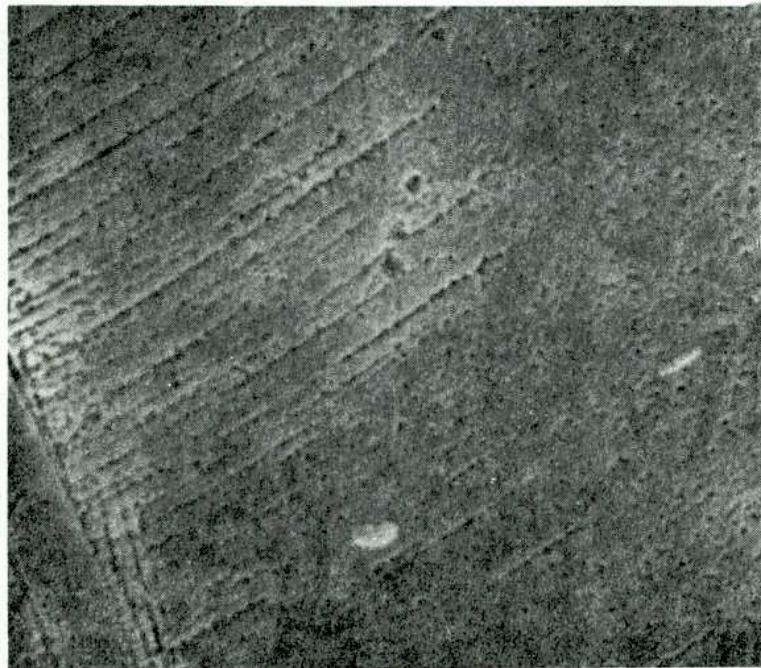
Figura 55



$2\mu$

Electromicrografía de Acero 304 Traccionado en  
 $\text{SO}_4\text{H}_2$  5N,  $E = -0.11V_H$ ;  $t = 4$  horas

Figura 56



$2\mu$

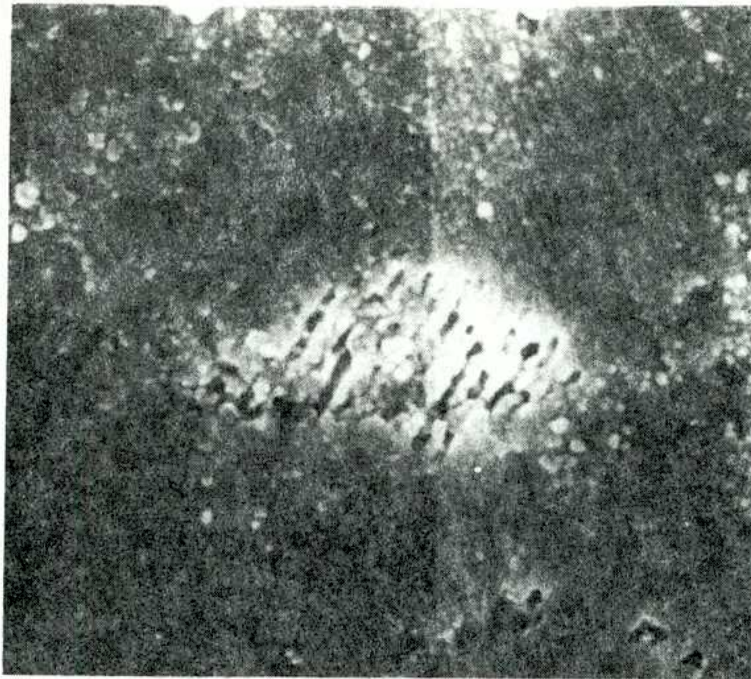
Electromicrografía de Acero 304 Traccionado en  
 $\text{SO}_4\text{H}_2$  1N + ClNa 0,1N,  $E = -0.14V_H$ ;  $t = 50$  minutos

por períodos de 40 minutos, 1.5 horas y 4 horas. Al cabo de 40 minutos se observa pocos productos de corrosión sobre la superficie, el relieve es liso y comienza el ataque en algunos bordes de grano y bandas de deslizamiento, tal como lo muestra la Figura 54. Al aumentar el tiempo de exposición a la solución crece la profundidad del ataque, el cual se extiende fuera de las bandas de deslizamiento a la vez que aumentan los productos de corrosión (Figura 55). Es decir, se produce un ataque generalizado de la superficie, que concuerda con el valor del cociente  $i_b^+/i_s^+$  cercano a 1, obtenido en las mediciones electroquímicas y con los resultados de los ensayos de probetas en "U". En efecto, como se vio en la Sección anterior, una probeta sometida al mismo potencial en esta solución, por un período de 24 horas, no presenta fisuras.

La morfología de la superficie de acero A.I.S.I. 304 expuesto a una solución  $\text{SO}_4\text{H}_2$  1N +  $\text{ClNa}$  0,1N a  $-0.14V_H$  es algo diferente. En períodos cortos de ensayos esta diferencia no es apreciable. La Figura 56 muestra el aspecto de una probeta después de 50 minutos de inmersión; el ataque en las bandas de deslizamiento es poco profundo. Al cabo de 3,5 horas de ensayo aumenta la disolución en las bandas de deslizamiento y en los bordes de grano, pero en algunas zonas el ataque se extiende a la superficie vecina. Esta morfología daría lugar al posterior desarrollo de la fisuración muy ramificada y corrosión intergranular que se observa después de 380 horas de ensayo (ver Figura 51). Se estudió también el aspecto de una probeta estática mantenida por dos horas 45 minutos al mismo valor de potencial. La Figura 57 muestra que en algunas zonas se produce ataque, pero éste es menos localizado que el encontrado en superficies tensionadas. Esta morfología superficial concuerda con las observaciones descritas en la Sección 3.2.5 que revelan ataque en la cara interna de las probetas, sometidas a esfuerzos de compresión, como así también en el material estático.



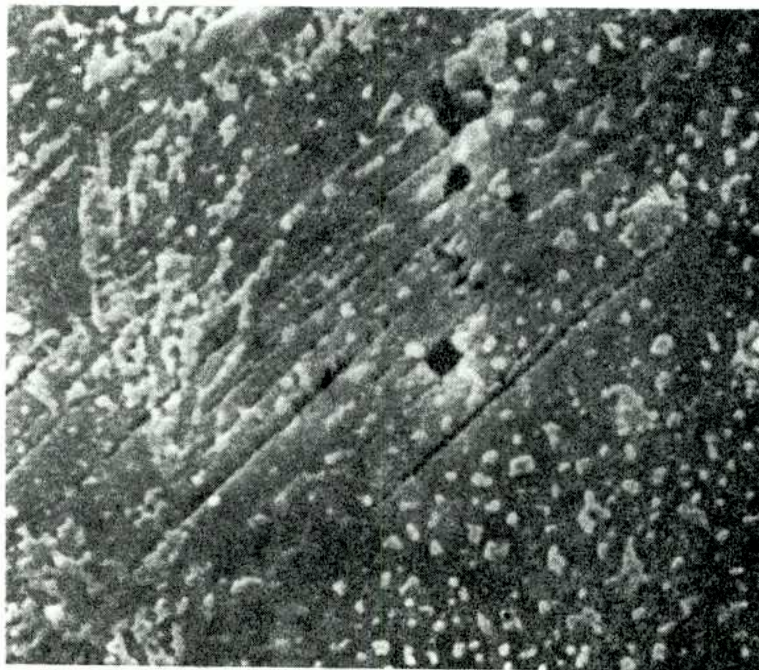
Figura 57



$2\mu$

Electromicrografía de Acero 304 en  $\text{SO}_4\text{H}_2$  1N +  
 $\text{ClNa}$  0.1N,  $E = -0.14V_H$ ;  $t = 2$  horas 45 minutos

Figura 58



$2\mu$

Electromicrografía de Acero 304 Traccionado en  
 $\text{SO}_4\text{H}_2$  5N +  $\text{ClNa}$  0,5N,  $E = -0.13V_H$ ;  $t = 50$  minutos

La superficie del acero inoxidable austenítico ensayado en solución de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  5N + ClNa 0,5N a  $-0.13V_H$  muestra claramente la fisuración en su etapa inicial. En la Figura 58 se observa el aspecto de una probeta al cabo de 50 minutos de inmersión. El ataque en las bandas de deslizamiento es más profundo que el producido en las otras soluciones al cabo de períodos de tiempo similares, tal como era de esperarse por la mayor velocidad de penetración determinada electroquímicamente.

Después de 5 horas de ensayo las fisuras se han profundizado mientras que el resto de la superficie está sólo ligeramente atacada (Figura 59). Esta morfología se debería entonces a que la velocidad de disolución del metal desnudo es mucho mayor que la de la superficie cubierta de óxido, lo cual está expresado por el alto valor del cociente  $i_b^+/i_g^+$ . Esta diferencia de ataque da origen a las fisuras observadas en los ensayos de corrosión bajo tensiones (Figura 49).

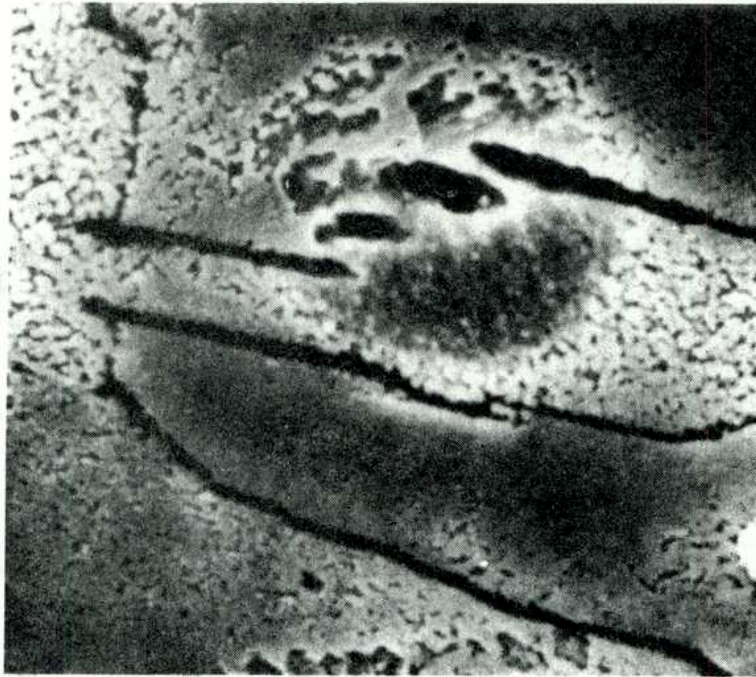
En la Figura 60 se muestra el aspecto de una probeta estática expuesta a la solución a  $-0.13V_H$  durante 4 horas. La superficie está cubierta por una película de productos de corrosión; los bordes de grano no están atacados pero en algunas zonas se observa un ataque cristalográfico similar al picado.

Se estudió también la influencia del potencial aplicado a probetas tensionadas en  $\text{SO}_4\text{H}_2$  5N + ClNa 0,5N. La Figura 61 es una fotografía del acero A.I.S.I. 304 mantenido por 1,5 horas a un potencial de  $-0.075V_H$ . La observación de la superficie muestra un aumento en la magnitud y velocidad del ataque en las bandas de deslizamiento que lleva a la mayor velocidad de fisuración determinada en experimentos anteriores.

Finalmente debe indicarse que se encontró diferencias en la estructura de la superficie de las probetas que fueron metalizadas con oro-paladio, respecto a las que no sufrieron este



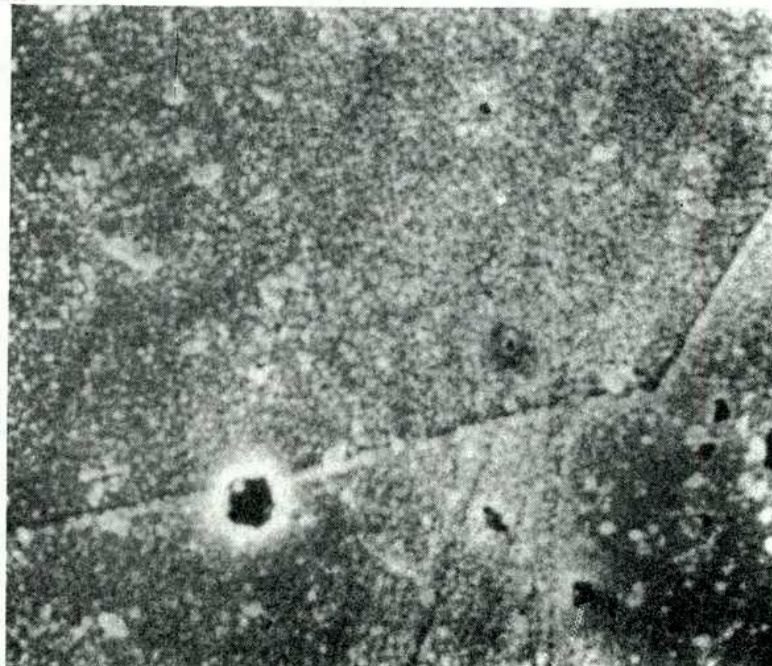
Figura 59



$2\mu$

Electromicrografía de Acero 304 Traccionado en  $\text{SO}_4\text{H}_2$  5N + ClNa 0.5N,  $E = -0.13V_H$ ;  $t = 5$  horas

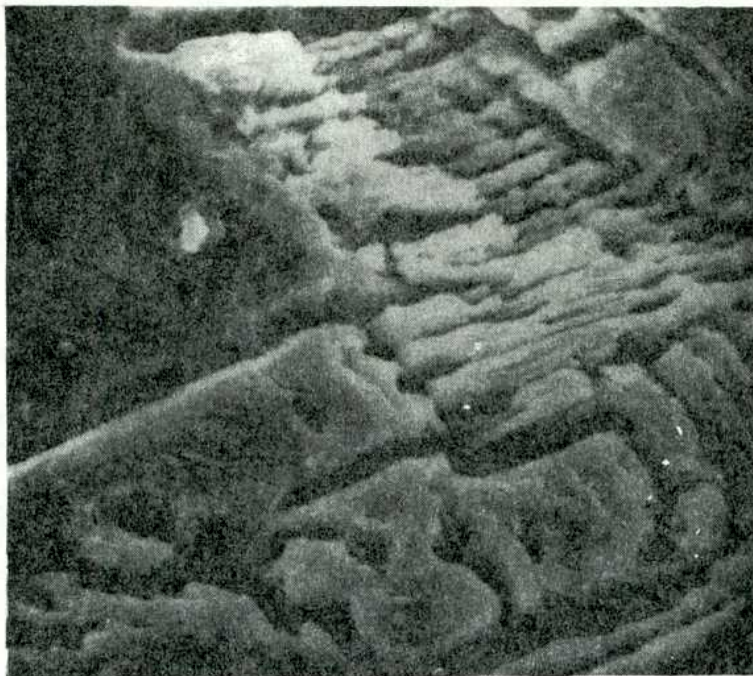
Figura 60



$2\mu$

Electromicrografía de Acero 304 en  $\text{SO}_4\text{H}_2$  5N + ClNa 0.5N,  $E = -0.13V_H$ ;  $t = 4$  horas

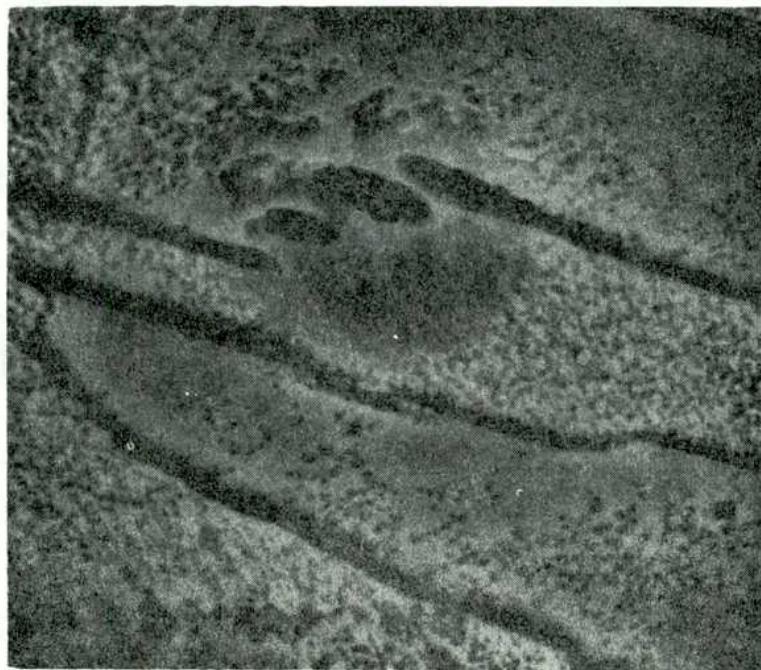
Figura 61



2  $\mu$

Electromicrografía de Acero 304 Traccionado en  $\text{SO}_4\text{H}_2$  5N + ClNa 0.5N;  $E = -0.075V_H$ ;  $t = 1,5$  horas

Figura 62



2  $\mu$

Idem a Figura 59, Superficie sin Metalizar



tratamiento, al ser observadas con aumentos superiores a 5000x. El metalizado se efectuó con el objeto de mejorar el contraste, disminuido por los productos de corrosión acumulados.

En las Figuras 62 y 59 se muestra el aspecto de una misma zona antes y después de ser metalizada. La diferencia en la morfología superficial fue atribuida a los productos de corrosión. En efecto, la imagen de la Figura 62 estaría dada por los electrones emitidos por la superficie metálica situada debajo del óxido, el cual sería entonces invisible en esta fotografía, mientras que en la probeta metalizada se observarían los electrones emitidos por el recubrimiento de oro-paladio y se evidenciarían los productos de corrosión.

### 3.3 Conclusiones

Los resultados obtenidos permiten concluir que en el caso de la corrosión bajo tensiones de aceros inoxidable austeníticos en soluciones ácidas que contienen cloruros, los ensayos de tracción expuestos son un medio eficaz para la rápida evaluación de:

- a) Rango de potencial en que hay susceptibilidad a corrosión bajo tensiones;
- b) Velocidades de penetración de fisuras;
- c) Morfología de la fisuración;
- d) Agresividad relativa de diferentes electrolitos.

Este método ofrece también interesantes posibilidades de ser aplicado a otros sistemas metal-solución.

#### 4. ENSAYOS CON ACERO INOXIDABLE AUSTENITICO 308-L

##### 4.1 Técnica Experimental

El material usado en esta serie de ensayos fue alambre de acero inoxidable 308-L de 1 milímetro de diámetro. Por análisis se determinó que contenía 20.4% Cr y 9,84% Ni.

Después de una limpieza con tetracloruro de carbono las probetas fueron recocidas 20 minutos a 1050°C, bajo atmósfera de argón, enfriadas en aire y pulidas. Se les aplicó un pulido electrolítico de 15 minutos a 25V en una mezcla de butil cellosolve 90% y ácido perclórico 10%, refrigerada en agua y hielo.

En los ensayos de la Sección 4.4.1.2 se utilizó alambre sin recocer, pulido con papel Nº 600 antes del ensayo. Las determinaciones electroquímicas se hicieron con un potencios-tato-galvanostato L.Y.P. y un potencioestado TACUSSEL P.R.T. -20X.

Para la medición de los potenciales se empleó un electrodo de calomel saturado. Los valores fueron convertidos a la escala normal de hidrógeno. En la Figura 29 se muestra la celda utilizada.

Se ensayaron soluciones de ácido sulfúrico y mezclas de cloruro de sodio y ácido sulfúrico, preparadas a partir de agua destilada y reactivos para análisis. Las curvas de polarización anódica y catódica fueron trazadas después de degasar la solución y la celda por 2 horas con nitrógeno 99,99%. Una vez transcurrido ese lapso se introducía la solución en la celda, se medía el potencial de corrosión y a partir de ese valor se variaba el potencial en escalones de 20 ó de 30 mV cada 10 minutos.

Un procedimiento de degasado similar se utilizó en los ensayos de corriente en función del tiempo y de tracción a potencial constante. En los primeros se aplicaba a la probeta el potencial elegido y se registraba la corriente por un período de 2 a 5 horas para determinar el correspondiente valor estacionario.

En los ensayos de tracción se llevaba la probeta a un determinado potencial y simultáneamente comenzaba la tracción. Se utilizaron velocidades de deformación de 0.4, 0.6, 1.25, 3 y 6%/min.

#### 4.2 Resultados

En este trabajo se informan resultados de ensayos preliminares a los realizados con acero A.I.S.I. 304.

Experiencias efectuadas por MURATA y STAEHLE (29) indican que existiría un rango de potenciales superiores al potencial de picado en el cual los aceros inoxidable austeníticos serían susceptibles a corrosión bajo tensiones. Este trabajo fue encaminado entonces a investigar el comportamiento del acero 308-L a valores de potencial en ese rango, pero no se encontró evidencias concluyentes de fisuración.

Por otra parte, otros trabajos (27 y 28) informan sobre corrosión bajo tensiones de aceros inoxidable austeníticos en soluciones ácidas que contienen cloruros a potenciales cercanos al potencial de corrosión y para composiciones en las que no se produce picado. Por esta causa se efectuaron también ensayos a potenciales inferiores al potencial de Flade. Los resultados obtenidos por GALVELE, WEXLER y GARDIAZABAL (31) determinaron que no se completaran estas experiencias y que se efectuaran los ensayos con acero A.I.S.I. 304 informados en la Sección 3.

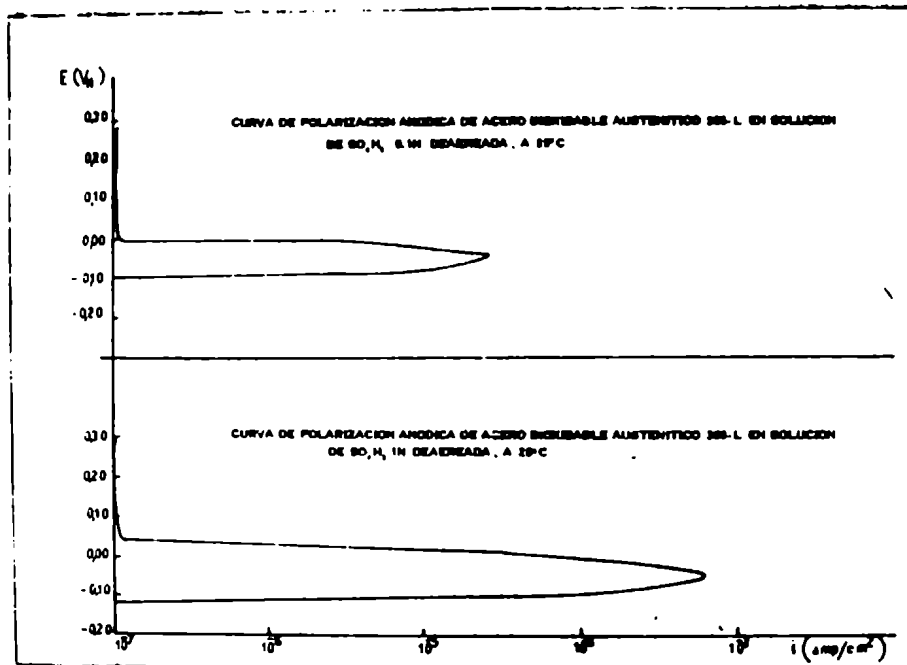
Posteriormente se aplicó el método de ensayos de tracción expuesto en la Sección 3.2.4 al acero 308-L para valores de potencial cercanos al de picado, determinándose un rango de potenciales en los que podría sufrir corrosión bajo tensiones.

#### 4.2.1 Curvas de polarización

Las Figuras 63 a 72 muestran los resultados obtenidos. El potencial de corrosión no varía mucho de una solución a otra dentro de las concentraciones estudiadas. Los valores encontrados están en el rango de  $-0.10$  a  $-0.15V_H$ . Las curvas de polarización anódica presentan una zona activa seguida de una zona de pasividad y para algunas composiciones esta pasividad se rompe por picado. En las soluciones de sulfúrico puro, la zona activa es estrecha; tanto su amplitud como la densidad de corriente máxima aumentan con la concentración del ácido. El agregado de cloruro de sodio lleva el potencial de Flade a valores más anódicos y aumenta la densidad de corriente máxima, tal como se aprecia en las figuras.

Comparando las Figuras 65, 66 y 67 puede verse que para una concentración de  $SO_4H_2$  fija, aumentan el potencial de Flade y la densidad de corriente en la zona activa con el aumento del  $ClNa$  en solución. Un comportamiento similar es producido por el incremento en la normalidad de  $SO_4H_2$  a una dada concentración de  $ClNa$  (Figuras 65 y 69).

Se observa que las soluciones de sulfúrico puras no presentan potencial de picado, así como tampoco aquellas soluciones que contienen cloruro de sodio en las que se cumple la relación  $C_{Cl^-} < (C_{SO_4^{2-}}) \exp^{0.85/1.12}$  concordando con los resultados hallados por LECKIE y UHLIG (54). Para una dada relación de sulfato a cloruro el potencial de picado disminuye al aumentar la concentración de la solución. Este efecto es atribuible al ión cloruro ya que para una dada normalidad de cloruro



Figuras 63 y 64

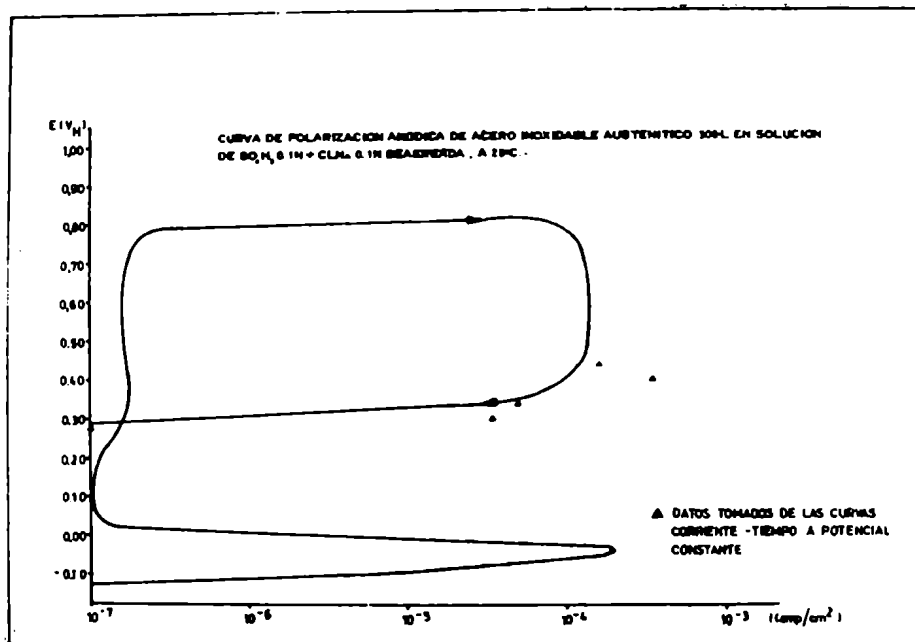
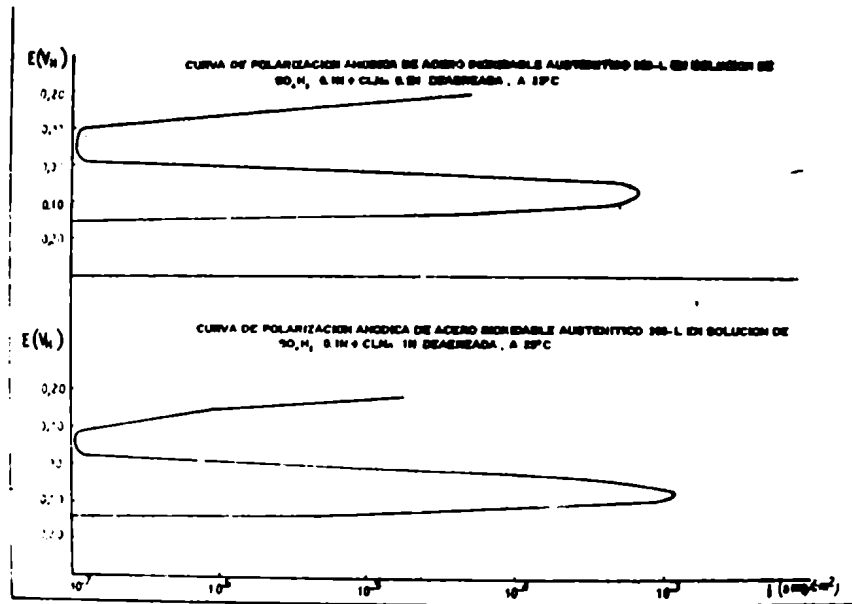


Figura 65



Figuras 66 y 67

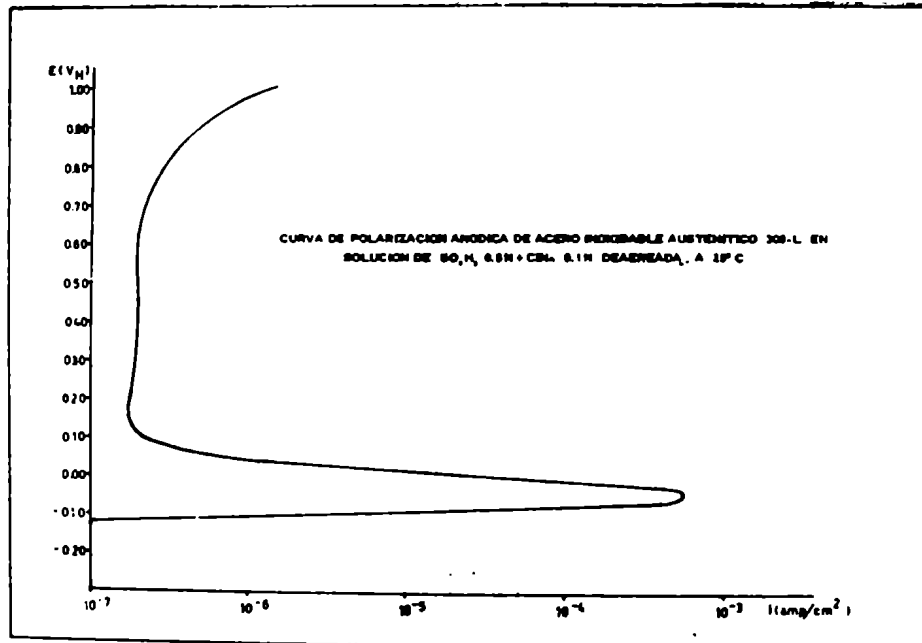


Figura 68



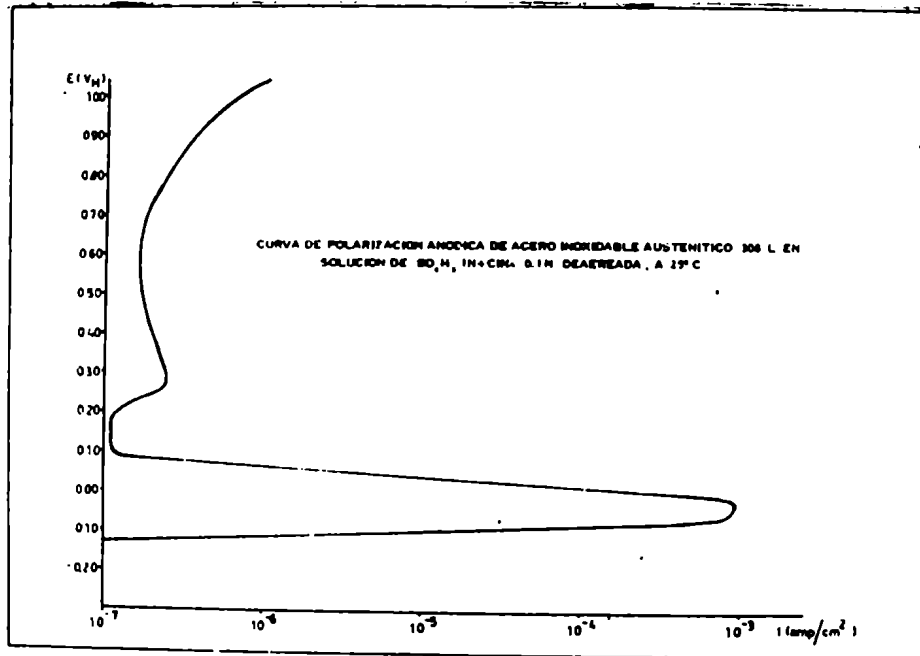
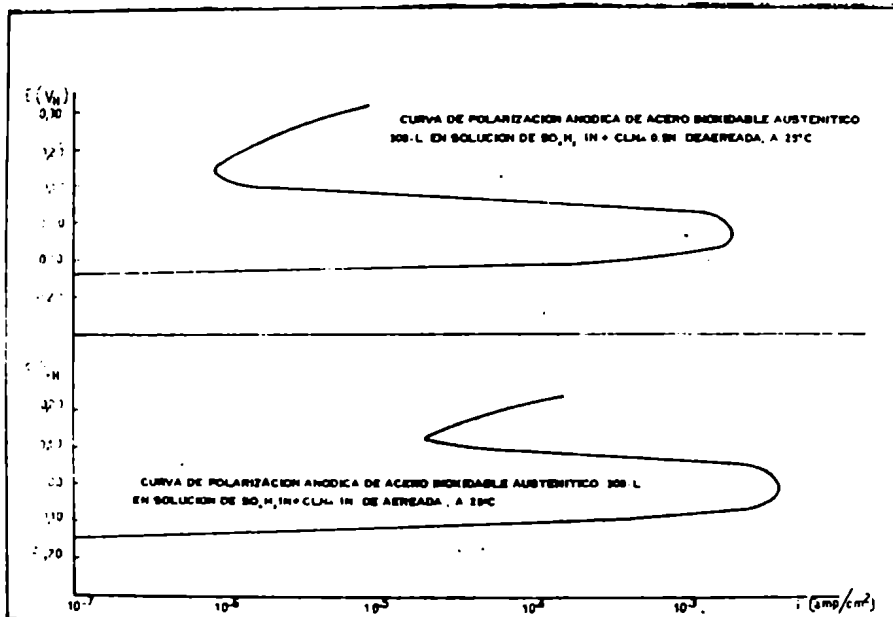


Figura 69



Figuras 70 y 71

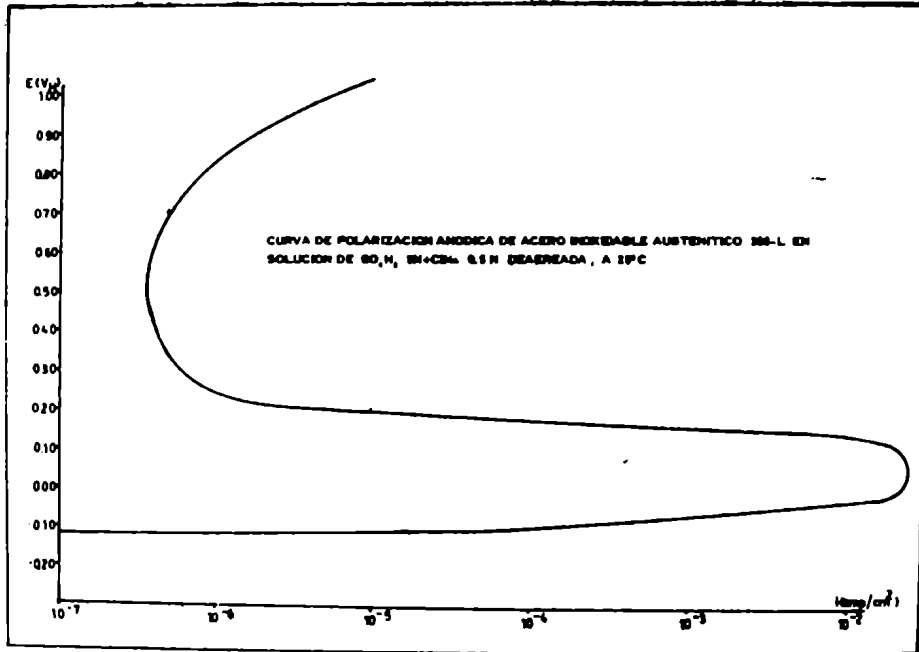


Figura 72

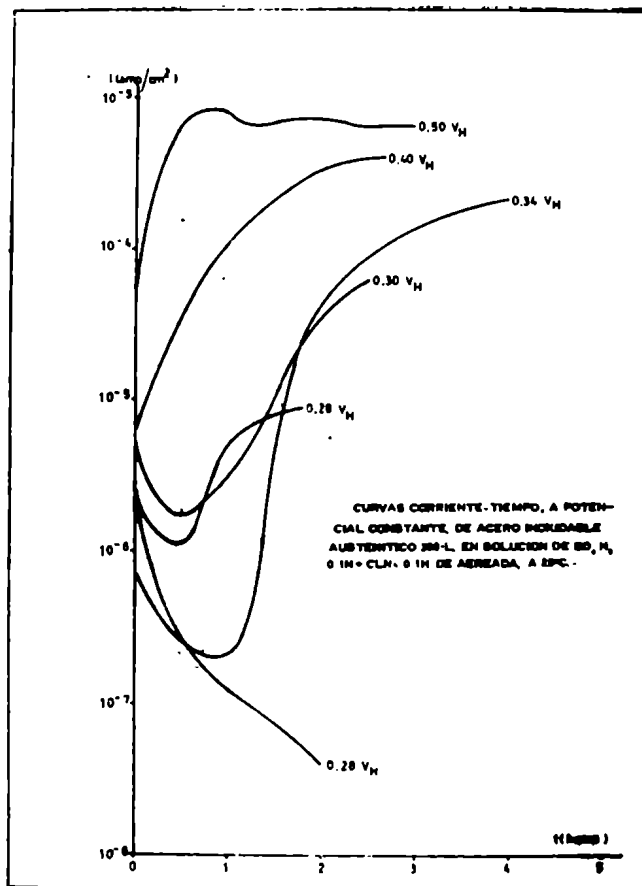


Figura 73

sodio el potencial de picado crece con la concentración de sulfúrico. En efecto, si comparamos las Figuras 66 y 70 vemos que para ClNa 0,5N el potencial de picado aumenta de  $0.12V_H$  para una solución con un contenido de  $SO_4H_2$  0,1N, a  $0.30V_H$  si llevamos el ácido a una concentración 1N.

#### 4.2.2 Curvas de densidad de corriente en función del tiempo

##### 4.2.2.1 Ensayos en $SO_4H_2$ 0.1N + ClNa 0.1N

Se hicieron pruebas con el objeto de determinar el potencial de picado en esta solución. Para ello se siguió el criterio propuesto por LECKIE y UHLIG (54) según el cual el potencial de picado es el potencial más alto que puede aplicarse a una probeta sin que aumente la densidad de corriente, y se trazaron las curvas de densidad de corriente en función del tiempo a potencial constante. En la Figura 73 se observan los resultados obtenidos.

El potencial de picado encontrado es  $+0.28V_H$ , en coincidencia con el valor de  $+0.27V_H$ , hallado por DE CASTRO y GALVELE (56) en ensayos similares con 308-L en la misma solución.

En probetas polarizadas a potenciales inferiores a  $+0.28V_H$  la densidad de corriente se mantiene menor que  $10^{-6}A/cm^2$  al cabo de 2 horas de ensayo, mientras que si se lleva el metal a  $+0.29V_H$  la densidad de corriente alcanza en 1 hora un valor del orden de  $6 \times 10^{-6}A/cm^2$  y sigue creciendo con el tiempo. Por encima de este potencial las densidades de corriente aumentan en más de un orden de magnitud.

#### 4.2.2.2 Ensayos en $\text{SO}_4\text{H}_2$ 5N + ClNa 0.5N

Existen varios trabajos (27), (28) que describen corrosión bajo tensiones de aceros inoxidable austeníticos en este medio. Ya que la curva de polarización correspondiente a esta solución no muestra la existencia de picado se pensó que el acero 308-L podría sufrir corrosión bajo tensiones en el rango de potenciales activos, tal como sucede con el 304 en soluciones de ClH (31).

Se trazaron entonces las curvas corriente-tiempo en la zona cercana al potencial de corrosión (Figura 74).

En ensayos realizados a  $-0.38V_H$ , las densidades de corriente finales son en algunos casos anódicas y en otros catódicas. Por encima de ese potencial se registran corrientes anódicas y a potenciales inferiores son catódicas. Por lo tanto se tomó  $-0.38V_H$  como el valor potencial de corrosión en esa solución.

#### 4.2.3 Ensayos de tracción a potencial constante

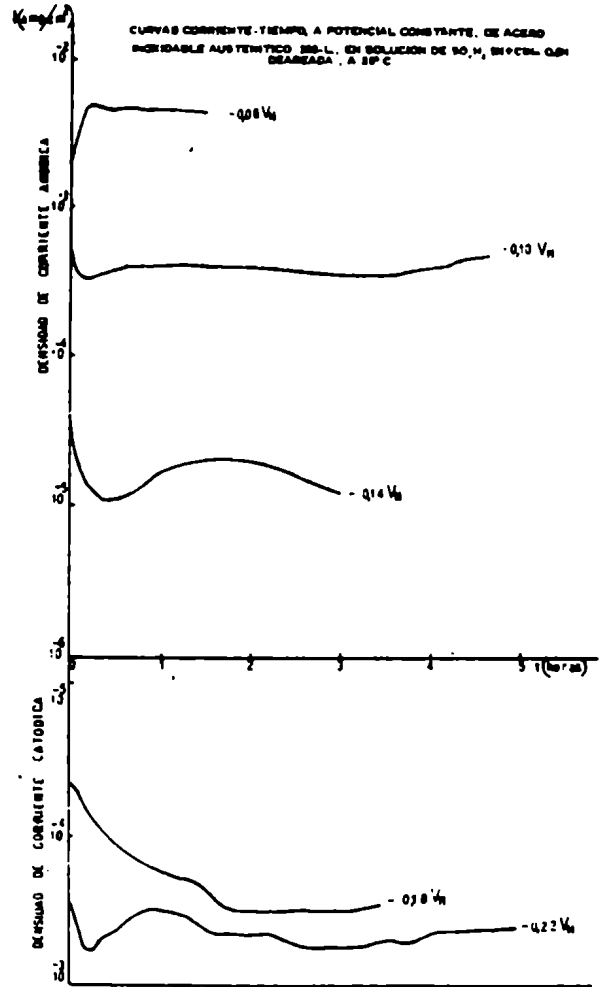
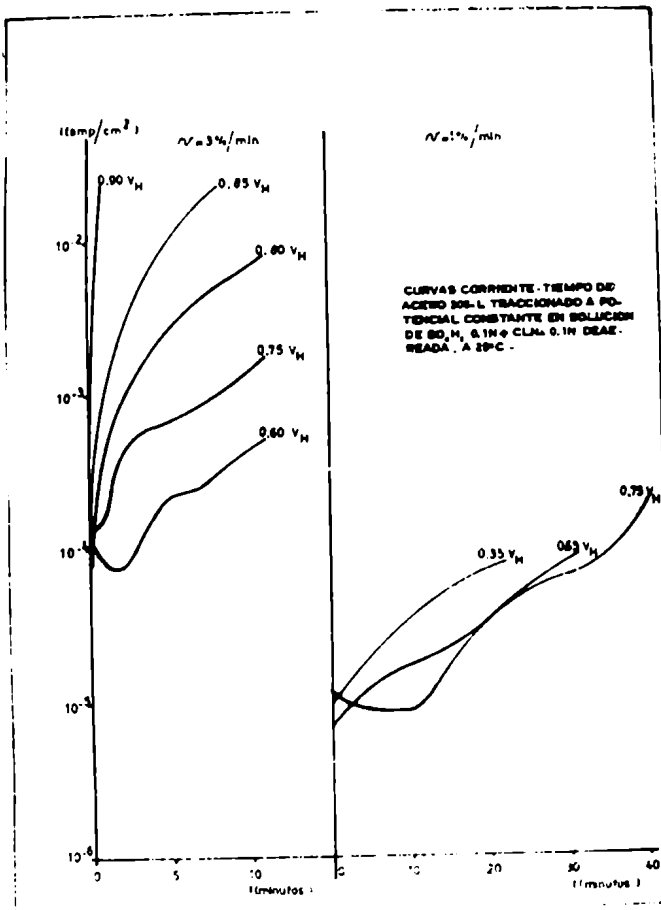
##### 4.2.3.1 Ensayos en el Rango de Picado

###### 4.2.3.1.1 Resultados de probetas recocidas

Las experiencias se efectuaron con la solución de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  0,1N + ClNa 0.1N a velocidades de deformación de 1 y 3%/min., aplicando potenciales superiores al potencial de picado.

Las Figuras 75 y 76 muestran las curvas que representan la variación de densidad de corriente en función del tiempo durante la tracción. Se encontró una mayor dispersión en los resultados al disminuir la

Figura 74



Figuras 75 y 76

locidad de tracción.

Los ensayos efectuados a la velocidad de 3%/min. muestran densidades de corriente crecientes al aumentar el potencial de tracción, resultado similar al hallado por DE CASTRO y GALVELE (56) para potenciales superiores al de picado y velocidades de deformación de 11%/min. y 47%/min. En cambio, las curvas correspondientes a la velocidad de 1%/min. muestran que, para el mismo potencial aplicado, las densidades de corriente son menores a las halladas deformando a 3%/min. y no se observa un aumento en el valor de la densidad de corriente final proporcional al potencial.

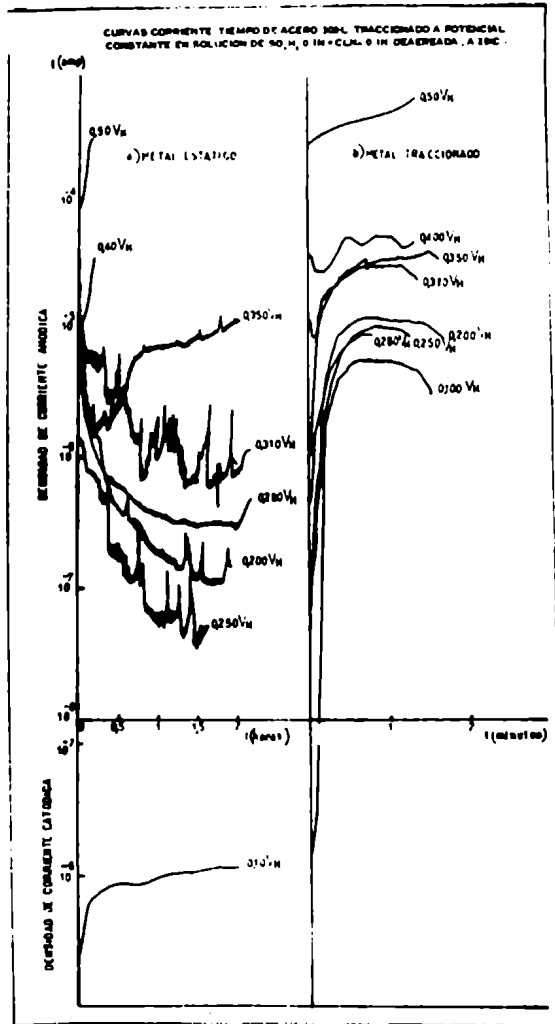
#### 4.2.3.1.2 Resultados de probetas no recocidas

En esta serie de experiencias se midió la variación de la corriente en función del tiempo, a potencial constante, a partir de la inmersión de la probeta. Al cabo de un período de aproximadamente 2 horas, en que el alambre llegaba a un valor de densidad de corriente estable, se lo traccionaba a una velocidad de 15%/min. hasta ruptura.

La Figura 77 representa los resultados obtenidos. Para todos los valores de potencial aplicados se observa un aumento en la densidad de corriente durante la tracción.

En el rango de potenciales correspondiente al estado de pasividad, la densidad de corriente anódica del acero estático disminuye en función del tiempo y el valor final es menor que  $10^{-6}$  amp/cm<sup>2</sup>. Por efecto de la tracción esta corriente aumenta llegando a valores del

Figura 77



REPRESENTACION DE VELOCIDAD DE PENETRACION DE FISURAS Y COEFICIENTE DE DENSIDAD DE CORRIENTE ANODICA META SOBRE METAL DESNUDO Y SOBRE METAL RECUBIERTO, PARA ACERO 308 L EN SOLUCION DE  $SO_4 H_2$  0.1N -  $CL_2$  0.1N. A 25°C

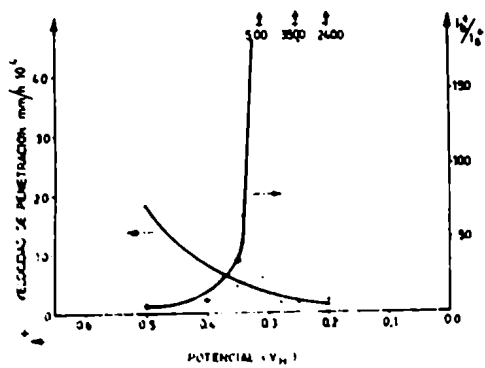


Figura 78

orden de  $10^{-5}$  amp/cm<sup>2</sup>.

Esto se debe a que al traccionar el alambre se rompe el óxido pasivante exponiéndose metal desnudo a la solución, con lo cual aumenta la corriente anódica, hasta tanto se repasive. Como se describió en la Sección 2.2.5 para el caso del aluminio, durante la tracción se llega a un valor de densidad de corriente prácticamente estacionario que depende de la velocidad de tracción y que corresponde al equilibrio entre el proceso de ruptura del óxido y de reformación del mismo.

Aplicando un potencial 30mV superior al de picado se observan grandes oscilaciones en la densidad de corriente, que se mantiene en el rango de  $10^{-6}$  amp/cm<sup>2</sup>, durante el período estático y aumenta en más de un orden de magnitud al traccionar la probeta.

A potenciales más anódicos la densidad de corriente crece con el tiempo por efecto del picado. Aquí también se observa un aumento en la densidad de corriente durante la tracción, pero menor que a potenciales inferiores. Esto es debido a que las reacciones anódicas sobre la superficie metálica desnuda y la cubierta de óxido son del mismo orden de magnitud. La alta densidad de corriente anódica a potenciales superiores a  $0.35V_H$ , determinó asimismo que se redujera el período de mantenimiento de la probeta a potencial constante, previo a la tracción. Este se hizo inferior a 10 minutos para evitar la corrosión por grietas del alambre en contacto con los tapones de goma.

Los resultados obtenidos muestran que la fisuración podría producirse en el rango de 0,28 a  $0.50V_H$ . A potenciales inferiores al de picado la superficie libre



de óxido se repasiva, mientras que a potenciales superiores a  $0.50V_H$ , la velocidad de ataque en las bandas de deslizamiento se hace comparable al de la superficie cubierta de óxido.

Estas conclusiones se corroboran al representar la velocidad de penetración y el cociente de densidades de corriente sobre el metal desnudo y sobre el cubierto de óxido, en función del potencial, siguiendo el procedimiento descrito en la Sección 3.2.4.2. En este caso no se hizo la corrección de  $i_b$  por densidad de corriente catódica ya que se supuso que esta es despreciable frente a la densidad de corriente anódica, a potenciales tan alejados del potencial de corrosión.

Se aplicó entonces las fórmulas XII y XIII para una deformación del 10%, es decir se tomó  $A_b \sim 0.05$  y  $A_s \sim 0.95$ . Los resultados obtenidos están representados en la Figura 78.

La velocidad de penetración del ataque aumenta con el potencial, pero simultáneamente disminuye la relación  $i_b^+/i_s^+$ . A potenciales superiores a  $0.50V_H$  este cociente se hace inferior a 5 y no es dable esperar que se produzcan fisuras.

Por otra parte, aunque el cociente  $i_b^+/i_s^+$  es muy elevado a potenciales inferiores al de picado, la velocidad de penetración se reduce sustancialmente, por lo que se haría imperceptible.

#### 4.2.3.2 Ensayos en el Rango del Potencial de Corrosión

Se estudió el comportamiento del acero 308-L sometido a tracción a potencial constante en las soluciones de

Figura 79

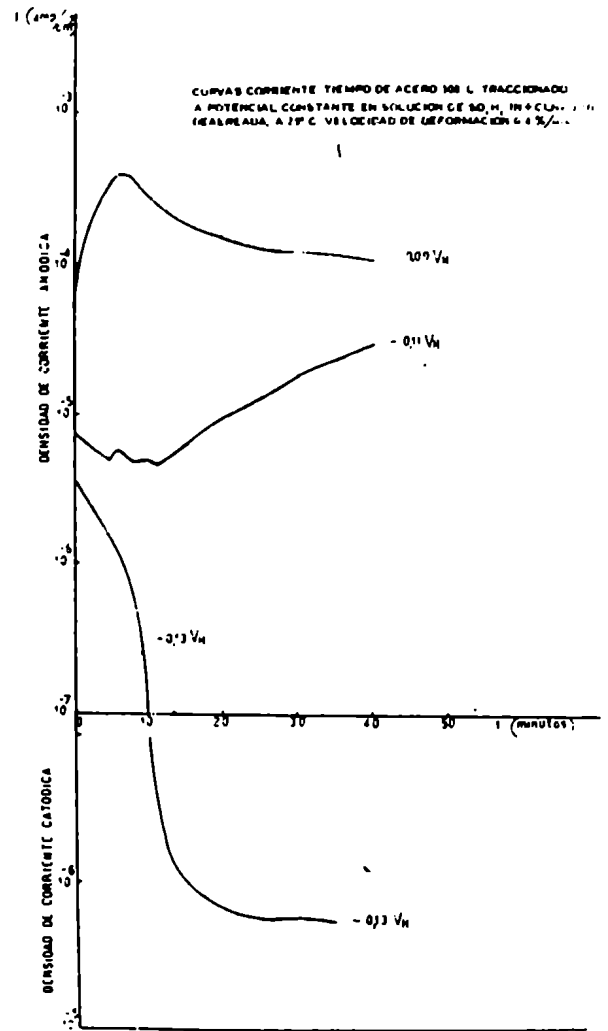
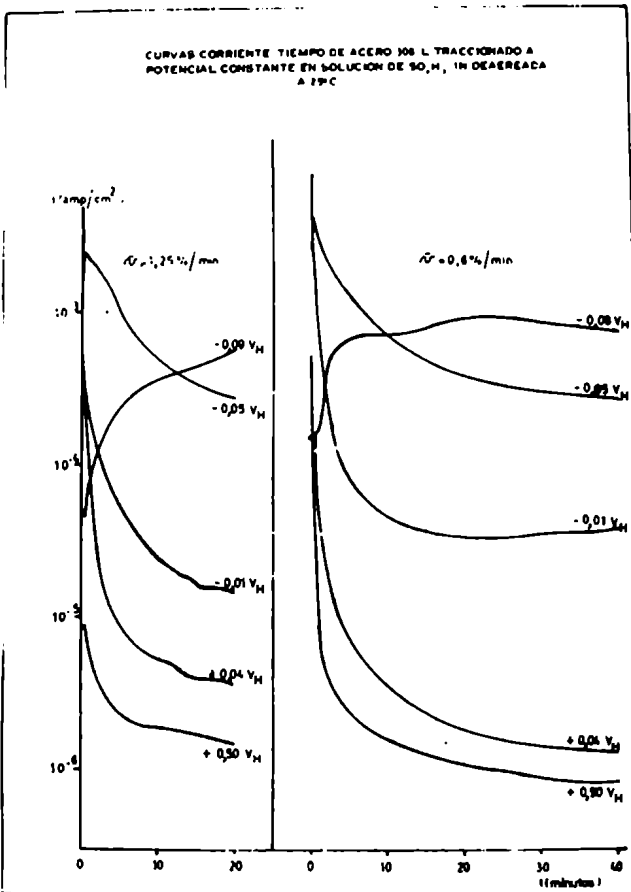


Figura 80

$\text{SO}_4\text{H}_2$  1N,  $\text{SO}_4\text{H}_2$  0.1N + ClNa 0.1N,  $\text{SO}_4\text{H}_2$  1N + ClNa 0.1N y  
 $\text{SO}_4\text{H}_2$  5N + ClNa 0.5N.

Las Figuras 79 a 83 muestran la variación de la densidad de corriente en función del tiempo de tracción.

Se observa que en todas las soluciones existe un rango de potenciales cercano al potencial de corrosión, cuya amplitud depende de la composición de la solución, en el cual la densidad de corriente aumenta durante la tracción. Si el potencial aplicado se acerca al potencial de Flade, la densidad de corriente crece inicialmente al deformar el alambre, llega a un valor máximo y luego disminuye. A potenciales más anódicos la densidad de corriente medida decrece durante todo el período de tracción.

En la solución de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  0,1N + ClNa 0,1N el rango en que se observan corrientes crecientes es muy estrecho, apenas de 20mV (ver Figura 79).

Los alambres de 308-L traccionados en  $\text{SO}_4\text{H}_2$  1N muestran un aumento en la velocidad de disolución con la tracción hasta potenciales superiores en 30mV al de picado (Figura 80). Si se comparan los ensayos a velocidades de deformación de 0.6%/min. y 1.25%/min. se observa que las densidades de corriente finales son más altas para la velocidad más baja, traccionando a potenciales inferiores al de Flade. En cambio si se deforma el metal en la zona de pasividad la densidad de corriente aumenta con la velocidad de deformación.

La Figura 81 muestra los resultados obtenidos en la solución de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  1N + ClNa 0,1N. En este medio el rango de corrientes crecientes con el tiempo de tracción es de 40mV. A diferencia con el caso anterior, en esta solución la densidad de corriente aumenta con la velocidad de deformación.

Figura 81

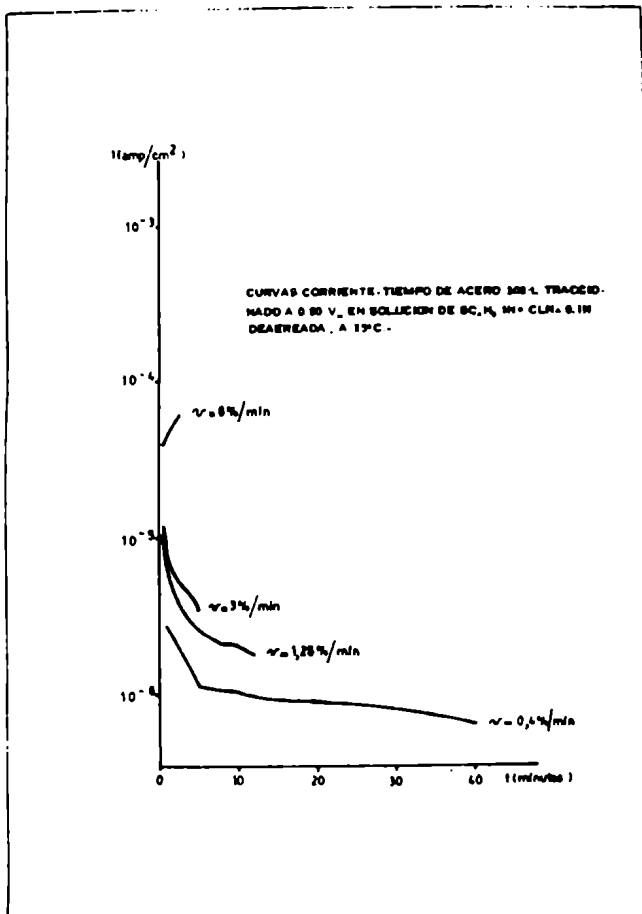
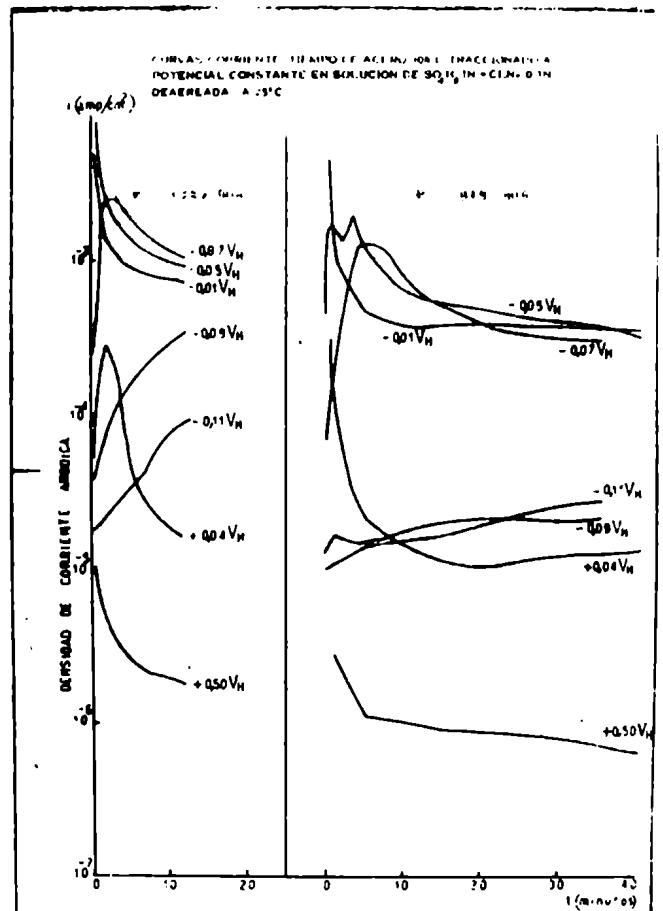
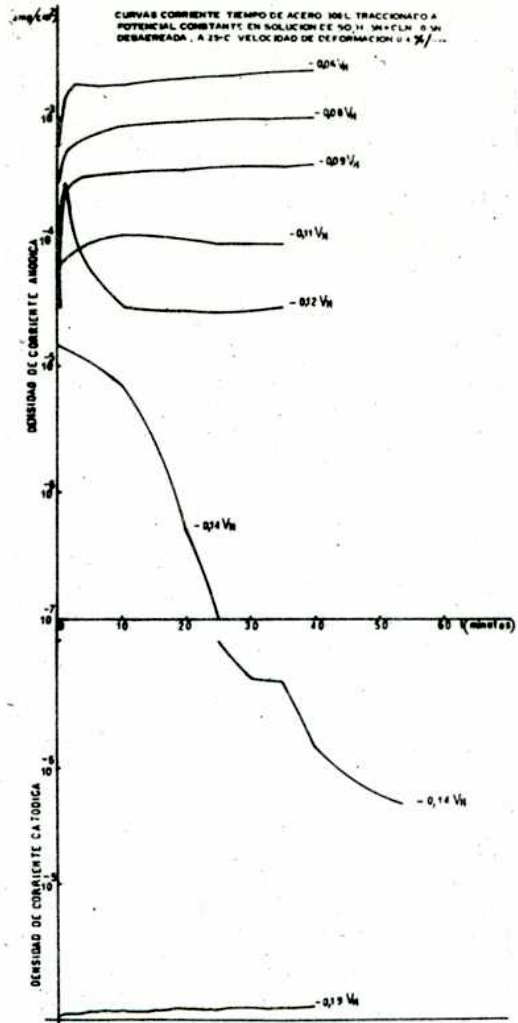


Figura 82

Figura 83



10μ

Figura 84

Acero 308-L Traccionado en Aire

tanto en la zona de potenciales activos como pasivos. Esta dependencia se evidencia también en la Figura 82 donde se representan los resultados obtenidos para diferentes velocidades de tracción a un potencial de  $+0.50V_H$ , para el cual el acero se encuentra pasivo.

Los ensayos efectuados en la solución de  $SO_4H_2$  5N + ClNa 0,5N (Figura 83) muestran que en el acero 308-L la densidad de corriente anódica disminuye al traccionar a valores muy cercanos al potencial de corrosión, mientras que a potenciales más elevados pero inferiores al potencial de Flade, la densidad de corriente sufre un aumento dentro de los 5 primeros minutos de tracción, para luego alcanzar un valor prácticamente constante.

#### 4.2.4 Morfología de la superficie del acero 308-L

##### 4.2.4.1 Ensayos de Tracción a Potencial Constante

Mediante el uso de un microscopio electrónico de barrido se estudió la morfología de la superficie de alambres sometidos a tracción en una solución de  $SO_4H_2$  0,1N + ClNa 0,1N.

Una vez terminados los ensayos de tracción a potencial constante se cortaba el trozo de alambre que había permanecido en contacto con la solución durante el transcurso de prueba y se lo dividía en probetas de 8 a 10 milímetros de longitud para su observación. Se fotografiaron alambres ensayados en el rango de corrosión por picado entre  $0.25$  y  $0.90V_H$ .

En primer lugar se estudió la morfología del acero traccionado en aire para su comparación con el deformado en contacto con la solución. Como se observa en la fotografía

(Figura 84) el relieve superficial tiene poco contraste, las bandas de deslizamiento son muy finas.

Probetas traccionadas a potenciales inferiores al de picado tienen un relieve muy similar (ver fotografía, Figura 85, para  $E = +0.25V_H$ ).

El estudio de la superficie de alambres sometidos a potenciales superiores al de picado muestra que algunas bandas de deslizamiento tienen una estructura más marcada, lo cual indicaría una mayor penetración del ataque, pero esto no es suficiente como para suponer una iniciación de fisuras en esas zonas (Figura 86). Comparando el ataque sufrido por probetas traccionadas a igual potencial pero a distinta velocidad de deformación, se observa que el potencial al cual son visibles picaduras disminuye cuanto más baja sea la velocidad. Este hecho significa que la velocidad de picado es lenta y necesita un mayor tiempo de ensayo para nuclearse.

Se aumentó el tiempo de las pruebas para comprobar si se produce una mayor penetración del ataque. Ensayos efectuados a velocidades de deformación de 0,1 y 0.01%/min. no evidencian tampoco un ataque preferencial de las bandas de deslizamiento.

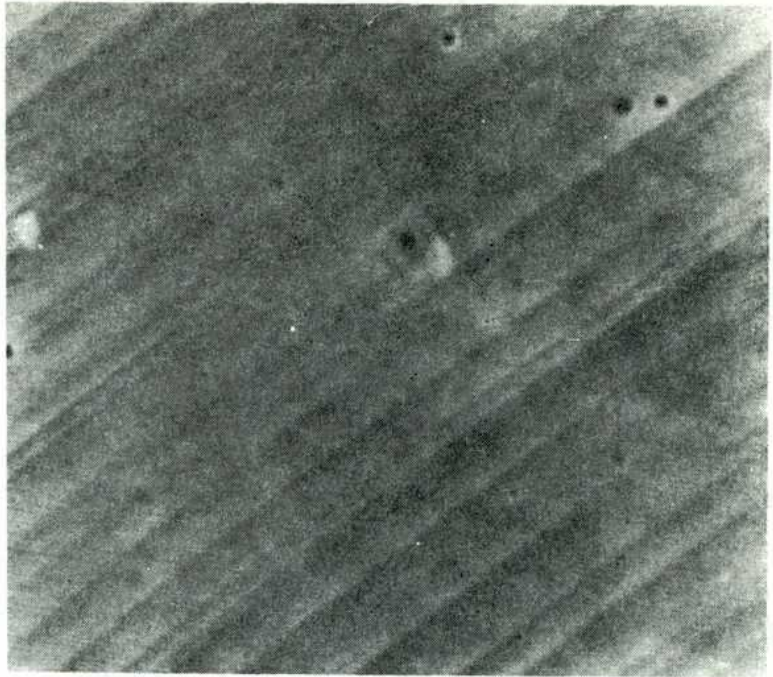
#### 4.2.4.2 Ensayos de Corrosión Bajo Tensiones

En vista de los resultados informados en la Sección 4.2.3. 1.2 se realizaron ensayos con probetas dobladas en "U", mantenidas a potencial constante en solución de  $SO_4H_2$  0.1N + ClNa 0.1N, sin deaerear, para constatar si se producía corrosión bajo tensiones a potenciales superiores al de picado.



Figura 85

Acero 308-L Traccionado en  
 $\text{SO}_4\text{H}_2$  0.1N + ClNa 0.1N a  
 $E = +0.25V_H$



2  $\mu$

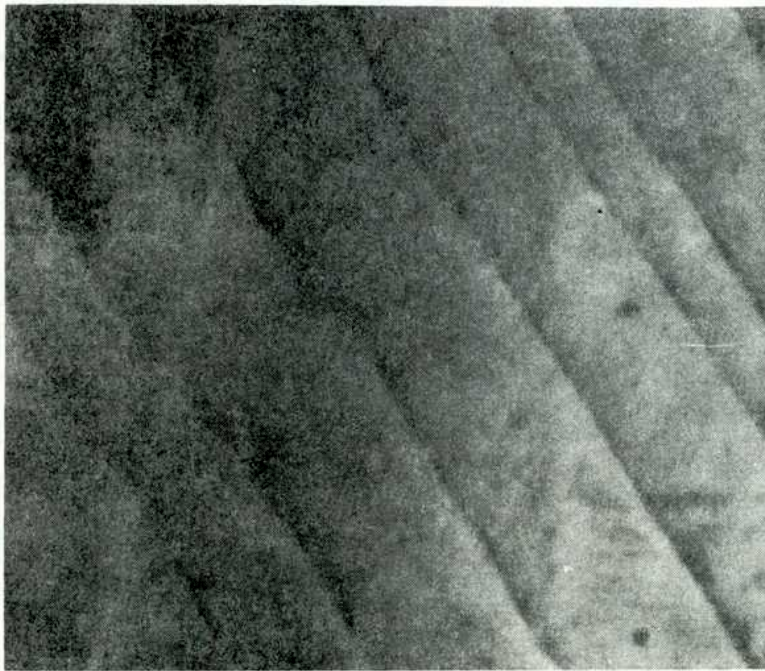


Figura 86

3  $\mu$

Acero 308-L Traccionado en  $\text{SO}_4\text{H}_2$  0.1 + ClNa 0.1N  
a  $E = +0.40V_H$



Se emplearon probetas planas de acero A.I.S.I. 304 recocido, preparadas según se describió en la Sección 3.1. Esto se hizo por no contarse con chapas de acero 308-L y por ser muy similar la composición de ambos aceros inoxidable.

Las probetas fueron mantenidas 286 horas a  $0.25V_H$  y  $0.31V_H$  respectivamente. Al finalizar el ensayo se cortaron trozos de las chapas; éstos fueron incluidos en bakelita y se torneó 1 mm de las piezas para quitar la zona de borde. A continuación se pulió las muestras con papel esmeril y pasta de diamante. Una vez concluido el pulido se atacó las piezas con una solución de 4 gr  $SO_4Cu$ , 20c.c.  $ClH$  y 20c.c.  $H_2O$ , y se volvió a pulirlas con pasta de diamante de 1 micrón hasta hacer desaparecer el ataque. Este procedimiento se repitió seis veces.

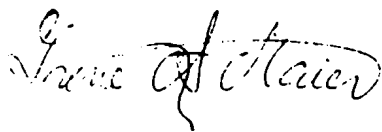
Empleando un microscopio óptico se observó que la probeta ensayada a  $0.31V_H$  presenta lo que aparenta ser comienzos de fisuras de 10 micrones de profundidad. Esto daría una velocidad de penetración del ataque de  $3.5 \times 10^{-5}$  mm/hora muy inferior a la calculada a partir de los ensayos de tracción (ver Figura 78). Se explica entonces que no llegue a verse un ataque profundo en las bandas de deslizamiento de los alambres de 308-L, ya que los ensayos de tracción son de corta duración.

La probeta ensayada a  $0.25V_H$  no presenta evidencia de fisuras, corroborando que a potenciales inferiores al de picado la velocidad de penetración del ataque disminuye considerablemente.

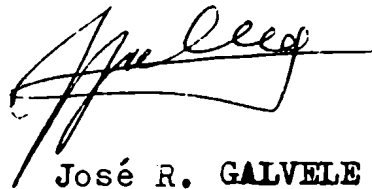
#### 4.3 Conclusiones

El análisis de las experiencias realizadas permite extraer las siguientes conclusiones:

- a) el método de ensayos de tracción expuesto en la Sección 3. es el más eficaz de los empleados para determinar la susceptibilidad a corrosión bajo tensiones de aceros inoxidables austeníticos.
- b) La aplicación de esta técnica al acero 308-L en solución de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  0.1N +  $\text{ClNa}$  0.1N, aunque no da resultados tan concluyentes como los obtenidos con el acero A.I.S.I. 304, permite establecer que existiría un rango de potenciales superiores al potencial de picado, en el cual habría susceptibilidad a corrosión bajo tensiones.
- c) Este rango de potenciales es estrecho y la velocidad de fisuración muy lenta.



Irene A. MAIER RUTENBERG  
Licenciada en Física



José R. GALVELE  
Doctor en Química

B I B L I O G R A F I A

1. R.W. STAEBLE  
Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking  
Ohio, 1967; Proceedings of Conference; NACE; Houston, 1969; p.3
2. F.H. KEATING  
Symposium of Internal Stresses in Metals and Alloys  
Inst. Metals; London, 1948; p. 311
3. Steam: Its Generation and Use  
The Babcock and Wilcox Co.; New York, 1963; p. 21
4. H.L. LOGAN  
The Stress Corrosion of Metals  
John Wiley and Sons, Inc.; New York, 1966
5. M.J. HUMPHRIES y R.N. PARKINS  
Corrosion Sci.; 7, 747 (1967)
6. O.B. ELLIS  
Symposium on Stress Corrosion Cracking of Metals  
ASTM-AIME, 1944; p. 421
7. R.B. MEARS, R.H. BROWN y E.H. DIX  
Referencia 6; p. 323
8. E.N. PUGH, W.G. MONTAGUE y A.R.C. WESTWOOD  
Corrosion Sci.; 6, 345 (1966)
9. M.G. FONTANA y N.D. GREENE  
Corrosion Engineering; Capítulo 3  
McGraw-Hill Book Co.; New York, 1967
10. J.R. GALVELE y S.M. de DEMICHELII  
Corrosion Sci.; 10, 795 (1970)

11. H.L. LOGAN  
J. Research NBS; 48, 99 (1952)
12. W.H. COLNER y H.T. FRANCIS  
J. Electrochem. Soc.; 105, 377 (1958)
13. J.R. GALVELE, S.M. de DEMICHELLI, I.L. MULLER, S.B. de WEXLER y  
I.L. ALANIS  
U.R. Evans International Conference on Localized Corrosion;  
Williamsburg; Virginia (1971)
14. J.R. GALVELE y S.B. de WEXLER  
10<sup>o</sup> Simposio de Alterabilidad de Materiales; La Plata; Noviembre,  
1971
15. H.A. HOLL  
Corrosion; 23, 173 (1967)
16. A.J. JACOBS  
Nature; 211, 403 (1966)
17. I.L. MULLER  
Efecto de los aleantes sobre el potencial de picado de aluminio;  
Tesis; Universidad Nacional de Rosario, 1974
18. A.F. BECK y P.R. SPERRY  
Referencia 1; p. 513
19. A. HONKASALO  
Corrosion; 29, N<sup>o</sup>6, 237 (1973)
20. R.M. LATANISION y R.W. STAEBLE  
Referencia 1; p. 279
21. W.D. ROBERTSON y A.S. TETELMAN  
Strengthening Mechanism in Solids  
J.J. Harwood Ed.; A.S.M., Metals Park (1962)

22. R. BAKISH y W.D. ROBERTSON  
Acta Met.; 3, 513 (1955)
23. P.R. SWANN y J.D. EMBURY  
High Strength Materials  
Zackey Ed.; Wiley and Sons; New York (1965)
24. P.R. SWANN  
Scientific American; 214, 73 (1966)
25. P.R. SWANN  
Corrosion; 19, 102t (1963)
26. H.W. PICKERING y P.R. SWANN  
Corrosion; 19, 373t (1963)
27. F. MAZZA y N.D. GREENE  
Comptes Rendus du 2<sup>eme</sup> Symposium Européen sur les Inhibiteurs de  
Corrosion; Ferrara, 22 - 24 Set., 1965; p. 401
28. J.D. HARSTON y J.C. SCULLY  
Corrosion; 25, 493 (1969)
29. T. MURATA  
Theory and Application of the Straining Electrode  
Tesis; The Ohio State University; E.E.U.U.; 1971
30. G. BIANCHI, F. MAZZA y S. TORCHIO  
Corrosion Sci.; 13, 165 (1973)
31. J.R. GALVELE, S.B. de WEXLER y I. GARDIAZABAL  
Film Rupture Mechanism for Stress Corrosion Cracking of AISI 304  
in HCL Solutions  
ECOMAR; Buenos Aires; 1975
32. C.E. EDELEANU  
J. Inst. Met.; 80, 187 (1951-52)

33. T.P. HOAR y J.G. HINES  
J. Iron and Steel Inst.; 182, 124 (1956)
34. T.P. HOAR y J.M. WEST  
Nature; 181, 835 (1958)
35. T.P. HOAR y J.M. WEST  
Proc. Royal Soc.; 268, 304 (1962)
36. J.C. SCULLY y T.P. HOAR  
2nd International Congress on Metallic Corrosion; New York, 1963;  
p. 184
37. J.R. GALVELE  
Anodic Behaviour of Mild Steel during Yielding  
Tesis; University of Cambridge; Inglaterra (1966)
38. S.B. de WEXLER y J.R. GALVELE  
J. Electrochem. Soc.; 121, N° 10, 1271 (1974)
39. T.J. SMITH y R.W. STAEBLE  
Corrosion; 23, 117 (1967)
40. M.R. LOUTHAN  
Corrosion; 21, 288 (1965)
41. J.R. GALVELE  
La Corrosión Bajo Tensiones en la Tecnología Moderna  
Publicación interna de la CNEA; Buenos Aires; 1969
42. J.R. GALVELE y C.J. SEMINO  
Anais de II Simposio Sul-Americano de Corrosao Metalica; IBP-ABRACO  
Rio de Janeiro; 1971; p. 275
43. G. CRAGNOLINO y J.R. GALVELE  
Primera Reunión Latinoamericana de Electroquímica; Resúmenes de  
Trabajos; La Plata, 14 - 16 de Agosto; 1972; p. 169

44. L. GRAF y G. SPRINGE  
Referencia 1; p. 335
45. M. LEVY y D.W. SEITZ (Jr.)  
Corrosion Sci.; 2, 341 (1969)
46. R.W. STAEBLE, J.J. ROYUELA, T.L. RAREDON, E. SARRATE, C.R. MORIN  
y R.V. FARRAR  
Corrosion; 26, 451 (1970)
47. M. SMIALOWSKI y M. RYCHIK  
Corrosion; 23, 218 (1967)
48. I.S. BRAMMAR y M.A.P. DEWEY  
Specimen Preparation for Electron Metallography  
Oxford; Blackwell Scientific Publications (1966)
49. A.A. POCHETTINO y M. IPOHORSKI  
Determinación de Profundidades y Espesores de Láminas Delgadas  
Mediante Técnicas de Estéreo-microscopía Electrónica  
CNEA; T.E. 12/74; (1972)
50. G. THOMAS y J. NUTTING  
J. of the Inst. of Metals; 35, 1 (1956-57)
51. H. KAESCHE  
Z. Phys. Chem. N.F. 34, 87 (1962)
52. M.J. PRYOR  
Corrosion Sci.; 11, 463 (1971)
53. H.J. ENGELL y N.D. STOLICA  
Z. Physik. Chem. N.F. 20, 113 (1959)
54. H.P. LECKIE y H.H. UHLIG  
J. of the Electrochem. Soc.; 113, N° 12, 1262 (1966)

55. W.A. MUELLER

Corrosion; 18, 73 t (1962)

56. M. DE CASTRO y J.R. GALVELE

Primera Reunión Latinoamericana de Electroquímica; Resúmenes de Trabajos; La Plata, 14 - 16 de Agosto, 1972; p. 163